JULES SÉVERIN

TOUTE LA CHIMIE

MINÉRALE

PAR L'ÉLECTRICITÉ

Rien d'impossible par l'Électricité.

Fabrication de tous les produits, à la portée de tous, par des moyens électriques et nouveaux et leur extraction directe de toutes les mines et de toutes les sources, dont l'analyse et le traitement électrochimique sont donnés pour chacune. Le dernier mot des piles, des accumulateurs, du nickelage, du cuivrage, de l'argenture, de la dorure, du platinage, etc. La plupart des procédés sont encore inconnus, inventés et contrôlés à l'absolu par l'auteur.

AVEC PLUS DE 90 FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS (VIe)

H. DUNOD ET E. PINAT, ÉDITEURS

49, Quai des Grands-Augustins, 49

1908

Les numéros de renvoi se rapportent aux paragraphes

et non aux pages.

Published the 10th March 1908

INDEX DES SAVANTS

CITÉS DANS CET OUVRAGE

ERRATA

Page 173, 5e ligne, lire *tungstène* au lieu de *tangstène*.

Page 217, § 267, 2e alinéa, 2e ligne, lire *alcalis* au lieu de *alcalins*.

Page 245, dernière ligne, mettre : le chlore est *retenu* au lieu de *revenu*.

Page 263, § 318, après le 1er alinéa, ajouter :

Il en est de même des familles, qui existent parmi les corps simples, et de la relation croissante ou décroissante de leurs équivalents ou poids atomiques. C'est une observation qui a été faite depuis longtemps.

Page 304, § 365, 4e alinéa, 4e ligne, lire Froges, près de *Grenoble* et non de *Dijon*.

Page 324, 2e alinéa, 7e ligne, lire *et* au lieu de *il* ; et § 389, 7e ligne, lire *peroxyde* au lieu de *peroxydes*.

Page 328, § 397, 2e alinéa, 6e ligne, lire *préparer* au lieu de *prépaer*.

Page 330, dernière ligne, lire : $\frac{3SO^3}{6}$, au lieu de : $\frac{SO^3}{6}$.

Page 341, 3e ligne, mettre *nitrate de soude* au lieu de *carbonate de soude*.

Page 359, 5e ligne, effacer *mais*.

Page 369, 1e alinéa, 1e ligne, lire *que j'aie*, au lieu de *que j'ai*.

Page 418, § 479, 3e alinéa, 6e ligne, *en* au lieu de *ed*.

Page 461, dans le titre du haut, effacer l's à REMARQUABLE.

Page 470, 2e alinéa, 4e ligne, *cyanoferride de potassium*, au lieu de *cyanoferrure*.

Page 483, 7e ligne, lire *donna* au lieu de *donne*.

Page 508, dans le titre du haut, ajouter un s à GRAND.

Page 518, dans le titre, mettre ÉQUIVALENTS au pluriel.

Page 520, § 544, 4e ligne, au lieu de : *il faut un dégagement de l'hydrogène*, mettre : *il faut un dégagement de 4 d'hydrogène*.

Page 553, § 574, 3e alinéa, 3e ligne, mettre *chlorate* de soude au lieu d'*azotate*.

Page 560, 3e alinéa, 4e ligne, effacer *au coup de fouet*, qui est deux fois dans la même phrase.

Page 609, 7e ligne en comptant du bas de la page : 0g,15, au lieu de 0g,015 *par décimètre carré*.

Page 732, dans le titre du haut : IL FAIT, au lieu de : IL FAUT. § 735, même page, 2e ligne, enlever la 2e virgule.

Page 772, 4e ligne, mettre : 1g au lieu de 1g,5.

Page 775, 4e alinéa, lire : Quand le plomb est isolé *à* la cathode et non *de* la cathode.

INTRODUCTION

1. Soins avec lesquels fut fait ce travail. — Il fut commencé en 1892 et depuis a absorbé rigoureusement tous mes loisirs. J'avais, à ce moment, comme il arrive toujours, constaté par hasard quelques actions secondaires ignorées jusque-là, et que personne n'avait signalées encore. Alléché par ces premiers résultats, qui me firent écrire εὕρηκα dans mes notes, j'entrevis tout un champ de découvertes, dont je vérifiai les principales, et bientôt je m'écriai : *Rien d'impossible par l'électricité !*

Toutes les substances fusibles ou solubles furent électrolysées, d'abord simples, puis mélangées, pour étudier les réactions des unes sur les autres, ce qu'on appelle *actions secondaires*, avec analyse et contrôle d'analyse du produit définitif. Ce résultat acquis, au bout de cinq ans, je ne doutai pas que tout pût être obtenu par l'électricité.

Je repris alors ce travail, dans des conditions parfaites d'installation, pour le vérifier, au point de vue : 1° de tout produire ; 2° de noter toutes les péripéties d'une fabrication par l'électricité, la nature des anodes et cathodes qui convenaient, le tant pour cent de rendement pratique, la manière de faire les montages, ne m'arrêtant que quand j'avais pu obtenir le produit pur, définitif et pouvant être montré. Je me suis procuré tous les livres autorisés, j'étais à l'affût de toutes les découvertes ; j'ai tout contrôlé, suivi, pour donner une étude complète de cet important sujet. Je n'ai pas négligé la question des revêtements métalliques irréprochables, où les praticiens pourront puiser abondamment, et celles des analyses, où l'on trouvera des données absolument nouvelles, ouvrant de vastes horizons pour cette science à peine sortie des limbes. Cette seconde étude fut finie en 1906.

C'est elle que je viens de refondre en entier. Certaines découvertes, faites en cours d'étude, influençaient les solutions du début ; des contrôles s'imposaient sur des points insuffisamment acquis ; il fallait y introduire la relation des inventions nouvelles faites pendant cette période d'essais, pour lui donner une actualisation parfaite, avant de livrer ce travail à la science et au public.

Pour ce qui est des ouvrages déjà achevés, comme *Le four électrique* de *Moissan*, je me contente de les signaler. Il en est de même du *Formulaire de l'électricien* d'*Hospitalier*. J'ai revu avec grand soin les formules de dorure, argenture, platinage, nickelage, etc., de *Roseleur*, et donné des formules parfaites. M. *Riban* ne m'en voudra pas, je l'espère, si, aux systèmes d'analyses préconisés ou souvent relatés par lui, j'en ai ajouté d'autres, critiqué quelques-uns : lui-même ne fait-il pas des réserves? Dans le chapitre : *Historique sommaire des applications de l'électrolyse à l'analyse chimique*, après avoir signalé, depuis les beaux travaux de Faraday, ceux de Gibbs, de Luckow, de Lecoq de Boisbaudran, de Riche et de Classen, il avoue que beaucoup d'incertitude plane encore sur les méthodes à employer. La porte du Temple s'est-elle fermée depuis, les échafaudages sont-ils enlevés, et est-il interdit de travailler à son achèvement ? Je l'avouerai même : mon plan d'ensemble complet diffère de leurs études souvent plus restreintes, m'obligeant à l'emploi de matériaux différents. Y a-t-il un architecte en titre du Temple de la Science ?

2. L'avenir de l'électricité est encore immense. — A l'époque où j'ai conçu le plan de ce travail, il restait peu de perfectionnements à atteindre, sous le rapport de l'éclairage. Les lampes à arc et les becs à incandescence avaient dit à peu près leur dernier mot. Depuis, ils se sont répandus, presque sans modification, dans la plupart de nos villes et quelques-uns de nos villages. L'invention de la lampe Nernst et de celle à vapeur de mercure, celle plus récente des nouveaux becs à zirconium et rhodium ou à osmium, au tantale enfin, qui en forment les filaments, plus réfractaires et conséquemment plus éclairants que celui de charbon dans le vide, en sont à peu près les seules nouveautés.

La construction des dynamos, depuis l'invention de l'anneau de Gramme, s'est répandue partout et a adopté à peu près toutes les formes. Il n'est jusqu'aux turbines hydrauliques, pour utiliser les chutes d'eau de nos montagnes : *la houille blanche*, qui descend des glaciers, ou les cours de nos rivières : *la houille verte*, qui circule entre des bancs de verdure, et bientôt, je l'espère : *la houille bleue*, c'est-à-dire le flux et le reflux de la mer, qui, rendant 75 ou 80 0/0 des forces théoriques fournies par la nature, n'aient atteint à peu près l'idéal de la perfection.

Les villes, qui n'ont que le charbon pour actionner les moteurs, ont dû se limiter à l'éclairage et à la traction des tramways électriques. Mais, là où le mouvement est fourni sans frais par la nature, le chauffage, déjà utilisé dans nos laboratoires, et la fabrication électrique des produits se sont également répandus. Cette dernière existe en Suisse, en Savoie, en Allemagne, en Écosse, en Amérique, où une grande partie de la chute du Niagara y est déjà consacrée. Des forces considérables en sont même

transportées à distance et actionnent les fabriques de Buffalo, à 35 kilomètres de sa chute monumentale, et, depuis quelque temps, jusqu'à 150 kilomètres, avec une tension de 60.000 volts, par la *Westinghouse Electric and Manufacturing Company de Pittsburg* (*États-Unis*).

Il ne restait, pour le chercheur, que la fabrication des produits, dont un *Congrès électrolytique*, tenu à Genève récemment, disait : *Il n'y a que cinq ou six produits sur lesquels tout le monde s'est jeté*, et dont nos cours de physique donnaient autrefois quelques exemples embryonnaires. J'en offre plus de deux cents. Les indications sont suffisantes pour les produire industriellement.

Aux études d'électrolyse simple, j'ai ajouté celle des *actions secondaires*. On en connaissait quelques-unes, car le mot existait ; mais, lorsque j'en réunis jusqu'à trois simultanément, pour retirer le bioxyde de mercure de son minerai, le *cinabre* ou sulfure de mercure : lorsque j'extrais l'acide sulfurique pur de la *blende* ou sulfure de zinc ; l'acide sulfureux, décomposable aux deux pôles, du bisulfate de soude anhydre, sans décomposition, pensez-vous que j'aie poussé cette science presque à son dernier degré ?

Et c'est quand j'ai connu tous les faits d'électrolyse directe et secondaire que j'ai commencé l'étude de toutes les fabrications, de toutes les analyses. Lorsque les produits étaient trop réfractaires pour opérer à froid ou aux chaleurs des lampes ordinaires, lampes-chalumeaux ou à jet d'oxygène, j'ai abordé le four électrique. Je donne le moyen de purifier une masse de produits : le zinc, le mercure, le platine, le nickel, etc. Il y a des analyses qualitatives qui sont faites en quelques secondes, comme pour une pièce fausse de 5 francs, donnant immédiatement la teinte rouge du cuivre et les aigrettes de l'étain, qui paraissent aussitôt après, sans qu'il y ait d'autre métal indiqué. La quantité dissoute est à peine d'un milligramme.

Près de quarante études sur les corps simples et leurs composés divers ont été ainsi poussées à fond avec des indications de plus sur les corps rares. En outre, l'étude de toutes les piles, des accumulateurs présents et à venir et de toutes les questions intéressantes : conductibilité des sels, des vases, résistance des alliages du nickel au point de vue de leur effet sur le courant, tout y est examiné, sauf les questions absolument élémentaires qu'on trouve dans tous les livres.

Mon but est de dire des choses nouvelles et, pour ce qui est trop connu, je renverrai aux ouvrages spéciaux, dont je donnerai un résumé succinct, sauf le cas où un perfectionnement est à faire connaître aux électriciens. Il y a un choix judicieux à faire pourtant : le trop connu n'est pas toujours le plus vrai.

Ainsi la séparation de l'acide sulfurique et de la soude, dans un tube

en U, et qu'on démontre dans les Cours de physique, peut bien influencer la teinture de tournesol par l'acide, isolé au pôle positif, le sirop de violettes par la soude, isolée au pôle négatif. Mais il y a une première erreur en ce que l'acide sulfurique se sépare très imparfaitement de la soude, l'acide devenu libre se recombinant avec cet alcali dans ces faibles courants et annulant la décomposition du sel; il y a en outre le choix de l'appareil le plus résistant, par la longueur et le peu d'épaisseur de la colonne liquide, qui fait que cet instrument demanderait deux jours pour une vérification faite en une demi-heure dans mon laboratoire, par le tube en V, et les électrodes plongeant jusqu'au fond.

Il en est de même des bains de nickelage français, ceux dont le nickel s'écaille et ne tient pas.

Je pourrais en citer d'autres exemples nombreux qui m'ont amené depuis à ne rien affirmer sans un contrôle absolu. On ne trouvera rien dans ce livre qui n'ait été ainsi vérifié.

JULES SÉVERIN.

PARTIE PRÉLIMINAIRE

CHAPITRE I

VOLTS. — OHMS. — AMPÈRES. — AMPÈREMÈTRES VOLTMÈTRES. — OHM-ÉTALON ET RHÉOSTATS. — WATTMÈTRES OU COMPTEURS. — COURANTS ABSORBÉS PAR LES RHÉOSTATS

3. Unité de force électromotrice : le volt. — Sans dire comme le poète latin :

« Loin de moi le public profane et sans ardeurs!
« Ecoutez mes accents; des Muses je suis prêtre :
« Je chante aux jeunes gens de ces vers enchanteurs,
« Des mystères que nul encor n'a fait connaître »,

on me permettra bien cependant de ne pas établir ici la théorie de la pile, qui est dans tous les livres de physique. Je laisserai même de côté les travaux du *Congrès d'électricité* tenu à Paris en 1881, et qui, par comparaison avec la pesanteur, a établi le système centimètre-gramme-seconde, d'où sont venues toutes les unités de mesure, et que nous traduirons pour les praticiens : kilogrammètre par seconde, dont 75 font un cheval-vapeur.

Nous ne retiendrons même de la loi de Joule, appliquée aux décompositions électrochimiques, que ce fait, c'est qu'en partant de l'hydrogène = 1 et des calories indiquées dans la thermochimie pour les équivalents électrochimiques des autres corps simples entrant en combinaison, sauf à diminuer de moitié pour la plupart de ceux qui ont eu leur équivalent doublé dans l'établissement des formules atomiques, nous n'avons qu'à multiplier le nombre de leurs calories par 0,0434 ou, ce qui revient au même, à les diviser par 23,04, pour exprimer en volts l'affinité de leurs éléments.

Exemples. — Les calories de l'oxyde de zinc hydraté sont de 41c,8 pour

ceux qui ont conservé les anciens équivalents, et de 83c,6 (le dernier chiffre donné est 83c,5) pour ceux qui ont adopté les formules atomiques modernes; mais ces derniers ont ainsi changé la relation vis-à-vis de l'hydrogène = 1, et devront diviser par 2 en électrochimie. Qu'ils me permettent donc de puiser pour le moment dans l'*Annuaire des Longitudes* de 1896, où Marcellin Berthelot n'avait pas encore dû capituler devant les atomistes modernes, et où nous trouverons tous chiffres immédiatement applicables pour l'instant.

Donc l'oxyde de zinc hydraté développe 41c,8 et, pour s'unir à l'acide sulfurique, 11c,7; total 53c,5. Celles de l'oxyde de cuivre hydraté sont de 18c,9 et, pour s'unir à l'acide sulfurique, de 9c,2; total 28c,1. Donc la pile de Daniell, produisant du sulfate de zinc en détruisant du sulfate de cuivre, développera la différence :

$$53^c,5 - 28^c,1 = 25^c,4.$$

En multipliant par 0,0434 ou en divisant par 23,04, ce qui revient au même, on obtient 1v,1, chiffre indiqué par *Ribau* pour la force électromotrice d'un élément de la pile de Daniell, mais pouvant varier un peu avec la concentration des liquides. On indique ordinairement 1v,07, mais avec le sulfate de zinc à demi saturé.

L'acide azotique dissous et séparé en ses éléments donne 14c,3, et, pour former du bioxyde d'azote, perd à nouveau 21c,6. Total 35c,9; mais il fournit 3 équivalents d'oxygène, et ne perd conséquemment que le tiers = 11c,9, puisqu'il était trivalent avant l'invention du mot lui-même. Si nous les décomptons des calories du sulfate de zinc dissous : 53c,5 — 11c,9, nous obtenons 41c,6, qui, divisées par 23,04, nous donnent 1v,8, force électromotrice d'une pile de Bunsen.

L'acide chromique dissous, pour se transformer en sesquioxyde de chrome, perd 7c,2, mais fournit 3 équivalents d'oxygène. Il ne faut donc compter que le tiers, soit 2c,4. Si nous les décomptons des calories du sulfate de zinc dissous, 53c,5, il reste 51c,1, qui, divisées par 23,04, donnent 2v,2, force électromotrice d'une pile au bichromate; mais nous verrons plus loin que la suppression de résistance intérieure peut la faire tomber plus bas.

Inversement, la décomposition d'un bain de sulfate de zinc exige 53c,5 ou 2v,32. Le courant d'aucune de ces piles ne passera. Mais, si je monte 3 éléments Daniell en tension, j'aurai :

$$1^v,1 \times 3 = 3^v,3 - 2^v,32 = 0^v,98 \text{ qui travaillera};$$

si j'en monte 2 de Bunsen, j'aurai :

$$1^v,8 \times 2 = 3^v,6 - 2^v,32 = 1^v,28 \text{ utile},$$

et, si j'en monte 2 au bichromate, j'aurai :

$$2^v,2 \times 2 = 4^v,4 - 2^v,32 = 2^v,08 \text{ restants pour l'actionner.}$$

Faisons intervenir une action secondaire. Prenons un bain de sulfate de soude dissous. A la vérité, je sépare du sodium de l'oxygène et de l'acide sulfurique. Il me faudrait plus de 4 volts, mais le sodium dans l'eau reforme de la soude. Berthelot a posé les principes : il ne faut s'occuper que des produits définitifs. En réalité, il n'y a que l'eau décomposée : $34^v,5$, et la soude séparée de l'acide sulfurique : $15^v,85$. Total $50^v,35$, qui, divisées par 23.04, donnent $2^v,18$. Une pile au bichromate garderait donc une force de :

$$2^v,2 - 2^v,18 = 0^v,02,$$

et 2 éléments en tension :

$$4^v,4 - 2^v,18 = 2^v,22.$$

En résumé, la force électromotrice d'une pile ou d'une dynamo, c'est sa pression. On la mesure en volts, comme une chute d'eau en mètres. Une chute de 5 mètres ne peut pas couler dans un bassin qui aurait la même hauteur, n'a plus que moitié force si l'eau du bassin s'élève à $2^m,50$, et a la plénitude de sa force si l'eau du bassin est au niveau inférieur de sa chute. Il en est de même des piles.

4. Unité de résistance : l'ohm. — Nous sommes en ce moment dans la position où serait une Compagnie du gaz qui aurait, dans le gazomètre, du gaz sous pression. Elle peut constater la pression par des appareils de mesure ; mais, pour l'utiliser, il faut une canalisation et un robinet. La canalisation électrique, ce sont les fils métalliques. Un ohm égale environ 49 mètres de fil de cuivre d'un millimètre de diamètre, ou 100 mètres de fil de fer de 4 millimètres de diamètre. Le *Congrès d'électricité de Chicago* en a fixé l'étalon exact à $106^{cm},3$ de mercure pur d'une section d'un millimètre carré. On trouvera dans le *Formulaire de l'électricien*, publié tous les ans par *Hospitalier*, le voltage de toutes les piles, la résistance de tous les conducteurs, et en général tous les renseignements utiles à ce sujet. Le dernier paru est de 1904.

La résistance est en raison directe de la longueur et inverse de la section des fils. Ainsi un fil du double de longueur ne laisse passer que moitié débit, en supposant la résistance du reste du circuit nulle ou négligeable, et un fil d'un diamètre double en laisse passer 2×2 ou 4 fois autant.

La conductibilité est la réciproque de la résistance. Ainsi une résistance

10 fois plus grande indique $\frac{1}{10}$ de conductibilité. Elle est rarement employée, mais sert quelquefois pour le calcul des courants dérivés. Mettons 3 résistances superposées et conduisant ensemble. L'une laisse passer 0,1 du courant, l'autre 0,2, l'autre 0,3, ou $\frac{1}{10}, \frac{1}{5}, \frac{1}{3,33}$; la réciproque est $\frac{10}{1} + \frac{5}{1} + \frac{3,33}{1}$, dont le total est 18,33. La résistance des 3 fils superposés est :

$$\frac{1}{18,33} = 0^{\omega},054.$$

Il y a plusieurs moyens de mesurer une résistance, et entre autres la substitution. Ainsi, on engage successivement un fil de cuivre, dont on connaît la résistance, et un de maillechort, dont on peut diminuer ou prolonger la longueur, sur une pile constante. Lorsque le galvanomètre revient au même point, les deux fils ont la même résistance.

5. Unité de débit : l'ampère. — Lorsqu'une force électromotrice d'un volt se décharge avec 1 ohm de résistance, on a 1 ampère qui passe ; de 2 ohms, on a un demi-ampère ; d'un demi-ohm, on a 2 ampères.

Supposons par exemple cinq accumulateurs, dont la résistance intérieure est négligeable, chargés de 10 volts, et engageons par deux bons conducteurs une bobine sur laquelle sont enroulés 196 mètres de fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre, isolés par de la soie ou du coton, formant 4 ohms de résistance : il passera $\frac{10}{4} = 2$ ampères et demi.

Mais, en pratique, et surtout avec les piles, il n'en est pas de même. Il faut tenir compte des résistances de tout le circuit.

Voilà, par exemple, une pile formée de deux éléments Daniell, montée en tension, soit :

$$1^{v},1 \times 2 = 2^{v},2 ;$$

sa résistance intérieure est $1^{\omega},83 \times 2 = 3,66$. Elle fournit aux bornes $0^{\omega},6$. Je lui fais actionner un bain de sulfate de cuivre d'une résistance de 3 ohms, où le cuivre fond à l'anode et se dépose à la cathode, par conséquent n'opposant pas de force électromotrice de polarisation, au moyen de deux fils de cuivre de $0^{\omega},04$. La résistance totale sera de :

$$3,66 + 3 + 0,04 = 6^{\omega},70, \qquad \frac{2^{v},2}{6^{\omega},70} = 0^{a},328.$$

Si maintenant je remplace l'anode de cuivre par une de platine, qui

ne fond pas dans le bain, j'aurai une force électromotrice de polarisation qui travaillera à l'inverse du courant. Les volts utiles ne seront plus que

$$2^v,2 - 1^v,22 = 0^v,98 \quad \text{et} \quad \frac{0^v,98}{6^\omega,7} = 0^a,146.$$

On a touché du doigt l'inconvénient des piles, qui ne donnent que des courants très réduits. Prenons maintenant quatre piles au bichromate, comme celles qui seront décrites au chapitre suivant, donnant chacune $2^v,2$ et ayant comme résistance intérieure $0^\omega,8$ à la température moyenne de mon laboratoire $= 2^a,75$ aux bornes. Faisons-leur actionner un bain d'azotate de soude, formant une force électromotrice de polarisation de $2^v,09$. Les volts qui travailleront ne seront plus que :

$$2^v,2 \times 4 = 8^v,8 - 2^v,09 = 6^v,71.$$

Supposons au bain une résistance de 4 ohms, qui deviendront 10, si je mets un vase poreux, et une résistance de conducteurs en cuivre de $0^\omega,1$.

La somme des résistances sera :

$$0^\omega,8 \times 4 = 3^\omega,2; \quad 3^\omega,2 + 10 + 0,1 = 13^\omega,3.$$

Il passera :

$$\frac{6^v,71}{13^\omega,3} = 0^a,504.$$

Le travail de l'électricité exige un 4e facteur, celui du temps employé. Si je dois déposer 40 grammes d'argent sur des couverts, et que j'en dépose 4 grammes par heure, il me faudra 10 heures de travail. Le *Congrès d'électricité* de 1881 a pris comme unité le *coulomb*, qui représente la force de 1 ampère travaillant pendant 1 seconde. C'est une unité beaucoup trop petite pour les travaux que nous allons faire. Nous prendrons de préférence l'**ampère-heure.**

6. Appareils de mesure : 1° l'ampèremètre. — Dans le principe, je me suis servi des ampèremètres de Desruelles et Chauvin. C'était à une époque où on se méfiait des aimants; on les construisait en fer doux. Le courant passait par de gros fils isolés autour d'un cylindre à l'intérieur duquel étaient deux lames de fer doux, dont l'une fixe et l'autre mobile autour de l'axe du cylindre. Le courant les aimantait dans le même sens, et conséquemment elles se repoussaient. Sur l'axe du cylindre était une aiguille mobile, retenue par un spiral, et

cédant plus ou moins selon le courant, pour en indiquer les ampères sur un cadran gradué (*fig.* 1). Ces appareils, suffisants dans le commerce, quand j'ai voulu faire des dosages et prendre des mesures exactes, n'étaient pas toujours comparables à eux-mêmes. Le fer doux le plus pur conserve toujours un peu de magnétisme rémanent, qui force les indications après le passage d'un courant, et les diminue étant pris au repos. Ils ne sont pas assez précis pour les travaux scientifiques.

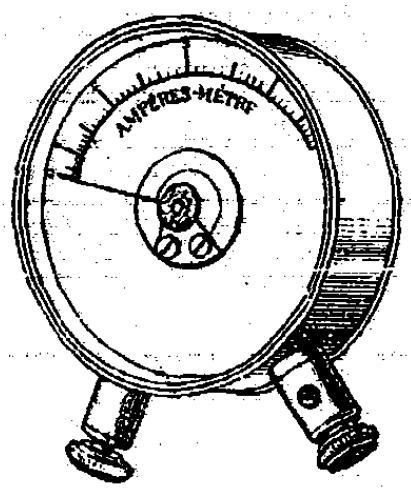


FIGURE 1.

Je me suis adressé alors à la maison Bréguet, qui construit des ampèremètres et des voltmètres, par le principe du galvanomètre de Deprez et d'Arsonval, de forme verticale ou horizontale, et munis d'une aiguille indicatrice (*fig.* 2). J'ai trois de ces appareils : d'abord un ampèremètre, allant de 0 à 8 ampères et divisé en vingtièmes, qui, en hydrogène dégagé, avec correction de la température, de l'humidité, de la pression barométrique du jour et de la dépression causée par la hauteur du liquide dans les éprouvettes, est toujours retombé rigoureusement. L'autre est un voltmètre, allant de 0 à 100, gradué en unités, et qui, dans les mêmes circonstances de résistance, donne toujours les mêmes indications, pour le courant qui doit passer dans l'ampèremètre. Le troisième est un voltmètre de haute précision, allant de 0 à 10 et divisé en dixièmes, horizontal, avec un miroir derrière l'aiguille, et que je lis au moyen d'une loupe, en faisant concorder l'aiguille avec son image, pour prendre l'indication du voltage aux bornes. Les mesures de résistance des liquides, que je donne au CH. DE L'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL, ont été prises avec ces appareils.

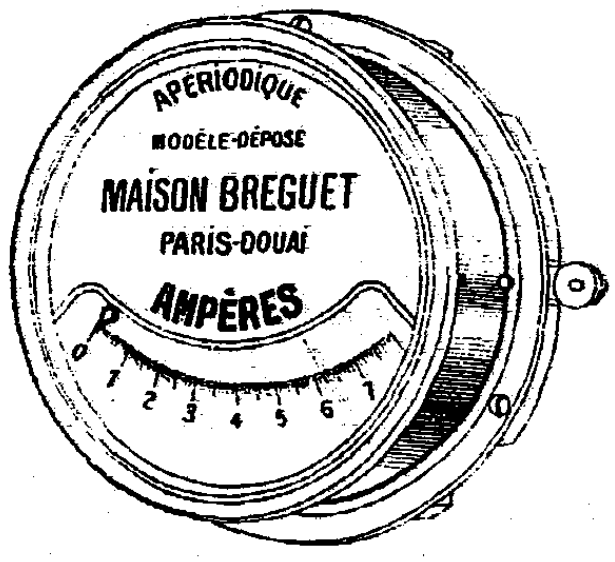


FIGURE 2.

Enfin, *M. Riban*, dans son *Traité d'Analyse chimique quantitative par électrolyse*, dit que les appareils qui fonctionnent par le courant et l'attraction terrestre sont toujours comparables à eux-mêmes, quel que soit le degré d'aimantation. J'en ai profité pour graduer un petit galvanoscope par l'hydrogène dégagé dans mon voltamètre ; ayant les points de repère, j'ai trouvé les autres, en faisant un graphique par abscisses et ordonnées ; mais, lorsque j'ai dû prendre des mesures de précision, je

l'ai remplacé par une grande boussole des sinus de la même maison, fonctionnant par le même principe que le galvanomètre des sinus, que j'ai graduée également en hydrogène dégagé, retombant avec les sinus, et me donnant exactement les milliémes et les centièmes d'ampère.

Un ampère-heure dégage, avec de légères variantes selon les auteurs : 0gr,03738 d'hydrogène ou 416 centimètres cubes par heure, 1gr,181 de cuivre, 4gr,025 d'argent et 1gr,10 de nickel.

$$\frac{1}{0,03738} = 26,7522 \text{ ampères-heures.}$$

c'est-à-dire un équivalent électrochimique de tous les corps. Je conseillerai plus loin un ampèremètre gradué en équivalents électrochimiques, et pouvant d'un seul coup, sans aucun calcul, indiquer la quantité déposée d'un métal quelconque.

7. Appareils de mesure : 2° le voltmètre. — Le voltmètre ne diffère de l'ampèremètre qu'en un seul point. Les lames ou fils très conducteurs y sont remplacés par un fil long et mince, formant une grande résistance et enroulé un grand nombre de fois. Si le courant qui le traverse n'est plus que d'un millième et qu'il soit enroulé mille fois, l'aimantation qu'il produit sera la même pour faire varier l'aiguille. Celui de 100 volts, dont j'ai parlé plus haut, a une résistance intérieure de 18.040 ohms. Je suppose une différence de potentiel de 100 volts qui le sollicite, j'obtiendrai un courant de :

$$\frac{100^v}{18.040^\omega} = 0^a,005543 ;$$

il est évident que, si j'ajoute 10 ohms sur le parcours, il y aura bien peu de différence :

$$\frac{100^v}{18.040^\omega + 10^\omega} = 0^a,005540.$$

L'erreur est de $\frac{3}{5543}$ et n'est pas appréciable dans les limites de graduation de l'appareil.

Il n'en est pas moins vrai qu'il n'y a pas de voltmètre parfait, et que, si j'avais ajouté 180 ohms, cette résistance étant un centième de celle de l'appareil, j'aurais eu une erreur d'un centième, donc d'un degré en moins, puisque l'appareil a cent divisions : pour 90 ohms, un demi-degré ; pour 45, un quart de degré. J'en ai fait la correction dans les mesures indiquées, notamment pour des liquides conduisant très peu et dont je mesurais les résistances.

Tous les voltmètres portent l'indication de leur résistance à cet effet.

8. Appareils de mesure : 3° l'ohm-étalon. — Rhéostats. — Dès le début, je pesais 1 mètre de fil de cuivre et j'appréciais, d'après les tables du *Formulaire de l'électricien* d'*Hospitalier*, la résistance par mètre, la longueur pour faire 1 ohm, 2 ohms, que je faisais courir sur des isolants dans mon laboratoire. Le maillechort n'ayant pas toujours une composition homogène, je mesurais, par la méthode de substitution avec les premiers, la longueur d'un ohm ou de 2 ohms; les fils de platine d'un dixième de millimètre donnant 1 ohm pour 7 centimètres de longueur, je m'en servais pour les grandes résistances, à l'usage des piles seulement, car les dynamos les auraient fondus.

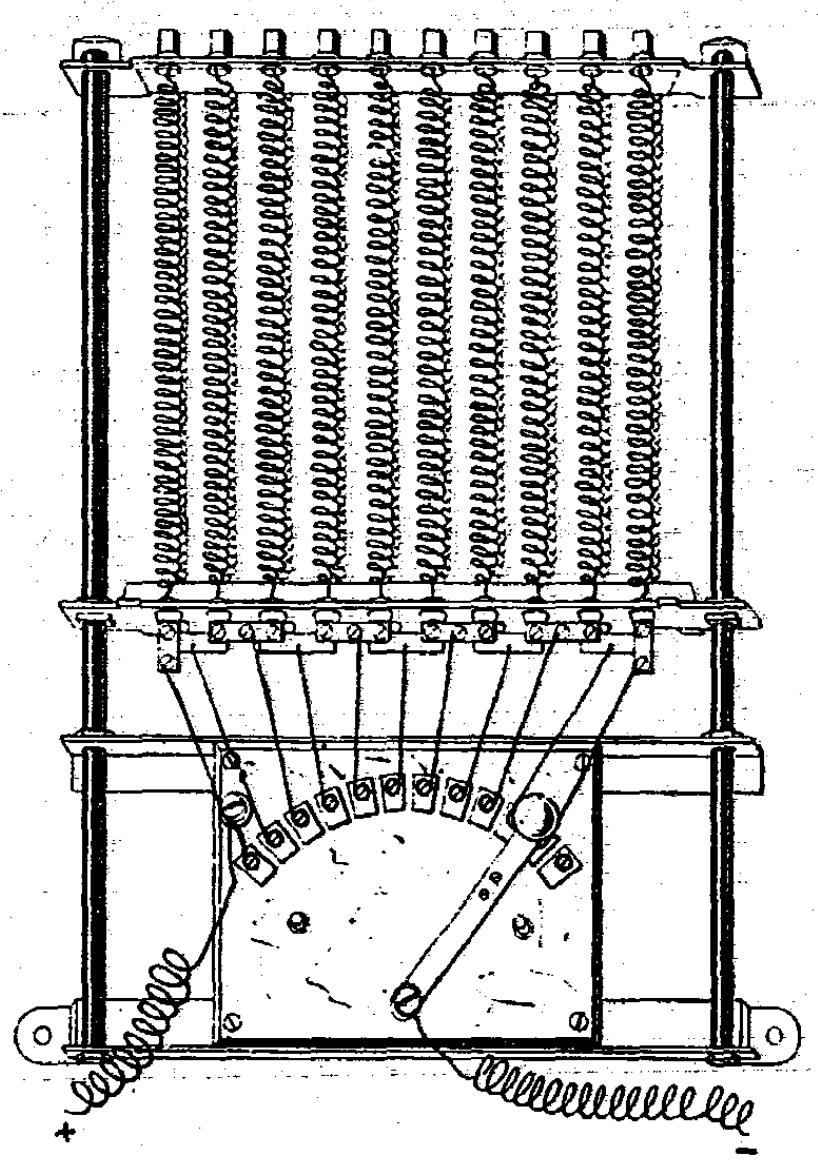


Figure 3.

Mais on a rarement besoin de mesurer des ohms, et on a souvent à régler les ampères. Dans la pratique, le chiffre qu'on veut avoir tombe toujours entre deux contacts. Le rhéostat classique est formé de fils de maillechort, calculés de manière à ne pas trop s'échauffer par le courant auquel on le destine. On en coupe des longueurs déterminées, qu'on enroule autour d'un cylindre pour leur donner la forme de ressorts à boudin, puis on les réunit dans un cadre sur bobines de porcelaine, et on les soude à chaque extrémité. Une manivelle, en rapport avec l'un des pôles, dont l'autre aboutit au point de départ des spirales de maillechort, permet, par des contacts, d'engager un, deux, trois ou quatre couples de spirales montantes et descendantes dans le courant (*fig.* 3). Le défaut de cet instrument est celui que je viens de signaler et ne donne jamais un bon réglage des ampères. Cependant tous mes appareils en sont munis.

J'ai mieux réussi, quand j'avais besoin d'un courant faible ou déjà affaibli, en enroulant du fil de maillechort de longueur et de grosseur déterminées autour d'une barre de bois, fixée à l'une des extrémités sur

le courant, et sur lequel je faisais promener un curseur formé d'une lame de cuivre reliée par un cordon à l'autre pôle (*fig.* 4).

Le maillechort est le vrai métal des rhéostats. Le ferro-nickel s'oxyde, puis se brûle ; certains fils de maillechort résistent toujours, d'autres

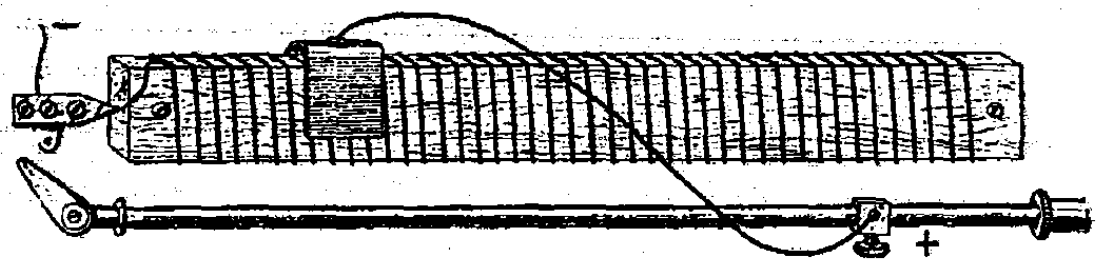


FIGURE 4.

deviennent cassants par l'usage. C'est à en livrer de durables que les fabricants devraient s'appliquer surtout.

9. Appareils de mesure : 4° le wattmètre ou compteur électrique. — Watts. — Tous ces appareils peuvent servir pour les dynamos, mais pour celles-ci la véritable mesure se fait au moyen du compteur ou wattmètre. Tandis que la pile a sa force électromotrice constante, comme $2^v,2$ pour la pile au bichromate, et que ses ampères dépendent de la résistance du circuit, sauf le cas où on veut dépasser la limite de la fusibilité du zinc dans l'acide, ce qui n'arrive guère que dans la pile-bouteille, ces deux facteurs dans les dynamos sont en rapport avec la vitesse.

On sait qu'un cheval-vapeur donne 736 watts. Ma petite dynamo a un peu moins d'un demi-cheval; elle donne 300 watts maximum. C'est un excellent appareil pour les essais et un très mauvais pour fabriquer, car, dans ces petits modèles, les constructeurs qui assurent 95 0/0 de rendement effectif dans les grands n'en assurent guère que 40 à 50. Il faut, pour l'actionner par une autre dynamo, un cheval-vapeur, et j'ai 20 0/0 de rendement total, le reste absorbé par les deux petites dynamos.

J'ai donc 300 watts, mais pour une vitesse déterminée, et elle a été construite pour 20 volts et 15 ampères. Le produit des volts par les ampères donne les watts :

$$20^v \times 15^a = 300 \text{ watts.}$$

Mais généralement je ne l'actionne que pour 200 watts. Quels seront ses volts et ses ampères? Si je lui oppose une résistance de 2 ohms, je prends les deux formules :

$$\frac{\text{volts}}{\text{résistance}} = \text{ampères ou } \frac{v}{2} = a. \text{ D'où je tire : } v = 2\,a.$$

et :

$$\text{volts} \times \text{ampères} = \text{watts ou } v \times a = 200.$$

Il ne reste plus qu'à résoudre l'équation algébrique :

$$2\,a \times a = 200.$$
$$\text{ou } a^2 = 100.$$
$$a = 10.$$
$$v = 20.$$

J'aurai 20 volts et 10 ampères.

Une résistance de 4 ohms m'aurait donné environ $v = 28$ et $a = 7$. Ma dynamo n'atteint pas les 28 volts et resterait environ à 21 ou 22, pas plus, soit 21 volts, et avec 4 ohms il ne passerait plus que $5^a,25$. Inversement, en laissant passer plus d'ampères, qui ont leur limite aussi, je ferais tomber les volts jusqu'à zéro, même si je ne mettais aucune résistance, tout en m'exposant à la détériorer et à la brûler.

Il en serait de même si, avec plusieurs opérations greffées sur la même dynamo, chacune apportait sa conductibilité propre, de manière à annuler les résistances. Les volts tomberaient.

Comment alors mesurer le débit de ces appareils? Au moyen d'un compteur, qui n'est autre qu'un moteur électrique, fonctionnant, lui aussi, par les watts et doublant sa vitesse, qu'il y ait doubles volts ou doubles ampères.

Ainsi j'éclaire mon salon au moyen de 76 bougies électriques, sous la pression normale de 110 volts. Chaque bougie consomme $3^w,3$, soit $250^w,8$. Le compteur marquera au bout d'une heure les $250^w,8$, et le courant qui passera sera de :

$$\frac{250^w,8}{110^v} = 2^a,28.$$

Mais, si je chargeais 30 accumulateurs, les volts tomberaient de $30 \times 2,5 = 75$. Il n'en resterait plus que 35 et, si je consommais 30 ampères, le compteur marquerait $35^v \times 30^a = 1.050$ watts usés au bout d'une heure.

Notez qu'ici les volts de la dynamo baisseraient à l'usine de la Compagnie, et bien plus encore si je prenais 300 ampères pour des expériences de four électrique. La Compagnie, chargée d'assurer au public un courant de 110 volts, augmenterait la vitesse ou recourrait à de nouvelles dynamos, à des accumulateurs tenus en réserve. Mais, dans le cas de 300 ampères pris et abandonnés coup sur coup, comme on fait dans ces expériences qui font baisser tous les becs d'un quartier, elle se plaindrait certainement, comme cela a déjà eu lieu.

10. Courants absorbés par les rhéostats. — Nous venons de voir le courant, passant dans les becs d'éclairage, les illuminer. C'est absolu-

ment la même chose, le même effet de chaleur, bien que moins vive, qui se produit dans les rhéostats. Les rhéostats absorbent des watts pour s'échauffer, comme les becs lumineux.

Supposons un courant de 100 volts par exemple, des conducteurs un peu longs résistant pour 2 ohms, un électrolyte résistant pour 4 ohms et, à cause du courant exagéré, un rhéostat de 14 ohms sur le parcours. Je suppose qu'il n'y ait pas de force électromotrice de polarisation, sinon je devrais la décompter des 100 volts, et, si elle était de 2 volts, ne marquer que 98 volts dans le calcul suivant.

Quel sera le courant ?

$$\frac{100^v}{2^\omega + 4_\omega + 14^\omega} = 5 \text{ ampères.}$$

Mais, si je branche le voltmètre de précision sur les bornes du rhéostat, je constate qu'il a pris les $\frac{14}{20}$ des volts $= 70$, que l'électrolyte en a pris les $\frac{4}{20} = 20$, et, si je peux les mesurer aussi sur la ligne des conducteurs, qu'ils en ont pris les $\frac{2}{20}$ ou 10 volts.

L'électrolyte a donc reçu $\frac{20^v}{4^\omega} = 5$ ampères, les conducteurs $\frac{10^v}{2_\omega} = 5$ ampères et le rhéostat $\frac{70^v}{14^\omega} = 5$ ampères. Le rhéostat a été utile, puisque sans lui l'électrolyte aurait reçu $\frac{100^v}{2^\omega + 4^\omega} = 16^a.66$, qui étaient trop à mon gré ; mais le rhéostat a pris pour s'échauffer $70^v \times 5^a = 350$ watts, les conducteurs $10^v \times 5^a = 50$ watts et l'électrolyte $20^v \times 5^a = 100$ watts. Je paierai à la compagnie 500 watts, et je n'en ai profité que pour 100.

En pratique, il vaut donc mieux réduire la force, quand on le peut, comme en n'engageant qu'une partie des piles ou des accumulateurs, ou en actionnant plusieurs bains ; mais, dans le cas où la parité des volts est toujours maintenue par le mécanicien d'un service public, il faut mettre ceux-ci en tension, c'est-à-dire sur le même parcours.

Ainsi, dans l'expérience précédente, le rhéostat et les conducteurs absorbant 4 fois plus que le bain, avec la même dépense, j'aurais pu actionner 5 bains et réduire la dépense au cinquième.

Le mieux est encore de charger une série d'accumulateurs et d'en fractionner le débit, si l'on craint de n'avoir pas toujours des bains supplémentaires à introduire dans le courant.

CHAPITRE II

SOURCES D'ÉLECTRICITÉ
RECHERCHE D'UNE PILE PARFAITE A GRAND DÉBIT
DÉFAUTS DE LA PILE DE BUNSEN
DÉFAUTS DE LA PILE AU BICHROMATE ORDINAIRE
PILE AU BICHROMATE PARFAITE. — EXCELLENTE PILE A PETIT DÉBIT
ACCUMULATEURS D'ÉLECTRICITÉ. — DYNAMOS
UTILISATION DES FORCES DE LA NATURE

11. Je crois rendre service aux lecteurs de ce livre en leur indiquant immédiatement les meilleures piles hydro-électriques, car ce sont elles qui m'ont permis d'abord de poser les bases de ce travail. Avoir toujours sous la main une pile commode, pouvant aller à gros ou petit débit, et assurée d'une constance suffisante, n'est-ce pas l'idéal ? Cette question sera reprise au Cu. DE ZINC pour le meilleur métal d'attaque, puis au MANGANÈSE, au CHROME, au CUIVRE, à l'ARGENT, au MERCURE, pour les dépolarisants. Tous les genres de piles seront examinés aux chapitres correspondants.

12. Piles à grand débit. — Défauts de la pile de Bunsen. — La pile de Bunsen, qui atteint 1v,8 à 1v,9, a de nombreux défauts : l'acide azotique, appelé sur les zincs par le courant des piles voisines montées en tension, attaque le mercure, que le zinc précipite à l'état d'amalgame gris en poudre, et qui disparaît dans les lavages ; de là deux inconvénients : 1° le zinc désamalgamé dans l'intervalle d'une charge s'attaque outre mesure et en pure perte ; 2° il faut beaucoup de temps et de mercure pour refaire l'amalgamation et avoir un travail passable ; le bioxyde d'azote, chaud et humide, s'oxyde à l'air et reforme, en présence de la vapeur d'eau, de l'acide azotique qui se condense, et attaque les pinces, les vis et les fils ; il incommode l'expérimentateur et détériore tous les objets du laboratoire ; quand l'acide azotique marque 28° Baumé,

elle est pratiquement finie, l'hydrogène ne réduisant que l'acide azotique concentré et étant sans action sur l'acide dilué. J'y ai donc rapidement renoncé, et je me suis adressé aux piles au bichromate, dont la force électromotrice dépasse 2 volts et qui n'ont aucun de ces inconvénients.

13. Recherche de la meilleure forme à donner aux piles au bichromate. — Désirant construire une pile d'une très grande force, j'avais commandé un bloc de porcelaine, sur lequel j'avais fixé 6 zincs cintrés reliés à un barreau central et représentant 4 décimètres carrés de surface d'attaque intérieure (*fig.* 5); en face des zincs, j'avais placé 6 crayons de charbon de 2 centimètres de diamètre, à 5 millimètres de distance de ceux-ci, également reliés entre eux par une couronne de cuivre. Le bloc de porcelaine était de forme hexagonale, et tout y était parfaitement assujetti par des ouvertures, des vis et une monture métallique. Sur ses côtés étaient six créneaux cintrés, dans lesquels les zincs s'adaptaient admirablement. Ces derniers étaient fratchement et parfaitement amalgamés.

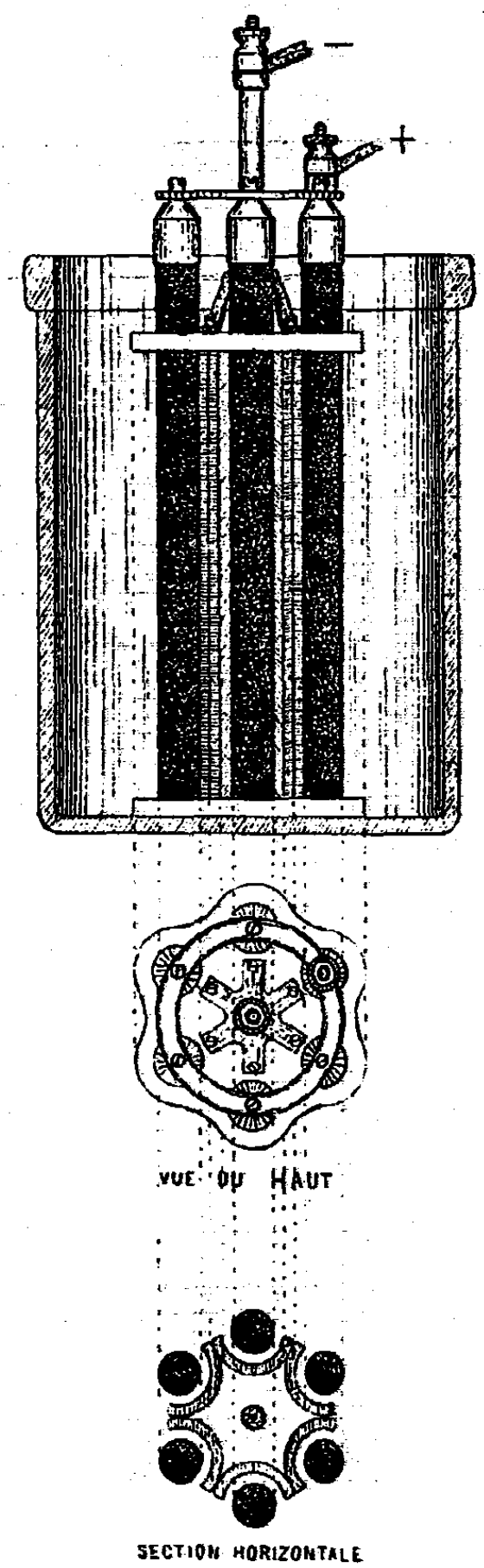


FIGURE 5.

Je plaçais le tout dans un seau en verre large et élevé, contenant 4 litres et demi de liquide d'attaque au bichromate; le liquide se renouvelait constamment contre les zincs par les changements de densité que produisait l'attaque de ces derniers.

Cet essai de débutant était excusable, quand on pense à toutes les formes données alors à la pile au bichromate par les inventeurs, et relatées par *Hospitalier* dans *Les principales applications de l'électricité*, ouvrage paru en 1884. N'avais-je pas réalisé le plus fort liquide d'attaque, une très grande surface des zincs.

la plus faible distance entre ceux-ci et les charbons? Sa résistance intérieure était de 0ᵒ,005, ses volts de 2 volts aisément, je le croyais alors. Elle devait, d'après les formules, calculées sur le bureau, fournir 400 ampères, soit 800 watts : c'était une vraie *Pile-vapeur* et je comptais lui en donner le nom.

Cet essai, justifié par les montages de cette époque, de grandes plaques de charbons et de zincs mus par des treuils, ce rapprochement des deux conservé encore dans la *Pile-bouteille*, à la vérification que j'en fis, ne me donna que des déceptions.

Au coup de fouet, elle me fournit au bain de sulfate de cuivre, comme à l'ampèremètre, 16 ampères pendant une heure. J'analysai alors le liquide restant ; les éléments usés correspondaient à 64, dont le quart seulement avait été recueilli, bien que le bain de cuivre, dans lequel plongeaient deux lames de cuivre de 4 décimètres carrés, placées à 12 millimètres de distance, fût sans résistance appréciable. Elle durait dix heures en prenant du courant ou en n'en prenant pas : le graphique de sa force était proportionnel au reliquat de son acidité : 12 ampères au bout de deux heures et demie, 8 ampères au bout de cinq heures, 4 ampères au bout de sept heures et demie. Le voltmètre, — qui devrait donner 2ᵛ,2 d'après la théorie et, avec vase poreux, montée comme on le verra plus loin, me les a fournis, — dans ce genre de pile, tombait à 1ᵛ.7. Bien que celle-ci eût produit 4 ampères par décimètre carré, que, dans les autres systèmes de montage, je n'ai jamais retrouvés, cependant l'absence de vase poreux et de résistance intérieure, la juxtaposition des charbons et des zincs étaient une erreur, ce qui n'empêche pas d'en construire encore beaucoup de cette sorte.

14. Défauts des anciennes montures de piles au bichromate. — Dans ces montures, qui se font sans vase poreux, l'acide chromique mouille les zincs, y éteint les bulles d'hydrogène qui préserve le zinc en liqueur acide, et permet au zinc de s'attaquer sans travail électrolytique, ce qui donne, dans les meilleures conditions, une perte de 75 0/0 sur le rendement théorique de la pile. La faible distance des zincs et des charbons annule la résistance intérieure ; s'il y a une résistance extérieure, l'attaque du zinc se fait aussi rapidement, sans que la vie de la pile soit prolongée, en sorte que la reconstitution du fluide électrique se fait à l'intérieur et peut atteindre jusqu'à 100 0/0 en circuit ouvert. De là, une chaleur considérable qui fait entrer en ébullition le liquide des piles, dont la monture est rapidement hors d'usage. Malgré cela, dans les piles-bouteilles, la faible étendue des zincs ne leur permet en électrolyse que de développer peu d'ampères, et le travail accompli coûte cher et donne peu de résultats.

15. Conditions pour en faire des piles parfaites. — Je pose les principes suivants, que j'ai depuis absolument contrôlés : 1° le secret de la constance des piles est dans le maintien de leur acidité ; 2° l'interposition d'un vase poreux, tant que nous n'aurons pas de dépolarisant solide sérieux, est le seul moyen d'obtenir un rendement à peu près théorique d'une pile ; dans ces conditions, le débit est à peine diminué, compté sur la moyenne de la pile précédemment décrite, mais la vie de la pile est prolongée de quatre à cinq fois sa durée, en fonctionnant à grand débit, et elle dure très longtemps en petit débit ; 3° l'acide sulfurique conserve l'amalgame, que l'acide azotique détruit ; 4° la pile ne chauffant plus, on peut paraffiner le haut des charbons, et les pinces ne sont pas même à visiter au bout de dix ans ; 5° le rendement étant presque théorique, la dépense est réduite au chiffre minimum.

16. Réalisation de la pile parfaite au bichromate. — Je me suis vite lassé des grands modèles au bichromate. Le défaut de toutes les piles est qu'elles manquent d'énergie pour vaincre les résistances ; le courant tombe avec les grands comme avec les petits modèles ; on se fatigue vite de faire des mélanges considérables, dont une faible partie est utilisée. Il y a cependant une juste limite à garder, si l'on veut en obtenir un travail satisfaisant. Je me suis donc arrêté au modèle ordinaire des piles de Bunsen, que je charge en bichromate, à 13 centimètres de hauteur de vase poreux, un demi-litre de liquide acidulé dans le vase extérieur et 110 centimètres cubes de liquide dépolarisant. Il sera toujours temps, dans le cas d'un électrolyte très conducteur, de recourir au grand modèle, ou mieux de la monter en batterie, ou d'employer la dynamo.

Je verse dans le vase extérieur 475 grammes d'eau, auxquels j'ai ajouté 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° B. (*46 grammes en poids*), et qu'il faut laisser refroidir une heure après le mélange, et, dans le vase intérieur, je mets 21 grammes de bichromate de soude, 75 grammes d'eau et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique. J'ai forcé un peu la dose d'acide dans ce dernier mélange, sachant que le courant des piles montées en tension l'appelle auprès des zincs, où il viendra maintenir la conductibilité, qui tombe désespérément quand celui-ci a dissous du zinc. C'est la dose qu'après de nombreux essais j'ai trouvée la meilleure pour assurer la constance de la pile. Quant au bichromate de soude, il est meilleur marché que le bichromate de potasse, fond instantanément, tandis que le second est très lent à fondre, et n'est pas exposé à déposer des aluns de chrome, que celui de potasse déposerait à cette dose, surtout en hiver. Le mélange s'échauffe jusqu'à 70° centigrades et exige une heure et demie de refroidissement, avant d'être employé. Il faut donc avoir d'avance une provision de ces liquides toute préparée.

Cette pile, ainsi disposée, est chargée pour 12,8 ampères-heure, et m'en a toujours fourni au moins 10 dans les plus mauvaises conditions. Elle débute à $3^a,3$ en été et $2^a,4$ en hiver, mesurés après 3 minutes de contact et destruction par là du coup de fouet. Elle peut donner ses ampères en un peu plus de 3 heures sans résistance. Elle peut fournir 15 heures de lumière avec des becs à petit voltage, et ne tombe alors qu'à $2^a,5$ au lieu de $3^a,3$, mais à ce moment la lumière pâlit un peu. Elle a fonctionné un mois en petit débit.

L'amalgame se conserve bien, et, s'il est à renouveler, soit que les zincs aient été exposés à l'air et qu'il ait durci, soit qu'il se manifeste de légers points d'attaque au moment du renouvellement des liquides, le gratte-bosse étend instantanément le mercure sur toute la surface du zinc et économise un temps considérable. Partisan de l'absolu et du rendement théorique, pratiquement je les réamalgamais à chaque nouveau montage, au moyen d'un gratte-bosse en fil d'acier et d'eau acidulée, nécessaire pour dissoudre les sous-sels de zinc et de chrome, qui à la longue s'y déposaient.

Comme elle ne chauffait jamais, je plongeais le haut des charbons neufs dans la paraffine fondue et maintenue au-dessus de 100° C., jusqu'à ce que la dernière trace de vapeur d'eau eût disparu. Les pinces, que je visitais après plusieurs années d'usage, le liquide acide ne pouvant plus monter jusqu'à elles par capillarité, avaient encore leur cuivre brillant à l'endroit du serrage. Pas une seule, en plus de dix ans, ne me donna de déceptions sous ce rapport.

Sa force électromotrice est de $2^v,2$. Sa résistance intérieure est donc au début, c'est-à-dire au bout de cinq quarts d'heure nécessaires pour la pénétration complète du vase poreux, de $\frac{2^v,2}{3^a,3} = 0^\omega,66$ en été et $\frac{2^v,2}{2^a,4} = 0^\omega,91$ en hiver, pour une différence de 26° à 10° C.

Elle usait 12 grammes de zinc pour les 15 heures d'éclairage, et $15^{kr},7$ quand on l'épuisait complètement, ne coûtant que 9 centimes et demi par charge et par élément.

Toutefois elle avait les défauts communs à toutes les piles : les manipulations d'acide, la revivification des zincs et de leurs pinces, les périodes d'attente pour le refroidissement des liquides et la pénétration des vases poreux. Les résistances l'influençaient au delà de la loi d'Ohm, m'obligeant, pour un travail convenable, à en employer 4 pour les sels alcalins, 3 pour les sels à oxydes insolubles à partir de ceux d'aluminium, 2 au niveau de ceux d'étain et un seul tout à fait pour les derniers.

C'est grâce à elle, pendant cinq ans, que j'ai pu poser toutes les bases de ce travail. Et, quand je fus muni de dynamos, de force motrice, d'ac-

cumulateurs, je la préférais encore très souvent. Elle travaillant sans surveillance pendant mes promenades, mes repas, mon sommeil, sans jamais chauffer les bains, me donnant immédiatement des courants forts ou réduits dans les limites de son activité et selon le jeu des rhéostats. Souvent la dynamo chauffait les bains galvaniques; il fallait une surveillance continuelle des appareils, les réactions à froid y étaient impossibles. Ma pile était comme la tortue du fabuliste et arrivait souvent avant le lièvre, représenté par la dynamo.

Je m'en suis servi longtemps, sans éprouver le besoin d'y faire aucun changement. Les modèles à zinc intérieur me donneraient moins d'ampères. Dans le cas où ses 10 ampères-heure ne suffisaient pas, j'ai quelquefois recouru au grand modèle de piles de Bunsen ou, dans le cas d'un liquide très conducteur à électrolyser, j'en montais 2 en quantité (*zinc à zinc et charbon à charbon*), pour en doubler le volume et les ampères, ou bien je dissolvais le bichromate dans l'acide azotique étendu, plus conducteur que l'acide sulfurique, mais en risquant l'amalgame de mes zincs. J'en ai eu rarement besoin.

Quand j'essayais un autre genre de piles, j'en retrouvais les défauts écœurants : celles à sulfate de cuivre, faibles en volts et en ampères, qui déchargeaient abondamment le cuivre sur mes zincs ; celles à acide azotique, qui m'empestaient et détérioraient tout. Je crois, malgré cela, avoir examiné toutes les piles présentes et à venir, et je retournais toujours à la mienne. Il n'y eut qu'un cas, c'est quand, pour la dorure, l'argenture, le cuivrage, etc., et les analyses ou la séparation des métaux, j'eus besoin de courants excessivement réduits. Alors je m'adressai à la pile de Lalande et Chaperon.

17. Une excellente pile à petit débit. — J'en ai cinq éléments, forme obus, qu'on ne veut plus, mais qui préserve mieux la potasse ou la soude de l'acide carbonique de l'air et l'expérimentateur de l'odeur du pétrole, si on en verse à la surface. Elles contiennent 600 centimètres cubes de liquide auxquels j'ai ajouté 25 0/0 d'hydrate de soude, dont l'équivalent est moindre, quoique moins conducteur que celui de potasse. Si l'une d'elles a quelque contact du liquide avec la monture, les volts changent et la pile s'use ; sinon chacune fournit 0v,90, total pour les cinq : 4v,50. C'est suffisant pour tout. L'ampèremètre aux bornes marque 1a,20. Elle est toujours prête et, depuis des mois, elle n'a pas changé. Elle est chargée pour près de 100 ampères-heure. Elle sert pour les dépôts métalliques : dorure, platinage, etc., pour les analyses des métaux et pour leur séparation, où, selon la surface restreinte de mes lames, j'ai quelquefois besoin de 0a,002. Dans les essais, un commutateur permet d'en engager aussi peu d'éléments que je le veux, et un rhéostat

à coulisse de fixer le galvanomètre au point voulu très exactement.

J'en suis satisfait à tous les points de vue, mais sa force électromotrice tombe rapidement dans les forts courants, et ne se maintient que pour les courants très réduits. Sa constance ne s'est jamais altérée dans ces derniers jusqu'à son épuisement, qui a eu lieu au bout de six mois, en prenant du courant ou en n'en prenant pas.

18. Accumulateurs d'électricité. — Pour les grands courants, instantanés et fixes, je me sers d'accumulateurs. Il y a les quarante-cinq à soixante accumulateurs Tudor de l'usine où je travaille, et qui sont les meilleurs jusqu'à ce jour, quand j'ai besoin de courants de près de 100 volts, et cinq accumulateurs Reynier, construits par Simmen, dont les montures de cuivre, toujours oxydées et sulfatées, ont été remplacées par des feuilles de plomb soudées. Ils sont chargés de 36 ampères-heure par une petite dynamo, avec un disjoncteur, qui interrompt le courant, pour préserver la dynamo d'un courant de retour, quand le mouvement s'arrête. On a renoncé aujourd'hui aux poudres de plomb réduit et on est revenu aux plaques perforées, pour avoir des surfaces plus grandes. Ils sont en fils minces de plomb feutrés. Ils sont donc excellents et d'ailleurs fonctionnent bien.

Il n'y a pas de manipulations comme avec les piles, mais il y a la formation (10 *fois la charge*) et les recharges successives ; ils se déchargent d'eux-mêmes quand on les laisse plusieurs mois inactifs. Les plombs se sulfatent en ce cas, et c'est là le danger, car ils sont alors très durs à faire repartir. Il faut que les plaques de sulfate se détachent, et il ne faut rien moins qu'une nouvelle formation ensuite. Ce sont d'excellents appareils, à condition de ne pas les laisser trop longtemps inactifs. On peut favoriser la reprise par 50 grammes de sulfate de soude pour 2 litres de liquide. Une fois formés, c'étaient les plus parfaits des appareils que j'ai utilisés, comme constance, comme force et comme durée.

Une étude complète des accumulateurs présents et à venir sera donnée au CH. DU PLOMB.

19. Machines dynamo-électriques ou simplement appelées dynamos. — Les piles à grand et petit débit nous ont servi pour les petits essais. Dans les travaux scientifiques à grande envergure, dans l'industrie, c'est la dynamo. Le mouvement, produit par la vapeur, le pétrole, le gaz, les chutes d'eau, peut être converti en énergie électrique par les dynamos.

J'en ai, dans mon installation, une petite de 20 volts et 15 ampères maximum, comme on l'a vu déjà, qui sert à la charge de mes cinq accumulateurs et aux travaux plus importants du laboratoire; quatre de mes

piles peuvent donner facilement 8 volts, mes cinq accumulateurs en donner 10, même 11 au coup de fouet ; pour peu que je veuille augmenter, il m'en fallait 20, que je considère comme une bonne base, les sels alcalins anhydres pouvant en neutraliser 4, et en tenant compte des résistances à vaincre, car les volts utiles ou restants, divisés par les résistances, donnent les ampères ou ce qui passe.

Ainsi 20 volts divisés par 6 ohms donnent 3ª,33. Or, si je tiens compte de cette perte causée par les ohms et de ce que mes 20 volts ne travailleraient plus que pour 16, on voit clairement qu'il n'y aurait plus qu'un courant très faible en les diminuant. Une machine d'un maximum de 30 ampères et 10 volts, dont 4 annulés, avec la même résistance sur le parcours, soit 6 ohms, ne donnerait plus que 1 ampère, et une machine de 7 ampères et demi et 30 volts moins 4 me donnerait à la vérité 1ª,33 ; mais je ne pourrais plus faire d'expériences, dans les cas de grande conductibilité, donnant 16 volts et 12 ampères. Il y a une question de relation algébrique à établir, et qui m'a paru assez bien posée pour toutes les études qui suivent. Un rhéostat placé sur les inducteurs diminue les volts, et sur les induits diminue les ampères ; de plus les ampères diminuent quand les volts diminuent. Mais il y a là une combinaison qui m'a permis d'amener un courant à un chiffre rigoureusement exact, ce qui n'est pas à dédaigner dans les questions de mesure.

On sait que les dynamos sont réversibles, c'est-à-dire qu'on peut y faire passer un courant et produire du mouvement. J'en ai donc une seconde qui reçoit le courant de l'usine, qui tourne conséquemment et actionne la première, c'est-à-dire un moteur électrique ou machine réceptrice, qui fait tourner la génératrice. Elle est aussi munie des deux rhéostats, l'un qui augmente le courant dans les induits et augmente en même temps la vitesse, l'autre qui l'augmente dans les inducteurs, et, ici, c'est l'inverse, diminue la vitesse, mais d'une manière onéreuse. Ces quatre combinaisons, intelligemment dirigées, m'ont permis d'obtenir des courants absolument réglés, de manière à fixer l'aiguille de l'ampèremètre, juste à un chiffre voulu, et d'en obtenir des mesures dignes d'être présentées aux physiciens.

Si j'ai besoin de forces plus grandes, la dynamo de l'usine atteint 100 volts et 300 ampères ou 30.000 watts (40 chevaux) et m'a permis de faire des expériences de four électrique et autres ; mais je ne la reçois généralement, comme les 100 volts des accumulateurs, qu'en passant par un rhéostat de 14 ohms environ, que je peux diminuer ou supprimer.

Toutes ces sources d'électricité sont distribuées à volonté dans mon laboratoire et dirigées soit du côté du jour, soit sous la hotte d'aspiration, soit près de la fontaine où ne se trouve que l'eau du ciel, la plus pure quand je n'emploie pas l'eau distillée.

Mais le travail des dynamos diffère de celui des piles et des accumulateurs. Le courant induit et élevé, qui passe par les balais, au contact des conducteurs, est suivi d'un courant nul sur les isolants; l'aiguille de l'ampèremètre exécute des mouvements de danse et n'indique que la moyenne; des charbons, qui résistaient sans paraître se désagréger dans les bains pour 30 ampères d'accumulateurs, se désagrégeaient immédiatement pour 6 ampères moyens donnés par une dynamo. De plus, une pile ou des accumulateurs, dont le courant est arrêté par un rhéostat, conservent un reste d'énergie à dépenser ultérieurement. Dans la dynamo, tout ce qui n'est pas utilisé au moment même est perdu.

Il est bon, avec toutes ces sources d'électricité, quelles qu'elles soient, de pouvoir brancher un voltmètre en dérivation à tout moment et d'établir un ampèremètre sur le parcours, pour en suivre toutes les péripéties.

En outre, chaque canalisation doit être munie d'un coupe-circuit, le petit fil de plomb qui fondrait avant que le courant ne soit dangereux pour les appareils.

20. Utilisation des forces de la nature et de ses produits. — Du moment que les résultats sont obtenus et contrôlés, il n'y a plus qu'à les transporter dans la grande industrie. L'avenir, sur ce point, est dans l'utilisation des forces gratuites données par la nature. Déjà, la plupart des chutes d'eau de la Suisse, ce pays des glaciers, d'où descendent tous les grands fleuves d'Europe, celles d'un grand nombre de rivières sont utilisées en ce sens. Le carborundum, l'aluminium sortent des usines du Niagara.

Il en est une, essentiellement française, que l'on n'utilise pas encore. L'océan Atlantique forme bélier hydraulique dans la mer du Nord et dans la Manche. Le flux et le reflux, qui ne dépasse pas en Espagne $2^m,50$, atteint à Boulogne-sur-Mer une moyenne de $5^m,33$ de différence d'altitude et de $8^m,20$ à Granville. De plus, comme me l'a fait observer M. Renault, directeur du service hydrographique, il y a dans la Manche, sur les côtes de France, un grand nombre de baies où le flux et le reflux se font avec le plus grand calme, et qui faciliteraient singulièrement des installations de ce genre. Il est temps d'y construire des bassins, d'y établir des barrages et des turbines, dont les ingénieurs de Belgrade ont déclaré que celles de Vevey et de Zurich étaient les plus parfaites.

Dans la routine actuelle, on les ferait servir à la lumière ou au transport de la force. Si l'on y fabriquait des produits, on se limiterait au carbure de calcium, au chlorate de potasse, aux chlorures décolorants. Peut-être, tout au plus, y aborderait-on les procédés Goldschmidt et les nouveaux alliages, quelques essais de métallurgie timides, par les fours électriques.

Il y a plus à faire. C'est de partir des minerais eux-mêmes, des éléments tels qu'ils sont fournis par la nature, et, sans passer par le commerce, de donner immédiatement le produit définitif.

Tel est le but de ce travail. Autant de fois 75 kilos tombant d'un mètre de hauteur en une seconde, autant de chevaux-vapeur, autant de fois 736 watts. C'est le produit des volts par les ampères; autant de fois par conséquent 4 volts et 184 ampères, ou 8 volts et 92 ampères, ou 20 volts et 36ᵃ,8. Les grandes fabriques d'aluminium emploient des voltages de 8,5 à 7,5. La *Pittsburg Reduction Company*, pour 7ᵛ,5, dont une partie sert au chauffage de la cryolithe fondue, extrait 25 grammes d'aluminium par cheval-heure, dont la majeure partie sert pour les procédés Goldschmidt et les nouveaux alliages si remarquables qu'ils ont pu produire.

C'est par milliers de chevaux que l'on compte aujourd'hui : c'est par millions que l'on comptera un jour.

Il est temps de prendre rang sur ce nouveau *turf*, dans ce nouveau *steeple-chase*, où les capitaux vont se donner rendez-vous, de sauter les haies et les barrières et de s'emparer de tous les cours d'eau, si nous voulons obtenir la palme du vainqueur, à laquelle la science française a quelque droit. Celle qui a veillé sur le berceau, après avoir donné le jour au nouveau-né, qui a guidé ses premiers pas et formé son intelligence, doit-elle abandonner l'enfant devenu homme, qui s'est développé, a fondé un foyer et travaille à son avenir?

CHAPITRE III

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES, ÉLECTROCHIMIQUES ET FORMULES ATOMIQUES
TABLEAU DE CES DEUX GENRES D'ÉQUIVALENTS ET DES POIDS ATOMIQUES
THÉORIE ATOMIQUE DE WURTZ ET L'ÉCOLE ALLEMANDE
MAGNÉTISME OU AFFINITÉ DES ATOMES
HONORONS NOS GLOIRES FRANÇAISES
FORMULES LOGIQUES ET CONFORMES AUX RÉACTIONS

---

21. Équivalents chimiques, électrochimiques et formules atomiques. — La chimie est une science surtout française par ses inventeurs, par les principes qu'ils ont posés et qui guident encore tant de découvertes, par l'importance des travaux accomplis. Les premiers chimistes, frappés de ce fait que les corps simples se combinent dans des proportions toujours les mêmes ou selon des multiples simples de ces mêmes proportions, avaient adopté un système d'équivalents qui, d'un seul coup, indiquaient leur composition exacte.

Ainsi, c'était toujours 28 de fer qui se combinaient à 8 d'oxygène et 40 d'acide sulfurique anhydre, à 35,5 de chlore, à 16 de soufre, pour faire du sulfate du fer, du chlorure ou du sulfure de fer. Y substituait-on le zinc? C'était 32,7 de zinc qui se combinaient aux mêmes quantités. De même pour 39 de potassium ou 23 de sodium. Et je pouvais remplacer les 40 d'acide sulfurique par 22 d'acide carbonique, etc.

Quelques composés spéciaux contenaient le double de soufre et étaient appelés bisulfures, le double d'oxygène et étaient appelés bioxydes, le double d'acide sulfurique : c'étaient alors des bisulfates ; d'acide carbonique : c'étaient des bicarbonates.

C'était comme l'alphabet grec, obligeant la mémoire à retenir un petit nombre de chiffres ou de lettres ; moyennant quoi on savait, rien qu'à la désignation, ce qu'il y avait dans un composé.

Les agronomes qui ont étudié l'alimentation rationnelle des plantes ou des animaux, les physiologistes qui ont suivi scientifiquement les phé-

nomènes de la vie, cette légion de savants qui ont enrichi la métallurgie, la peinture, donné le dernier mot du progrès à tant d'industries du XIXe siècle, n'avaient que quelques formules et quelques principes à retenir pour doter brillamment leur siècle.

Quand j'ai conçu les bases de ce travail, il en était encore ainsi. Tout s'équivalait en électrochimie comme en chimie ordinaire, et il n'y avait à s'occuper que des réactions. L'esprit pouvait s'étendre vers de nouveaux horizons; l'élève et le praticien vous comprenaient encore. Il n'y avait que quelques formules plus compliquées, imposées par la théorie atomique en germe, comme pour l'alumine, les oxydes de chrome, d'antimoine, de bismuth, d'or, dont on avait fait des sesquioxydes, l'oxyde de platine dont on avait fait un bioxyde, et les acides phosphorique et arsénique qu'on avait doublés.

Certains faits, comme une cristallisation isomorphe, avaient amené à multiplier l'équivalent par $1\frac{1}{2}$; pour ne pas commettre l'hérésie de faire des moitiés d'atome, indivisibles par étymologie, on avait de nouveau multiplié par 2. On était monté à 3 d'oxygène, et on avait prévenu que ces oxydes exigeaient 3 équivalents d'acide. L'électrolyse se prononça à l'inverse de ces combinaisons plus ou moins subtiles, isola un équivalent d'acide, un équivalent d'oxygène, et, comme le métal lui-même avait été multiplié par $1\frac{1}{2}$ avant de le doubler, en déposa les $\frac{2}{3}$ de l'équivalent adopté, et les fit rentrer dans la catégorie commune.

Quant aux équivalents des acides du phosphore et de l'arsenic, qu'on avait doublés pour éviter des moitiés d'atomes, PO^5, AsO^5, pour éviter $O^{11/2}$, en leur imposant 2 équivalents de base dans les sels neutres, l'électrolyse les diminua de moitié. Ils rentrèrent dans la catégorie des acides sulfurique, azotique, carbonique et autres, qui font des sels neutres, acides ou basiques, c'est-à-dire des biphosphates ou des phosphates basiques, comme il y a des bisulfates et des sulfates basiques. L'eau qu'on leur avait ajoutée ne joua pas dans la réaction.

Diminuez de moitié également l'équivalent du platine, et l'analogie était complète.

Telle était la situation quand je commençai ce travail, lorsque les formules atomiques, enseignées pour les diplômes, firent leur apparition. Les trois quarts des équivalents étaient doublés, un quart ne l'était pas : les désignations changèrent : les bichlorures devinrent presque tous des tétrachlorures, tandis que les bioxydes pour la plupart ne changeaient pas plus que les sulfures. Rien n'avait été modifié pour les métaux alcalins, l'argent et la moitié des métalloïdes.

Pour pénétrer dans ce nouveau royaume des Enfers, il fallait offrir à

Cerbère le gâteau de miel, qui était les nouvelles formules, avant d'aller conférer avec les savants aux champs Elysées, mais se garder de boire l'eau du Léthé, car c'étaient les anciennes qui travaillaient.

Les électrochimistes s'en tirèrent en nommant bivalents ceux qu'on avait doublés, les autres monovalents; ceux qui étaient déjà trop forts du double, comme le platine, devinrent tétravalents, et ceux à qui on avait déjà imposé la formule des sesquioxydes devinrent trivalents. Il fallut retenir de mémoire que l'argent se déposait pour son équivalent, le nickel pour moitié, que l'aluminium se décomposait pour un tiers et le platine pour un quart.

Mais la théorie atomique, mise en péril pour des moitiés d'atomes d'oxygène dans les acides phosphorique et azotique, s'empressa d'en faire des hydrates, en trouvant dans l'eau, dont l'oxygène seul avait été doublé, le demi-atome qui devait en faire un nombre entier, et en rejetant tout cet oxygène du côté de l'acide, pour éviter l'hérésie d'en proclamer des moitiés, puisqu'ils sont indivisibles par étymologie, et on imposa même des hydrates, pour sauver la formule, à tous les acides qui n'en avaient pas et n'en pouvaient produire.

Quand ils se combinaient à un métal, celui-ci prenait la place de l'hydrogène dans l'acide hydraté, comme $Zn + SO^4H^2 = SO^4Zn + 2H$.

Il y avait là deux erreurs en électrochimie : la première, c'est que la plupart des acides travaillent sans eau, acides carbonique ou sulfureux arrêtés par la chaux ou la baryte, acide silicique sur le fer à la température blanche, borique sur le cuivre au rouge pour le braser. Il n'y a que très peu de monohydrates, comme l'acide azotique, difficile à obtenir à l'état pur; sulfurique, qui garde 7 à 8 0/0 d'eau en trop; phosphorique, dont nous parlerons plus loin, en le réduisant de moitié pour ce qu'il fournit par le courant, et sur lesquels on a basé tout l'édifice des nouvelles formules.

La seconde erreur, c'est que l'oxygène de l'oxyde métallique est seul décomposé et l'autre ne l'est pas. Il faut retrouver dans la formule si c'est un protoxyde, un sesquioxyde ou un bioxyde, pour savoir si nous aurons l'équivalent électrochimique, les deux tiers ou la moitié, et à quel acide nous avons affaire, car l'acide sulfureux ne travaille pas comme l'acide sulfurique. Je dirai même que l'oxygène est uni au métal dans la base et non à l'acide, car l'acide sulfureux que je viens de citer n'atteint l'oxygène au pôle positif, pour constituer de l'acide sulfurique, que dans des conditions de dégagement très lent, où l'on voit l'oxygène se former et disparaître ensuite, et l'acide phosphoreux ne l'atteint jamais, ni l'acide hypophosphoreux non plus. Est-il des corps plus avides d'oxygène? Donc il faut écrire ZnO,SO^2 et non SO^4Zn; $2NaO,HO,PO^5$ et non PO^4HNa^2.

Il n'est jusqu'aux sels, où K monovalent figure pour K^2 avec l'acide sulfurique, pour K avec le chlore. Or le chlorure de potassium devrait s'écrire K^2Cl^2. Dans ce cas, on simplifie, et l'on met KCl, dont K sera alors insuffisant pour une action secondaire à exercer dans les bains.

J'en demande pardon à mes lecteurs, mais quand, dans un sel fourni par la nature, je trouverai des éléments tous réunis ensemble, comme dans les feldspaths et les spinelles, les composés de soufre, arsenic et antimoine, pourrai-je retrouver la route de sortie du labyrinthe, où Dédale s'est un jour perdu? Quelle sera la position du galvanoplaste et du doreur, et celle de l'élève, qui avait un brillant avenir scientifique?

Chercheront-ils encore, en quête de nouveaux progrès, enlisés dans l'étude de formules, dont aucune ne retombe dans la pratique? N'a-t-on pas entravé les praticiens et fermé la porte du progrès?

Il n'y a qu'une seule objection qu'on puisse nous faire : c'est que nous avons des équivalents en *eux* et en *ique*, de dépôt variable, et ne pouvons recommander des équivalents immuables, puisque nous n'en avons pas. Cette objection disparait, en faisant de l'électrolyse. Essayez de décomposer un sel de peroxyde de fer : vous aurez beaucoup d'hydrogène et peu de fer; un sel de bioxyde d'étain : vous aurez beaucoup d'hydrogène, mais pas l'équivalent stannique. Seuls les métaux, que l'hydrogène précipite très nettement, vous donneront les deux, mais pour les autres, non, et il y a toujours un équivalent principal.

22. Tableau des équivalents électrochimiques, des équivalents chimiques et des poids atomiques. — Pour mieux faire comprendre ce qui précède, je ne peux mieux faire que de dresser ce tableau par rapport à H = 1, principe des équivalences, et par conséquent, comme il faut 26,7522 ampères-heure pour en dégager 1 gramme, nous aurons là l'équivalent électrochimique en grammes de tous les corps. Les équivalents chimiques, altérés avant la reconnaissance officielle des poids atomiques, ou les poids atomiques, amenés à excéder le poids électrochimique, tout ce qui a été augmenté en un mot sur ce dernier, sont précédés d'un astérisque. Je me réserve, à chaque chapitre où sera traité un à un chacun des corps simples, de discuter les petites fractions retouchées aujourd'hui par divers auteurs.

De plus, j'ai changé un peu la classification donnée par les anciens chimistes. Du fluor au soufre, sélénium et tellure, c'est l'ordre dans lequel ils se séparent en électrolyse, à commencer par les derniers, et, pour les métaux, c'est l'ordre dans lequel ils se déposent dans les mêmes conditions.

NOMS	SYMBOLES	ÉQUIVALENTS ÉLECTROCHIMIQUES	ÉQUIVALENTS CHIMIQUES	POIDS ATOMIQUES
MÉTALLOÏDES				
Fluor	F	19	19	19
Oxygène	O	8	8	*16
Chlore	Cl	35,5	35,5	35,5
Brome	Br	80	80	80
Iode	I	127	127	127
Soufre	S	16	16	*32
Sélénium	Se	39,55	39,55	*79,1
Tellure	Te	63,5	63,5	*127
Phosphore	P	15,5	*31	*31
Arsenic	As	37,5	*75	*75
Antimoine	Sb	59,98	59,98	*119,96
Carbone	C	6	6	*12
Bore	B	11	11	11
Silicium	Si	?	21	*28
INTERMÉDIAIRE				
Azote	Az	14	14	14
MÉTAUX				
Potassium	K	39	39	39
Lithium	Li	7	7	7
Sodium	Na	23	23	23
Baryum	Ba	68,5	68,5	*137
Strontium	Sr	43,8	43,8	*87,6
Calcium	Ca	20	20	*40
Magnésium	Mg	12	12	*24
Ammonium	AzH^4	18	18	18
Aluminium	Al	9	*13,5	*27
Manganèse	Mn	27,5	27,5	*55
Chrome (*sels de sesqui*)	Cr	17,366	*26,2	*52,4
Fer	Fe	28	28	*56
Nickel	Ni	29,5	29,5	*59
Cobalt	Co	29,5	29,5	*59
Zinc	Zn	32,7	32,7	*65,4
Hydrogène	H	1	1	1
Etain	Sn	59	59	*118
Plomb	Pb	103,5	103,5	*207
Cuivre	Cu	31,59	31,59	*63,18
Bismuth	Bi	69,17	*103,75	*207,5
Platine	Pt	48,6	*97,2	*194,4
Mercure	Hg	100	100	*200
Or	Au	65,5	*98,3	*196,6
Palladium	Pd	53	53	*106
Argent	Ag	107,67	107,67	107,67

Je préviens, après avoir dressé ce tableau, selon l'ordre de séparation dans les bains, que, dans le corps de l'ouvrage, les familles imaginées par Dumas, comme par exemple de réunir le fluor au chlore, le palladium au platine, pour la similitude des réactions, certains avantages de

la classification ancienne, m'amèneront à en modifier un peu l'ordre dans l'étude des corps simples.

23. La théorie atomique de Wurtz et l'école allemande. — La plupart des inventeurs, des créateurs de la science chimique furent des Français. Je n'ai pas besoin d'en tracer la liste; on les trouvera à chaque page de cet ouvrage, mêlés de quelques noms anglais, suédois, etc. Le commerce pour les produits est surtout allemand, car l'Allemagne nous en inonde, ainsi que de ses formules. Leur protagoniste en France fut Charles-Adolphe Wurtz, fils d'un pasteur protestant des environs de Strasbourg, qui étudia en Allemagne.

Reprenant la thèse d'Avogadro et d'Ampère sur la relation entre les poids atomiques ou moléculaires des corps simples ou composés avec la densité de leur vapeur, puis celle de Dulong et Petit sur le produit à peu près identique des équivalents en volumes multipliés par leur chaleur spécifique, c'est-à-dire celle qu'ils réclament pour élever uniformément leur température, dans la *Théorie atomique* il fait un exposé éblouissant de constatations scientifiques, remarquables par leur abondance comme par la sécurité des sources où il puise.

Et que conclut-il de cette longue énumération scientifique? Que chaque volume contient un même nombre d'atomes diversement pesants, et que ce volume identique est formé par les vibrations de la chaleur, qui sont identiques pour tous les corps.

En vain constate-t-il des variantes à ces chiffres. Il les rejette sur des erreurs d'observation, ou minutieusement recherche une dissociation des éléments sous l'influence de la température, un ozone du soufre qui disparaît vers 1.000°. Et, pour les corps qu'on n'a pas pu vaporiser, il les *prend à l'état solide et trouve une nouvelle concordance sur un nouveau* chiffre.

Mais surviennent des démentis : la densité des vapeurs du mercure s'est trouvée trop faible de moitié (*ch.* IV *de son livre*), celle du phosphore et de l'arsenic trop forte du double. Un grand nombre d'équivalents durent être doublés, pour les comparer sous deux volumes. De là est venue la valence, où il fallut supputer des monovalents, des bivalents, des trivalents, des tétravalents: les équivalents avaient disparu.

A l'état solide, on trouva de nouveaux écarts pour le carbone, le bore, le silicium et l'argent.

Wurtz lui-même le reconnaît. Après tout, dit-il, ce n'est peut-être qu'une hypothèse, mais gardons-la tant qu'elle sera féconde. Et en effet il avait enrichi la science de beaucoup de recherches et de découvertes nouvelles. Mais, dans son livre, qui est un magnifique exposé des variations et des développements de la chimie au siècle dernier, on voit trop

l'intention d'arriver au résultat désiré. J'aimerais mieux moins d'arguments, une précision plus grande dans les chiffres trouvés, et la patience de les attendre.

Nous ne le suivrons pas plus loin, dans les idées de Mitscherlich sur les cristallisations, auxquelles nous devons la formule bizarre et compliquée des sesquioxydes. Les électrochimistes ont dit avec plus de simplicité : il y a des équivalents ferreux et ferriques, antimonieux et antimoniques, car l'électricité se prononce ainsi. N'est-il pas lui-même obligé de reconnaître que l'affinité différente, sous laquelle les corps se combinent, est variable selon les milieux ?

Encore moins ne le suivrons-nous pas dans l'exposé des idées de Mendéléeff, qui veut que les propriétés des corps soient fonctions de leur poids atomique. Il y a des similitudes et des écarts, que Wurtz reconnaît lui-même, et jamais une science aussi étendue que la chimie ne trouvera place dans un barême, et ne prendra un caractère spéculatif, mais d'étude approfondie. Et lui-même, en le citant, fait à ses théories les plus extrêmes réserves.

On a, dans cet exposé en raccourci, tout l'ensemble de la théorie atomique. Nous partions des équivalents en poids ; elle part des équivalents en volume. Des analogies constatées dans le domaine des sciences physiques, elle descend dans nos réactions et nos travaux, détruit nos équivalences pour donner aux atomes une valence différente, que chacun devra retenir de mémoire; aussi bien le praticien, qui jette de l'alumine dans un bain de cryolithe fondue, ou calcule, devant une suspension en bronze, la valence du platine et de l'or à y déposer, que l'élève, qui apprend avec la rapidité de la vapeur des formules sans nombre, des nomenclatures variées, qui ne laisseront dans sa mémoire, plus tard, que l'impression d'un jet de lumière électrique aperçu dans les classes où s'est passée son enfance, puis sa jeunesse.

Mais on a ouvert à son esprit des horizons sur la constitution de la matière, vaste champ de l'espace, dont il a cru un instant percer les secrets. Il est tout fier de sa science, péniblement acquise. Plus tard, il travaillera pour les besoins de son existence et pour soutenir sa famille. On lui parlera de la physiologie végétale ou animale, des trésors de la métallurgie, de la variété des couleurs nouvelles. Peut-être sera-t-il appareilleur et décorera-t-il par l'électricité les beaux lustres copiés dans les châteaux historiques. Il y déposera le nickel et l'or, et partout il retrouvera la chimie. Il aura oublié les formules, et la simplicité des études lui aura fait défaut, pour les retenir et en profiter dans la vie.

Or comparez les nôtres, revoyez ma nomenclature des équivalents électrochimiques ; laissez même de côté pour l'instant la formule baroque des sesquioxydes, concession anticipée que nous avons faite dans le début,

faites rentrer le phosphore et l'arsenic dans les combinaisons normales, comme l'électricité nous l'a appris. Je dirai plus : malgré tout le respect et l'estime que je témoigne à André-Marie Ampère, à qui le *Congrès d'électricité* de 1881 a rendu un hommage mérité en donnant son nom à l'une des mesures adoptées, celle du débit, celle qui travaille dans les bains galvaniques, demandez aux constructeurs de vous faire des appareils où ils noteront l'équivalent d'électricité pour 26ᵍ,7522, le dixième pour 2ᵍ.6752, etc. ; prenez en regard l'équivalent de l'argent, du platine ou de l'or, et instantanément vous saurez, s'il passe un équivalent, que vous déposez par heure 107ᵍʳ,67 d'argent, 48ᵍʳ,6 de platine ou 65ᵍʳ,5 d'or, au lieu de couvrir une page de calculs, ou, s'il s'agit de vérifier l'appareil, qu'il suffit par minute que le courant produise 0ˡᵗ,1854 d'hydrogène sec, ramené à zéro et 76 centimètres de pression mercurielle, la pression moyenne de l'atmosphère.

Il y a des savants, comme H. Sainte-Claire Deville et Berthelot, qui ne se sont pas rendus aux théories de Wurtz. Mais on a fini par les imposer pour les diplômes. La théorie atomique était moins simple que celle des équivalents ; les élèves qui ont étudié au moment du changement en ont gardé un souvenir pénible. Mais rien ne vaut le contrôle des faits, et nous y reviendrons dans le corps de l'ouvrage.

L'électrochimie est du domaine chimique ; la théorie atomique est du domaine physique. Peut-être les physiciens trouveraient-ils mauvais que, dans la constitution d'un verre nouveau, nous leur donnions l'indice de réfraction dans un prisme, ou, pour un métal nouvellement découvert, nous en indiquions par avance le coefficient de dilatabilité, et que ces indications ne concordent pas avec l'essai direct. Or nos constatations, pour les équivalences, retombent, quant à nous, à l'absolu.

Aussi *Ribau* dit-il textuellement dans son *Traité d'Analyse quantitative par électrolyse* :

« La coïncidence des équivalents chimiques et électrochimiques, obtenus par des voies distinctes et indépendantes, n'a pas été sans apporter quelque retard dans l'adoption des poids atomiques. »

Aujourd'hui, l'exemple de l'étranger nous les impose. J'ai demandé à Berthelot si on avait répondu à ses objections. Il m'a répondu que non.

Ainsi, on part des corps simples qu'on a pu vérifier, et on conclut, par analogie, à ceux qu'on n'a pu vérifier, comme les alcalino-terreux. — A-t-on la chaleur spécifique du baryum, par exemple? me disait-il alors. — J'ajoute que, dans ceux qu'on a pu vérifier, il y a des écarts de 5.5 à 6.9 pour les chaleurs atomiques, et non concordance absolue; d'autres s'écartent de moitié : on les double et il en est ainsi des trois quarts. En doublant l'oxygène, on n'arrive encore qu'à 3.286, pour 4.295 qui

représente la chaleur atomique du chlore. On met la différence sur le compte d'erreurs d'observation, après des travaux qui sont à très peu près le dernier mot de la précision, comme ceux de M. Regnault. On tombe alors sur des corps simples, qu'il est impossible de faire rentrer dans les conclusions prises pour les autres. On dit : après tout, ce n'est peut-être qu'une hypothèse, et on l'impose.

Pour montrer le chemin parcouru, prenons l'alumine pour exemple. Le sulfate AlO,SO^3 contient 9 d'aluminium, 8 d'oxygène et 40 d'acide sulfurique anhydre (*anhydride sulfurique aujourd'hui*). La ressemblance des cristaux de son alun avec ceux de l'alun de sulfate de peroxyde de fer a amené à nous demander d'en faire un sesquioxyde, d'un mot latin : *sesqui*, une fois et demie autant d'oxygène. Mais, comme les atomistes ne veulent pas de demis, on a tout doublé, et marqué 3 d'oxygène. Pour garder la relation, on a triplé l'acide, et, quant à l'aluminium, le triple était 27 ; mais, pour établir la formule $Al^2O^3,3SO^3$, et pouvoir marquer Al^2, on inscrit d'abord l'équivalent pour 13,5.

Alors les atomes ont fait leur apparition, on doublait les équivalents pour avoir les atomes des métaux, du soufre et de l'oxygène. On a continué à formuler les mêmes proportions d'oxygène, de soufre et d'aluminium, mais en les groupant autrement : $(SO^3)^3Al^2$. Dans cette formule, l'aluminium Al^2 est devenu hexavalent ($\times 1,5 \times 2 \times 2 = 6$), il faudra 6 équivalents d'électricité au lieu de 1 ; sur les 12 d'oxygène, il y en a 3 qui se dégageront, mais sur la base $O = 16$ et non plus 8 : donc 6 équivalents électrochimiques, et les autres qui resteront unis au soufre. L'électricité, consultée, nous donne 9 d'aluminium, 8 d'oxygène, 40 d'acide $= AlO,SO^3$. C'est plus frappant encore dans la cryolithe, dont le fluor n'a pas été doublé et qui est devenue $6NaF,Al^2F^6 = 420$, sur lesquels il y a 54 d'aluminium, exigeant $6 \times 26,7522$ ampères-heure pour l'extraire, au lieu de $NaF,AlF = 70$, sur lesquels il y a 9 d'aluminium, n'exigeant que 26,7522 ampères-heure. Y dissolvons-nous $Al^2O^3 = 102$? là encore il faudra 6 équivalents pour retirer 54 d'aluminium de 102 grammes d'alumine. Nos formules eussent donné 9 grammes sur 17 d'alumine employés, pour un équivalent d'électricité.

En employant mon nouvel appareil, gradué en *mesure des équivalents électrochimiques*, nous aurions eu instantanément le résultat : 9 grammes d'aluminium pour 17 d'alumine et l'équivalent électrochimique pendant 1 heure.

Lequel est le plus commode?

24. Le magnétisme des atomes. — On s'est occupé beaucoup de la théorie des atomes en tout temps. Elle est même renouvelée des idées des philosophes grecs sur la matière.

La chimie était à peine née qu'on s'occupa de leur forme, et l'hypothèse des atomes crochus dort aujourd'hui dans la poussière des vieux livres. Si on recherchait encore leur forme de nos jours, ce serait plutôt pour la demander aux cristallisations et à l'architecture des atomes.

Mais d'abord on se heurte aux cas de dimorphisme, lorsqu'un corps simple, comme le soufre, ou composé, comme le carbonate de chaux, a deux formes de cristallisation. Et puis, qu'est-ce qui prouve que la forme produite par ces groupements ait plutôt, comme point de départ, la forme des atomes groupés ensemble que leurs axes magnétiques ? On voit, au microscope géant, le petit cristal qui se forme venir s'ajouter au grand, et repoussé, s'il se présente mal; attiré, au contraire, s'il se présente dans des conditions normales.

D'où vient ce magnétisme, dont le fer nous donne un des plus éclatants exemples, et n'est-ce pas la raison même de l'affinité ?

On s'occupe de leur poids aujourd'hui. Dans quelle balance les a-t-on pesés ? qui sait même s'ils existent sous la forme où on les suppose ? Certains faits disent : oui, d'autres : probablement ; les derniers les démentent dans le même ordre d'essais. L'électrochimie en donne des tiers et des moitiés, les deux tiers très fréquemment. Mais une chose reste immuable, c'est leur affinité ; mettons le mot : leur magnétisme, qui explique tout.

Il est variable, comme les aimants le sont. Qu'un aimant puisse neutraliser un aimant et demi d'un autre modèle, et voilà un système astatique, comme dans le sesquioxyde de fer, sur lequel l'acide carbonique n'a plus de prise. Qu'il ait au contraire à sa disposition du protoxyde de fer, une partie du fer n'est pas neutralisée, il reste une force magnétique libre et l'acide carbonique peut intervenir. Mais qu'un aimant plus fort soit approché des premiers qui se neutralisaient, il peut déterminer une nouvelle force magnétique par sa présence, comme l'acide sulfurique peut s'unir au peroxyde de fer.

Il en est de même pour un aimant auquel on suspend une clef en fer. Un second aimant pareil, mais d'aimantation inverse, neutralise le premier, et la clef tombe. Mais, si le second est moins fort que le premier, il reste une force magnétique non neutralisée, et la clef reste suspendue.

Et, quand on pense à tant de forces disséminées dans la nature ou que nous pouvons faire naître dans le laboratoire, comme la chaleur, la dissolution, les réactifs en présence, la lumière, l'électricité, on comprendra que, selon le milieu où j'opère, bien des résultats peuvent être modifiés, comme ils le seraient sur les aimants eux-mêmes, dont la chaleur détruit l'aimantation, à qui l'électricité peut la rendre, et qu'une dissolution dans un acide ferait disparaître, sauf à laisser à leurs sels des propriétés

étudiées dans les livres de physique, qui classent les corps en magnétiques et diamagnétiques. Le cuivre même, enroulé sur une bobine, prend des propriétés magnétiques par le courant, alors qu'on les croyait réservées au fer à l'origine.

Agencez ces deux métaux convenablement, et vous avez les dynamos. Faites passer leur courant dans un liquide conducteur, et vous aurez les corps électronégatifs qui se rendront au pôle positif, les corps électropositifs qui se rendront au pôle négatif. Donc tous les corps chimiques sont soumis au *magnétisme, qui est la cause déterminante de* leur affinité, comme de leur séparation.

Tels sont les faits, dont de La Rive a entrevu la théorie. Le courant, d'après lui, exerce une action magnétique ou d'orientation, et chacun se rend au pôle qui l'attire. Il y va sans décomposition, si les éléments vont au même pôle, comme l'acide sulfurique ; en se décomposant, comme le cuivre dans le sulfate de cuivre, s'ils se rendent au pôle opposé.

Cette force est aujourd'hui mesurée en calories ou en volts, qui forment la force électromotrice de polarisation. Nous avons vu plus haut ce qu'exigeait de volts, c'est-à-dire d'unités magnétiques, calculées en potentiel, la séparation du cuivre ou du zinc, de l'acide sulfurique et de l'oxygène. Je dirai même que le magnétisme des atomes explique tous les faits observés dans la nature. *Comment deux corps électronégatifs*, comme le soufre et le carbone, peuvent-ils s'unir ? Ils sont électronégatifs, mais ne le sont pas au même degré. Aussi le courant ne les sépare-t-il pas ! Et le soufre, comment peut-il s'unir à lui-même pour former un corps solide ? Alors vient ma théorie, c'est que les atomes sont *bipolaires*. L'un des pôles est plus développé, mais l'autre existe. Le courant agit sur le pôle le plus fort, et cependant ils sont doués des deux aimantations et peuvent s'agglomérer en corps solides.

L'éther ou fluide impondérable est disséminé partout dans l'espace ; en vertu de leur magnétisme propre, les atomes l'attirent ; de plus, ceux qui sont dans un corps simple s'unissent entre eux, ce qui montre pourquoi ils sont inertes à l'état de repos, et ont besoin, comme l'oxygène et l'hydrogène, du concours de la chaleur pour se combiner. Quand ils n'ont pas encore repris leur couche d'électricité, et quand ils ne se sont pas encore constitués en groupes diatomiques, triatomiques, tétratomiques, comme je le prouverai à la fin de cet ouvrage (730), à l'état naissant, ils ont toute leur activité. Il en est de même dans les bains *galvaniques, où l'oxygène se transforme en ozone, où l'acide sulfurique* attaque le cuivre à froid, et l'acide chlorhydrique le fer instantanément et complètement, tandis que, sans électrolyse, il faut beaucoup de chaleur et de temps.

Je dirai plus : les atomes se combinent avec ce fluide. Et c'est la com-

binaison que nous faisons avec l'hydrogène, d'une part, et l'oxygène, de l'autre, qui détruit celle qui existait entre eux et les sépare.

On s'est étonné de la quantité de fluide électrique qui sort d'une dynamo. D'où vient-il? Du milieu ambiant, où il est illimité. Et que fait la dynamo? Elle l'oriente. Mais comment circule-t-il dans les fils de cuivre? La matière du cuivre ne change pas; on le sait. C'est le fluide électrique qui varie : il s'oriente simplement et n'avance presque pas dans les conducteurs.

Envoyez une dépêche à 130 kilomètres. L'électricité, qui est dans les pores du cuivre, s'oriente sur tout le parcours, et produit un effet de magnétisme à destination sur le récepteur. Sans doute elle a perdu beaucoup de sa force, mais elle a celle encore de faire jouer un télégramme Morse ou d'actionner une aiguille.

Une combinaison se fait avec éclat et lumière, parce qu'en même temps que la matière se combine, les électricités, elles aussi, se recombinent.

Tous les objets, tous les corps et tous les mondes seraient ainsi combinés à l'éther, au fluide dont les vibrations et les ondulations produisent la chaleur et la lumière, et qui les recouvrirait sous l'influence de la polarité de leurs atomes. A la force de cohésion qu'elle produit, s'en oppose une autre, celle des vibrations de la chaleur, qui les fond et les vaporise, quand elle domine. Elle produirait, par la somme de ces attractions à distance, celle des masses, l'attraction universelle, dont Képler a tracé les lois pour les corps célestes, et par elle-même serait maintenu, dans les confins de l'univers, le fluide impondérable lui-même, que ses vibrations tendent à en écarter et qui serait sans elle exposé à se perdre dans les espaces infinis : il ne serait impondérable qu'en apparence.

Si je me suis livré à ce petit jeu des théories, c'est pour montrer qu'il est toujours facile d'en émettre et de les soutenir. Mais je respecte trop mes lecteurs pour en abuser et recommencer, dans un livre de contrôle scientifique, où tout s'appuie sur les faits, car la science véritable est la connaissance des faits et de leurs rapports.

Mais qui niera que les bases en soient absolument justes, que, partie de tous les faits d'électrolyse qu'elle explique, elle ne soit de plus conforme à la logique des choses, et qu'il n'y ait un magnétisme certain qui rapproche les atomes et les sépare, que tous deux, mesurés par les volts ou la thermochimie, ne concordent rigoureusement, avec une précision remarquable?

Or cela, c'est l'affinité, c'est l'équivalence, c'est ce que nous avons besoin de connaître et de mesurer, et qui nous sert à tout moment.

25. La thermochimie en électrolyse; déductions à en tirer par rapport aux réactions et aux lois de Berthollet. — Il y a aujourd'hui en physique des équivalents très bien établis de chaleur, d'électricité et de mouvement, dont le *Formulaire de l'électricien* d'*Hospitalier* donne les formules parfaites. Nous nous en sommes servis déjà (3 et 9). Aussi suis-je un des fervents de la thermochimie. On a vu les avantages que nous en avons obtenus, pour connaître d'avance la force électromotrice des piles et contre-électromotrice des bains galvaniques.

Il n'y a, à proprement parler, que quelques légers correctifs, comme les volts absorbés par le travail mécanique de dépôt d'un métal, les effets du changement de métal sur la ligne conductrice et les soudures, effets de Peltier, et la correction indiquée par la formule de Thomson et d'Helmholtz, mais négligeables tous deux dans la pratique courante.

Ce qui m'a, dès l'abord, troublé dans les nouveautés du jour, c'est que les règles posées par nos savants français semblent de plus en plus délaissées pour des thèses récentes, qui n'ont pas, comme les données de Lavoisier et de Berthollet, son élève, servi à toutes les découvertes, créé cette belle science de la chimie, et posé la base pour tant de progrès accomplis au XIXe siècle. « Chaque fois, avait dit Berthollet, qu'un composé volatil ou insoluble peut se former, il se forme toujours. » Aujourd'hui on ajoute : *à condition qu'il y ait un supplément de chaleur fournie par la réaction.*

Or, comme toutes nos analyses, toutes nos préparations, toutes nos découvertes partaient de là, pouvons-nous nous désintéresser de la vérité des principes qui nous ont guidés si longtemps, au début d'un ouvrage général de chimie. Je préviens que je n'ai pas cherché mes exemples dans les derniers replis de la chimie organique, où les acides sont à peine acides, pour savoir par exemple si l'acide oxalique enlèvera la chaux à l'acide azotique.

Malaguti en a indiqué autrefois les règles. Il a pris un équivalent d'acide sulfurique dissous, un d'acide azotique, un de potasse, les a mêlés et a versé de l'alcool. Tout y était soluble, sauf les sels formés, et il constata que, dans le précipité, l'acide sulfurique, qui est plus énergique, avait pris les deux tiers de la potasse, et l'acide azotique, moins énergique, un tiers. Il n'y eut donc pas exclusion de l'acide plus faible, mais partage proportionnel aux énergies en présence. Il varia les bases et les acides et arriva toujours à une double décomposition; mais, quand l'acide était trop faible, la quantité prise par lui était insignifiante ou nulle. La conclusion était que, si l'un des sels formés était insoluble et quittait le centre de réaction, ou si l'un des produits était volatil et s'échappait, une nouvelle décomposition se faisait, jusqu'à exclusion complète du produit insoluble et volatil. Mais il est évident que, si l'affinité est trop

faible ou s'il y a solubilité du produit dans le milieu, le précipité ne se fera pas. Mais il se fera, si nous nous servons, dans le cas cité plus haut, comme on le fait toujours, d'oxalate d'ammoniaque dans l'azotate de chaux. Sinon l'acide oxalique, à égalité d'équivalent, n'en eût précipité que 85 0/0.

Il en est de même de l'oxyde mercurique, qui peut enlever l'acide cyanhydrique à la potasse, de manière que le précipité de l'oxyde par la potasse ne se fait pas. Ici l'acide cyanhydrique a une grande affinité pour l'oxyde de mercure et une faible pour la potasse, ou, si l'on veut, les calories de la potasse dissoute, plus celles de l'eau, plus celles du cyanure de mercure, l'emportent à tous les points de vue sur les 64c,2 du cyanure de potassium dissous + 10c,75 pour l'oxyde de mercure = 74c,95, car il s'agit de 82c.6 + 34c.5 + 15c.5 = 132c.6. C'est une exception très compréhensible.

Troost, dans son *Traité élémentaire de chimie*, cite un certain nombre d'exceptions aux lois de Berthollet, dont beaucoup rentrent dans la catégorie indiquée, ou sont dues, je l'avoue très volontiers, au supplément de chaleur contenu dans les produits à l'état liquide. Le soin avec lequel sont faites les nouvelles expériences, les moyens dont on ne disposait pas du temps de Berthollet, peuvent amener des corrections utiles et justes dans ses prévisions générales.

Il n'en est pas moins vrai que, si nous restons dans le cadre des grandes réactions, comme de prendre les principales préparations depuis le premier des métalloïdes jusqu'à la soude, nous constaterons que toutes obéissent aux lois de Berthollet, même avec perte de calories, mais alors avec l'aide de la chaleur, et que toutes réussissent, selon ses prévisions, et dans les conditions où l'on pouvait juger de son temps.

Il y a gain de calories, en dégageant l'oxygène du chlorate de potasse ou du bromate. Il y a perte, si on le dégage du perchlorate ou de l'iodate.

Il y a gain, si l'on dégage l'hydrogène avec le zinc et l'acide sulfurique.

Il y a gain, en le dégageant par le fer au rouge, pour former de l'oxyde de fer magnétique. Il y a perte, si on décompose le protoxyde de fer par l'hydrogène ; mais, la vapeur d'eau formée quittant le centre de réaction, de même que dans les essais cités par Malaguti, il se fait un nouveau partage, jusqu'à épuisement final.

Il y a perte, pour décomposer la vapeur d'eau par le charbon, mais il se forme deux produits volatils, et la réaction s'opère.

Il y a gain, pour produire l'azote, avec l'azotite d'ammoniaque.

Il y a gain, pour produire l'acide azotique avec l'azotate de potasse et l'acide sulfurique.

Il y a perte, pour produire l'acide hypoazotique ou peroxyde d'azote par l'azotate de plomb.

Il y a gain, pour le bioxyde d'azote ou oxyde azotique par le cuivre et l'acide azotique.

Il y a gain, pour le protoxyde d'azote ou oxyde azoteux par l'azotate d'ammoniaque.

Il y a perte, pour l'ammoniaque par la chaux et le chlorure d'ammonium.

Il y a gain, pour oxyder l'acide sulfureux par l'acide azotique et la vapeur d'eau, et pour réduire l'acide sulfurique par le cuivre, mais perte par le charbon.

Il y a perte, pour préparer l'acide chlorhydrique par le chlorure de sodium et l'acide sulfurique.

Il y a perte, pour préparer le phosphore par l'acide phosphorique et le charbon, ou l'arsenic par l'acide arsénieux et le charbon ; gain pour préparer l'acide carbonique par l'acide chlorhydrique et le carbonate de chaux, perte pour calciner celui-ci au rouge, gain pour décomposer l'acide borique par le sodium, perte pour décomposer au four électrique la silice par le charbon.

Il y a perte considérable pour décomposer l'hydrate de potasse par le fer, ou le carbonate par le charbon.

Il y a perte, pour décomposer le carbonate de potasse ou de soude par la chaux, et gain par la baryte ou la strontiane, et ici sans faire intervenir aucune énergie calorifique ou autre.

Berthollet a raison dans toutes ces réactions. Et, si nous les poursuivions plus loin, le charbon et l'hydrogène décomposent une masse d'oxydes métalliques avec perte de calories.

Rendons hommage à la thermochimie, mais aussi à ceux qui ont été nos guides pendant un si long temps et ont contribué au magnifique développement des sciences.

D'ailleurs, il faut tenir compte de différents faits. Souvent nous avons dû chauffer; les affinités, que nous constatons à froid, diminuent avec la chaleur, la force expansive des gaz et des vapeurs prend le dessus sur la cohésion, et la réaction se fait, comme l'a prévu Berthollet.

Le composé qui se précipite passe de l'état liquide à l'état solide, en perdant de la chaleur, et donne à l'oxalate de chaux, au sulfate de baryte, au chlorure d'argent, un supplément de chaleur produite, et supérieur aux autres composés de la même catégorie, et la thermochimie prononce comme Berthollet.

D'autre part, les règles citées par Malaguti ont montré qu'il y avait partage proportionnel et rarement exclusion pour les affinités en présence, ce qui explique les actions de masse. Si peu que l'hydrogène

enlève d'oxygène au protoxyde de fer, avec le temps la réaction se fera. Berthollet avait encore raison.

D'ailleurs, le fait de chauffer change les conditions. Ainsi Berthelot a pu faire la synthèse de l'acétylène par l'arc électrique dans une atmosphère d'hydrogène, quoique ce gaz fût endothermique. Les 2.500° ne suffisaient-ils pas à lui rendre la chaleur perdue?

Et nous-mêmes, en électrochimie, ne faisons-nous pas du peroxyde de plomb au pôle positif, avec perte de calories sur le sulfate et l'azotate qui le produisent? Les calories sont fournies par le courant, s'il en manque.

26. La conclusion à tirer de cette étude est donc celle-ci. — Pour ce qui est des produits volatils, les thermochimistes ne prétendent nullement que la réaction ne se fera pas, si l'on fait intervenir la chaleur, et Berthollet la faisait intervenir, quand elle était nécessaire pour rendre les corps volatils, ou pour favoriser la réaction. Celle-ci réussissait, même en cas de perte de calories, comme pour la vapeur d'eau qui enlève l'acide carbonique au rouge à la potasse, bien que l'acide carbonique au rouge lui enlève à son tour l'eau à l'état de vapeur.

Pour ce qui est des produits insolubles, le fait de produire des composés insolubles, par le changement d'état physique, augmente la chaleur dégagée, satisfait aux lois de la thermochimie, et Berthollet retombait avec elle sans le savoir, mais la réaction se faisait. La loi des échanges proportionnels, entre des affinités voisines, permettait même de produire le précipité avec perte de calories, comme la chaux qui enlève l'acide carbonique à la potasse et à la soude, et sans l'intervention d'aucune énergie extérieure.

Ses lois avaient donc un caractère assez étendu, après avoir permis toutes nos principales préparations et analyses, pour être applicables, même en dehors des données fournies récemment par la thermochimie.

Mais elles échouent dans un certain nombre de cas, que nous appelions autrefois des exceptions, et que nos livres signalaient, quand la chose nous était utile. Or notez que presque tous les cas où Berthollet échoue sont ceux où l'on a affaire à des affinités très faibles, comme pour les acides acétique, oxalique, borique, cyanhydrique, les composés du mercure, l'action de l'ammoniaque sur la chaux, et que, dans le cas d'affinités très faibles, nous avons déclaré d'abord que les échanges proportionnels n'avaient pas lieu et les précipités ne se faisaient pas.

Ainsi corrigées, les lois de Berthollet restent applicables dans tous les cas, dût-on y trouver, à force de recherches, quelques exceptions qui étaient généralement connues.

Rendons donc hommage aux nouveaux moyens d'investigation dont dispose la science et aux services considérables qu'on en peut tirer.

Mais rendons aussi hommage à nos vieilles gloires françaises, dans un temps où l'appât des nouveautés étrangères tend à les faire une à une disparaître. Souvenons-nous de Lavoisier, de Claude-Louis Berthollet, de Gay-Lussac, et plus tard de Dumas, de Deville et Debray, de Regnault et de tant d'autres.

Nous en avions encore récemment, comme Berthelot, Moissan, etc., qui ont tenu très haut le drapeau de la science française.

Et la longue énumération de préparations diverses faite dans ce chapitre, qui sont venues toutes confirmer les principes posés à l'origine par ce grand chimiste, montre la reconnaissance incomparable que nous lui devons.

Que la science, qu'il a tant contribué à créer, lui qui en fut l'un des Pères, arrivée à son épanouissement, dispose de moyens pour en scruter tous les détails et les discuter, c'est comme une statue antique, que les siècles nous auraient léguée, et dont le bronze contiendrait dans sa composition quelques défauts, qui auraient permis au Temps d'y porter de légères atteintes.

Honorons la gloire, la science et les arts, quand nous les rencontrons!

Certes, je suis loin de dédaigner la science allemande. Je constate seulement que, si la chimie eut surtout en France son berceau, si elle s'y est développée surtout pendant son enfance et sa jeunesse, la fabrication des produits est surtout allemande aujourd'hui. L'Allemagne nous inonde de ses produits, de ses réclames et de ses formules.

Ses formules, nous l'avons vu, ne répondent plus aux besoins du travail scientifique, auquel nous nous sommes livrés; elles ont été repoussées longtemps par nos savants d'il y a quarante ans, comme Pelouze et Frémy, comme Jamin, qui les connaissaient et les trouvaient en contradiction avec les travaux qu'ils nous ont légués.

L'Allemagne se développe aujourd'hui; elle utilise ses chutes d'eau, les dépôts de ses mers antérieures, comme à Stassfurt, pour en extraire le chlorure de potassium, le brome, etc. Elle travaille les minerais de zinc, de cobalt, de nickel. Elle nous devance pour la fabrication et le commerce.

Nous aurons même à puiser souvent dans le *Traité de Chimie industrielle* de *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, que la librairie Masson a fait traduire de l'allemand. Elle fabrique, mais elle ne fut pas créatrice de l'œuvre.

En citant cet ouvrage comme les autres livres signalés dans l'INTRODUCTION ou la PARTIE PRÉLIMINAIRE, je ne fais pas œuvre de copiste; je produis une œuvre générale et personnelle, j'examine le point où le

autres sont parvenus. Là où ils citent quinze méthodes, je recherche la meilleure, comme le procédé Castner pour le potassium et le sodium, Kellner pour la potasse ou la soude. Si les renseignements sont insuffisants pour le montage, j'essaye et je complète. Si, comparés à l'étude générale que j'ai faite, ils sont erronés, je fournis une méthode plus parfaite. S'ils manquent, et c'est la plupart des cas, j'arrive pour tous les produits à donner un moyen de les fabriquer, et, s'ils les ont par la chimie ordinaire, j'en donne une méthode nouvelle par l'électricité.

Très souvent du produit naturel j'extrais par ces moyens le produit définitif.

Mais, quel que soit le développement qu'ont pris ces fabrications qui nous sont chiffrées toujours en formules nouvelles, gardons celles qui ont servi à faire les découvertes, comme plus accessibles à l'esprit, plus conformes aux faits; fuyons le labyrinthe, s'il est devenu impossible de s'y retrouver; conservons de plus Berthollet, le grand chimiste qui a guidé les travaux de développement de tout un siècle, en corrigeant par des exceptions, quand bien rarement il s'égare, et en en donnant le motif.

27. Formules à adopter en électrochimie. — Le chapitre actuel nous a montré toute la perturbation apportée par les formules nouvelles (21), non seulement en amenant des monovalents, bivalents, trivalents, tétravalents, etc., au lieu d'équivalents, mais en attribuant tout l'oxygène à l'acide, ce qui amènerait de telles complications pour l'étude complète des acides en *eux* ou en *ique*, des protoxydes, sesquioxydes et bioxydes, qu'il faudrait un nouveau Champollion pour en déchiffrer les hiéroglyphes. Nous aurons donc le courage scientifique de ne pas les suivre, d'autant que, en outre de la loi des volumes, des chaleurs spécifiques, des différents genres de cristallisation, il n'est aujourd'hui jusqu'aux températures d'ébullition et de congélation des dissolutions, qui ne servent de prétexte pour changer la langue des Égyptiens eux-mêmes, en cours d'étude, et rendre les hiéroglyphes indéchiffrables. Nos arrière-neveux n'y comprendraient plus rien. Toutefois nous commenterons toujours les nouvelles formules et les donnerons également. Ce sont elles qui figureront en tête des chapitres, et dont nous donnerons la valence.

Si l'on avait gardé les équivalents, je me serais contenté de signaler la valence de sept corps simples sur les quarante signalés, comme regrettable et plus compliquée. Mais, quand on a vu le tableau des équivalents électrochimiques, chimiques et des poids atomiques (22), on est frappé de la simplicité qu'offriraient les équivalents électrochimiques

et on est tenté de les adopter. La discussion porte donc principalement sur l'adoption des équivalents anciens ou des équivalents électrochimiques.

Dans les poids atomiques, il y a vingt-huit altérations de la valence électrochimique, dont six avaient été déjà altérés précédemment pour des questions de cristallisations ou autres, et cinq le sont deux fois, puisqu'on les a retouchés à nouveau.

Dans les métalloïdes, six sont devenus bivalents et deux l'étaient déjà : ce sont O, S, Se, Te, puis P et As, qu'on avait eu tort de doubler (voyez CES CHAPITRES), C et Sb, si on le range parmi les métalloïdes. Si vaut une fois et un tiers l'ancien équivalent, mais, en électrolyse, je ne l'ai obtenu que par réaction secondaire, où le courant est toujours proportionnel à l'oxygène qu'on lui attribue et donne le même chiffre, qu'on formule SiO, SiO^2, SiO^3 ou SiO^4, car il y aura toujours sept de Si pour huit de O, ou quatorze de Si pour seize de O (nouvelle formule), etc.

Dans les métaux, quatorze sont devenus bivalents, quatre trivalents et un tétravalent.

Il y a donc en tout douze monovalents, vingt-deux bivalents, quatre trivalents, un tétravalent, et un insuffisamment déterminé, sur quarante (Voir 362 pour ce dernier).

Ce n'est pas tout : les sesquioxydes, se marquant Al^2O^3, deviennent hexavalents dans la formule.

Voilà le travail auquel il faut se livrer avant d'actionner un bain, quand tout est prêt : dynamo, fourneau, bassin, mécanicien. Pour faire un livre spécial, ne vaut-il pas mieux mettre le chiffre immédiatement ? On m'en sera reconnaissant. Je ramène donc, en tête des chapitres, à l'équivalent électrochimique.

Mais il n'y a pas que des chimies électrolytiques. Si l'on puise les formules dans une autre, il faut pouvoir les traduire. Alors on se servira du tableau du 22. Si l'on voit Al^2 (*nouvelle formule*), cela fera 54 ; on lira l'équivalent électrochimique et on verra que ce chiffre est hexavalent $= 6 \times 9$, équivalent électrochimique de Al ; ou (*ancienne formule*) 27 : il est trivalent. Si c'est Pt, il est tétravalent :

$$194,4 = 4 \times 48,6,$$

en formule atomique, ou bivalent :

$$97,2 = 2 \times 48,6,$$

en équivalent ancien.

Mais, s'il y a du fer ou du manganèse, comme ils peuvent être à

différents degrés d'oxydation ou de sulfuration, la traduction des anciennes formules est simple ; dans les nouvelles, la moindre trace d'arsenic ou d'antimoine oblige à rechercher si c'est un sel en *eux* ou en *ique*, et il faut des connaissances de géologie très étendues pour départager le soufre qui appartient au fer ou à l'arsenic, car tout est groupé ensemble.

Dans les analyses, les composés arsénieux sont réductibles par le courant, et les composés arséniques irréductibles. C'est même un moyen de les séparer de l'antimoine ; je ne pose donc pas une question qui ne se présentera jamais.

Au contraire, j'insiste tout spécialement, car, en formulant FeO,SO^3, je sais parfaitement que j'ai affaire à un protoxyde, dont l'équivalent est 28, et à SO^3 qui reste inaltéré, et, en formulant ZnO,SO^2, que j'ai affaire à un sulfite, déposant Zn, et dont SO^2 s'oxyde avec dégagement lent. Et, si je dissous AgO,SO^2 dans NaO,SO^2, l'acide se décomposera au pôle négatif et me donnera du sulfure d'argent.

Donc je ne peux pas suivre les formules atomiques, qui ne me donnent aucune indication, et je suis obligé, dans les réactions, de m'appuyer spécialement sur les anciennes, tout en citant les nouvelles.

Je dirai plus, car j'isole K, comme Fe, comme Sn ou Cu, dont le métal va au pôle négatif, à équivalent égal pour les protoxydes, à demi-équivalent pour les bioxydes, à 2 équivalents pour les sous-oxydes, par rapport à l'oxygène dégagé.

Donc, je dois dire : sulfate de protoxyde de cuivre ou d'étain, et par une conséquence logique, si je recueille le potassium dans le mercure, comme c'est son oxygène qui se dégage, l'acide sulfurique restant inaltéré : sulfate d'oxyde de potassium ou de potasse, et non sulfate de potassium.

Nous avons vu, à la suite (23), toutes les raisons mises en avant, pour amener une perturbation semblable dans nos travaux et réactions, leurs lacunes, leurs écarts, leurs résultats contradictoires. Wurtz amené lui-même à dire que ce n'était peut-être qu'une hypothèse. Nous avons montré les objections de savants en renom, auxquelles on n'a pas répondu, celles des électrochimistes, et, comme il s'agit ici d'électrochimie, nous les avons fait toucher du doigt.

Au paragraphe 26, nous avons fait voir, dans nos conclusions, d'où nous venaient ces altérations et l'utilité de nous attacher à nos gloires françaises, tout en reconnaissant les qualités que peuvent avoir nos voisins, comme quoi c'était grâce aux grands génies de notre pays que la science était née, s'était développée, alors que les Allemands se sont contentés de faire un commerce étourdissant de ses produits. En changeant à tout moment la clef de la musique, ne risque-t-on pas d'entraver

l'orchestre qui doit exécuter le concert, et le compositeur qui cherche de nouvelles mélodies, et doit écrire en *fa* tout ce qu'il avait fait en *sol?*

Mais j'ai confiance : les Vestales ne laisseront pas éteindre le *feu sacré;* j'en ai gardé l'immortelle espérance; un jour, la petite étincelle renaîtra, et la lumière fera éclater le boisseau sous lequel on avait menacé de l'éteindre.

TOUTE LA CHIMIE MINÉRALE
PAR L'ÉLECTRICITÉ

MÉTALLOÏDES

LES ÉLÉMENTS DE L'EAU

OXYGÈNE :

$$\frac{O}{2} = 8.$$

1 ampère-heure = 0gr.29904 ou 208 centimètres cubes.

28. Sa place dans la nomenclature. — Le corps le plus électronégatif est le fluor. C'est donc lui qui devrait se trouver en premier; mais, outre que le fluor est rare et l'oxygène le corps le plus répandu à la surface terrestre, ses propriétés ne pourraient s'étudier en électrolyse sans une étude préalable du chlore, tandis que l'oxygène se dégage dans l'électrolyse des acides, des oxydes et des sels, forme un des éléments constitutifs de l'eau, qui est si fréquemment employée. Il occupe donc une place royale, dont on ne peut le détrôner, à raison des lumières incomparables qu'il projette dans cette grande étude, que nous allons aborder ensemble, et de la fréquence des cas où nous sommes appelés à le rencontrer.

29. Son équivalent. — C'est celui que Dumas a trouvé en opérant pendant 15 jours de 22 heures chacun, en pesant l'oxygène à l'état solide dans l'oxyde de cuivre, le réduisant par l'hydrogène, et pesant l'eau retenue par des substances desséchantes, avec un tube témoin rempli d'acide phosphorique anhydre, dont le poids ne doit pas changer pendant la durée de l'expérience. Les retouches très légères qui y ont été faites partent de la densité à l'état de gaz, et, pour qui connaît les difficultés de la prendre avec une très grande précision, on ne s'étonnera

pas que *Troost*, dans son *Traité élémentaire de Chimie*, ait conservé le chiffre de Dumas. Nous faisons de même.

30. État naturel de l'oxygène. — L'oxygène existe dans l'air dans la proportion de 20,85 0/0, mêlé d'azote, d'acide carbonique, de vapeur d'eau, d'ammoniaque et des gaz récemment découverts : l'argon, le néon, le krypton, le métargon. Il y entretient la respiration et la combustion. Il forme les huit neuvièmes de l'eau en poids. On le rencontre dans les oxacides, les oxydes métalliques et les sels formés par la combinaison des deux. La plupart des roches, des minéraux contiennent de l'oxygène dans leurs éléments. C'est un des principes constitutifs de la matière organique. Son rôle dans la combustion, dans le grillage des minerais, son action dans les phénomènes vitaux et la fermentation des substances animales et végétales suffiraient à lui assurer une place prépondérante.

31. Sa préparation. — L'eau ne conduit pratiquement pas; les sels sont plus résistants que les acides, les alcalis sont exposés à se carbonater à l'air, et, bien que retenant l'acide carbonique jusqu'au niveau du bicarbonate, conduisent un peu moins que les acides. On se sert donc en général du voltamètre et d'eau acidulée par l'acide sulfurique.

Les appareils du commerce ont de nombreux défauts : le fond de cire et colophane ne conduit pas, les tubes non plus ; il ne reste que le petit intervalle entre les tubes de verre et le fond de cire ; l'eau trop peu acidulée oppose une résistance assez grande au courant ; les fils de platine sont trop minces, et il suffit d'un fil d'un dixième de millimètre et de 7 centimètres de long pour faire 1 ohm.

J'en ai un de 300 centimètres cubes avec deux tubes gradués de 25 centimètres cubes chacun ; sa résistance est de 34 ohms avec $12^{gr},50$ d'acide sulfurique monohydraté par litre, et mesurée avec 94 volts. Avec 10 volts seulement, l'eau acidulée opposant une force de potentiel d'environ $1^{v},8$, nous aurions, au moyen de 5 accumulateurs :

$$\frac{10^{v} - 1^{v},8}{34^{\omega}} = 0^{a},241,$$

mais les accumulateurs, comme les piles, pour ces grandes résistances, sont influencés au delà de la loi d'Ohm, soit environ $0^{a},2 = 41^{cc},6$ en une heure.

Voici comment je m'y suis pris pour avoir un bon voltamètre (*fig.* 6) : La cloche renversée, qui forme cet appareil, contient plus d'un litre d'acide sulfurique *pur* au dixième (la présence d'une petite quantité de sulfate de plomb pouvant causer des erreurs dans les dosages). Comme électrodes, j'emploie deux fils de platine de 1 millimètre de diamètre

qui sont reliés par de bonnes soudures aux bornes. J'ai essayé du fond de gutta, mais elle se dilate en été et se contracte en hiver; elle se désagrège totalement quand le voltamètre chauffe. Le celluloïd, dissous dans l'acétone, résiste aux acides et est attaqué par les alcalis; de plus, il se détache en écailles. Les tubes en verre effilés sur un bec Bunsen, au bout desquels on a soudé des fils de platine par un jet de chalumeau, et dans lesquels on a versé du mercure, laissent à la longue pénétrer du liquide entre le verre et le platine, des gaz se dégagent à l'intérieur et interceptent le courant.

Le mastic des physiciens, composé de 5 parties de colophane, une de cire et une de colcothar, est le seul qui ait le même coefficient de dilatation que le verre, et celui qui résiste le mieux. Je l'ai appliqué en le versant à chaud dans la cloche, sur fond de sable posé sur un appareil de chauffage, où il est resté liquide près de deux heures, pour chasser les dernières traces d'humidité et produire parfaitement l'adhérence du verre et des fils retenus par un bon bouchon.

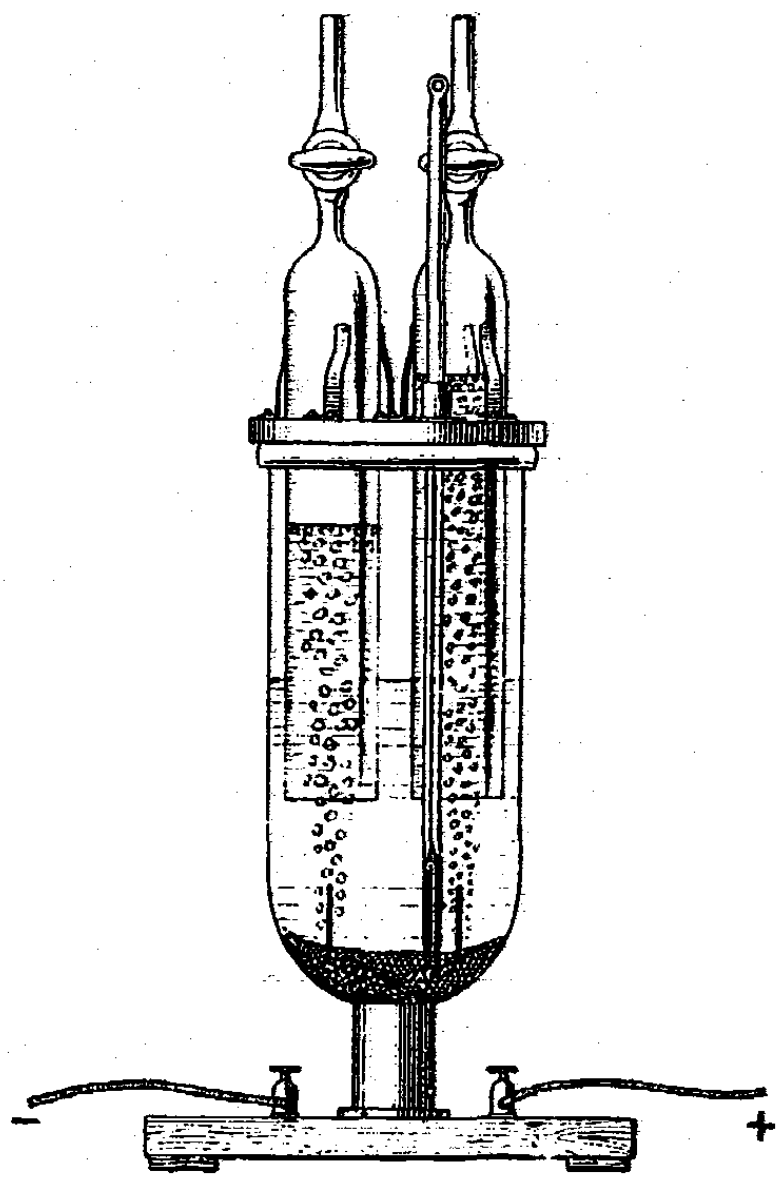


FIGURE 6.

Deux tubes gradués de 250 centimètres cubes sont suspendus au-dessus des fils, au moyen d'un couvercle en acajou, où ils glissent sur coulisse de velours et sont retenus par trois griffes de cuivre chacun. On essaye la hauteur où l'on doit les fixer pour qu'aucune bulle de gaz ne soit perdue. Deux robinets d'aspiration en verre permettent de faire monter le liquide jusqu'à un point d'affleurement près des robinets, que le contact de l'acide rendrait sans cela très durs et impossibles à faire fonctionner.

Cet appareil, chargé en acide de 1.10 de densité, avec thermomètre divisé en dixièmes de degré à l'intérieur du liquide, m'a permis de faire des dosages très exacts et de vérifier un ampèremètre de la maison Bré-

guet, avec lequel il est retombé rigoureusement, et en poussant le courant jusqu'à 7 ampères, soit 24^{cc},27 d'oxygène par minute, supposé sec, à 0° et 760 millimètres de pression mercurielle.

La préparation de l'oxygène avec cet appareil, auquel on peut adapter un tube à dégagement pour le recueillir sur l'eau, commence à devenir très sérieuse. Mais j'ai renoncé complètement à l'oxygène dans les dosages : 1° il est trop soluble ; 2° une partie se condense en ozone ; 3° l'ozone est excessivement soluble. Dans cette expérience, je perds facilement quelques centimètres cubes, variables selon le genre de liquide, la température et le degré de saturation de l'eau.

On a imaginé récemment des voltamètres à gaz tonnant, recueillant les deux gaz, au moyen d'un flacon dans lequel aboutissent deux lames de platine, et dont les gaz sont recueillis sur l'eau dans un tube gradué. Ce genre de voltamètre ne m'a donné que des déceptions. Un fort courant échauffait les gaz, les dilatait et les saturait d'humidité. Le dosage était trop fort. Un faible courant, par la lenteur du dégagement, les laissait refroidir ensuite ; ils se contractaient, et le dosage était trop faible. L'hydrogène, étant presque insoluble dans l'eau, m'a seul donné des dosages rigoureux. Nous y reviendrons au CH. DE L'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL (515).

32. Comment on peut le recueillir dans les autres préparations. — Préparer de l'oxygène par voie électrolytique sera toujours onéreux ; mais il y a tant de bains qui en dégagent qu'il peut y avoir intérêt à recueillir l'oxygène perdu dans une préparation. C'est ainsi que, dans celle des acides sulfurique, azotique, phosphorique, chlorique, perchlorique que nous allons aborder, chaque équivalent d'électricité nous donnera en plus 3^{lit},56 d'oxygène, soit 1.000 litres environ pour 180 équivalents d'acide, calculés sur le rendement théorique, et plus souvent pour 100 équivalents effectifs, soit par 5 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté. Là, il y a utilité à le recueillir.

Deux cas se présentent, selon qu'il faut ou non faire intervenir un vase poreux.

Dans le premier, par exemple, l'électrolyse du sulfate de cuivre jusqu'à décoloration du liquide, il suffit d'une cloche à dégagement au-dessus de l'anode en platine, car les charbons et cuivres platinés ne m'ont donné que de mauvais résultats, le charbon se désagrège toujours un peu et le platine fondu, laminé ou forgé, réussit seul à l'anode. Toutefois on peut l'employer laminé très mince, formant étui autour d'une tige de cuivre dans laquelle se répartit la chaleur qui monterait trop sans cela.

Dans le second, je ne puis conseiller les cloisons poreuses, aucun mastic ne m'ayant pleinement satisfait. Il n'y a donc que le vase poreux

avec une cloche plus petite, si l'on tient à prélever des échantillons de l'acide produit; on aura soin seulement que l'oxygène ne s'échappe pas en dehors. Quant au bassin de préparation, il devra être sur fond de bois ou d'asphalte, c'est-à-dire isolé.

Dans les cas très rares où il n'y aurait pas à surveiller la fabrication de l'acide, on verra à la production du chlore (**49** et *fig.* 8) un vase poreux avec joint hydraulique dans le haut pour recevoir les bords de la cloche; mais ceci est plus spécial au chlore qu'à l'oxygène.

La cloche à dégagement doit porter deux tubulures, l'une centrale pour y fixer la tige servant d'anode, l'autre latérale pour le dégagement de l'oxygène (*fig.* 7, voir **40**).

33. Actions secondaires. — L'oxygène oxyde les acides sulfureux, chloreux, azoteux dans les azotites, arsénieux, le manganèse et le chrome, les sels de protoxyde de fer, comme on le verra à chacun des chapitres qui les concernent et dans les conditions qui s'y trouveront décrites. Une anode inattaquable (platine, or, charbon) le laisse seule dégager; les autres forment des sous-oxydes, protoxydes ou peroxydes selon les cas. Les autres actions secondaires sont examinées dans les chapitres correspondants, comme l'acide persulfurique, etc.

34. Caractères et dosage. — L'oxygène se reconnaît en y introduisant une allumette présentant quelques points en ignition. Elle se rallume avec un grand éclat. Le bioxyde d'azote ou oxyde azotique y produit des vapeurs rutilantes absorbables par l'eau. Le premier caractère est commun avec le protoxyde d'azote ou oxyde azoteux; le second sert à le caractériser ensuite au besoin, au moyen d'une lame de cuivre et d'acide azotique, qui dégagent le bioxyde d'azote dans l'éprouvette.

Les acides et les sels contenant de l'oxygène en laissent seuls dégager à l'anode; les autres, du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, sélénium ou tellure. Seul le fluor, décomposant l'eau pour former de l'acide fluorhydrique et de l'oxygène, en donne, mais il est aisé de le reconnaître par son action sur la silice ou le verre.

Rien n'est donc plus facile que de reconnaître la nature d'un sel par ce moyen.

Quant au dosage de l'oxygène, il ne se fait jamais directement. Dans le sulfate de zinc par exemple, on dose l'acide sulfurique d'une part et le zinc ou l'oxyde de zinc de l'autre. Le dosage de l'oxygène s'y trouve compris. Mais l'eau peut être analysée dans le voltamètre pour sa proportion d'oxygène et d'hydrogène, après avoir été acidulée par l'acide sulfurique.

35. Emploi. — Ce gaz sert dans le laboratoire pour les hautes températures, soit pour la lumière Drummond qui est employée souvent aux

projections lumineuses, soit pour le four à chaux, où se fait la fusion du platine. On l'emploie également après asphyxie ou pour la respiration artificielle des malades.

Au prix où il est livré à Passy et envoyé dans les laboratoires, comprimé à 120 atmosphères dans des cylindres d'acier, il serait peu économique d'en chercher la fabrication par voie d'électrolyse, sinon comme résidu de fabrications plus lucratives. Toutefois, dans les *sanatoria*, où l'éclairage est fourni par des chutes d'eau et où l'électricité est inutilisée pendant le jour, si les docteurs le jugent utile pour les malades, on peut produire l'oxygène ozonisé au moyen d'un bain de sulfate de soude, qui le fournirait exempt de vapeurs d'acide. Ce bain oppose une force contre-électromotrice de polarisation de $2^{v},18$ et une résistance en ohms environ trois fois et demie plus grande que celle de l'acide sulfurique. Un grand nombre d'appareils à plateaux ou à cylindres, à effluves ou étincelles électriques, donnent également à l'oxygène les caractères de l'ozone.

HYDROGÈNE :

H = 1.

1 ampère-heure = $0^{gr},03738$ ou 416 centimètres cubes.

36. Sa place dans la nomenclature. — L'hydrogène, par ses propriétés électrochimiques, surtout en chimie minérale, devrait être rangé parmi les métaux entre le zinc et l'étain. Mais, comme l'oxygène, il est tellement répandu dans la nature, nous aurons si souvent le dégagement de l'hydrogène au pôle négatif, que nous ne pouvons aborder cette étude sans le connaître au point de vue de ses propriétés multiples. La combinaison qu'il forme avec l'oxygène, l'eau, est le dissolvant constamment employé en électrolyse, et il est rare qu'elle ne donne lieu à une action secondaire dégageant de l'hydrogène.

Par action directe, il s'en dégage de l'électrolyse des hydracides, dont nous allons commencer l'examen, de celle des oxacides, considérés comme sulfate d'hydrogène, phosphate d'hydrogène, etc., et par action secondaire également, chaque fois que nous électrolysons une base soluble ou un sel dont le métal décompose l'eau, soude, sulfate de magnésie, chlorure de manganèse, ou dont le métal est supérieur à l'hydrogène, en présence d'un acide, comme le chlorure de fer mêlé d'acide chlorhydrique, le sulfate de zinc mêlé d'acide sulfurique.

Enfin, dans un grand nombre de cas, où le produit attendu théoriquement n'est pas l'hydrogène, nous en rencontrerons, soit par un courant

trop fort qui sépare mal les métaux, hydrogène considéré comme métal et métal d'affinité inférieure, dans quelques-uns des sels formés par des bioxydes ou des peroxydes, dans la réduction toujours incomplète du silicium ou de l'arsenic par l'hydrogène, dans l'action du cyanure de potassium redissolvant les métaux partiellement ou totalement à la cathode, et cela peut s'étendre jusque dans les bains d'or ou d'argent par l'action du cyanure sur la cathode de cuivre. Il en est de même pour un bain trop acide, redissolvant le métal déposé ou sous-jacent.

37. Son équivalent. — C'est encore une raison d'examiner l'hydrogène en cet endroit, que son équivalent, qui a servi de base pour indiquer celui de tous les corps. Comme il était le plus petit, on l'a pris pour en faire l'unité :

$$H = 1.$$

Au début, on n'avait trouvé que des multiples de l'unité :

$$S = 16, \qquad Fe = 28, \qquad Ag = 108,$$

mais des méthodes d'investigation plus parfaites découvrirent souvent des fractions :

$$Se = 39{,}55, \qquad Ba = 68{,}5, \qquad Pb = 103{,}5.$$

Par essai direct, on constata que l'ampère-heure en déplace $0^{gr},03738$ ou $416^{cc},1$ exactement. Si nous divisons 1 gramme par $0^{gr}.03738$, nous obtenons 26,7522 ampères-heure qui forment l'équivalent d'électricité nécessaire pour déplacer l'équivalent de tous les corps. De plus, 1 gramme divisé par 0,08984, qui est celui du poids par litre de l'hydrogène, nous donne comme équivalent en volume $11^{lit}.1309$. L'équivalent en volume de l'hydrogène étant représenté par 2, et celui de l'oxygène par 1, nous avons $5^{lit},5654$ ou la moitié pour celui de l'oxygène.

Pour les dosages de précision, l'ampère-minute déplace $6^{cc},935$ d'hydrogène sec, à 0° et 760 millimètres de pression mercurielle. Nous renvoyons pour cette partie au CH. DE L'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL.

38. État naturel. — L'hydrogène existe dans l'eau, dont il forme un neuvième en poids. On le trouve dans les hydracides, qui sont plutôt des produits de réaction de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium, le chlorure de sodium, etc. Pourtant l'acide sulfhydrique existe dans la nature, l'acide chlorhydrique dans l'estomac des animaux.

En chimie organique, on le trouve uni au carbone dans les pétroles et hydrocarbures naturels, au carbone et à l'oxygène dans le sucre, l'amidon (hydrates de carbone), les corps gras. Les corps azotés : albu-

mine, fibrine, gélatine, gluten, caséine, légumine, contiennent en plus l'azote. C'est de leur décomposition que vient généralement l'ammoniaque, dans les phénomènes de fermentation ou de combustion, et qui donnera lieu à son étude et à celle de l'ammonium ; celui-ci prendra rang parmi les métaux. Quant aux corps organiques eux-mêmes, bien peu sont électrolysables directement.

39. Préparation. — Par les piles, il n'y faut pas songer : elle coûtera toujours moins cher par le zinc et l'acide sulfurique directement qu'en les mettant dans les piles. Nous aurions, comme dépense en plus : le dépolarisant, l'amalgamation, les pertes produites dans les courants ; un élément au bichromate donnerait peu, les autres éléments rajoutés en tension n'augmenteraient pas la somme des ampères fournis, et le travail serait plus lent que la production directe.

Même par dynamo, 1.000 ampères-heure ne produiraient que 416 litres, tandis qu'un bon appareil à hydrogène continu en fournit facilement 500. Nous ne nous occuperons donc que de le recueillir comme résidu de fabrication. Mais, dans tous les cas où nous aurions besoin de le produire en petit par électrolyse ou d'effectuer des dosages, l'appareil est le même que celui décrit précédemment (*fig.* 6).

40. Comment on peut le recueillir dans les autres préparations. — Toute électrolyse d'acide, de sel alcalin ou alcalino-terreux, de métal supérieur à l'hydrogène en liqueur acide, en fournit à la cathode. Prenons donc le cas le plus fréquent, comme l'électrolyse du sulfate, du phosphate ou du chlorate de soude, pour en retirer l'acide. Nous avons déjà recueilli l'oxygène ; recueillons en plus l'hydrogène (*fig.* 7).

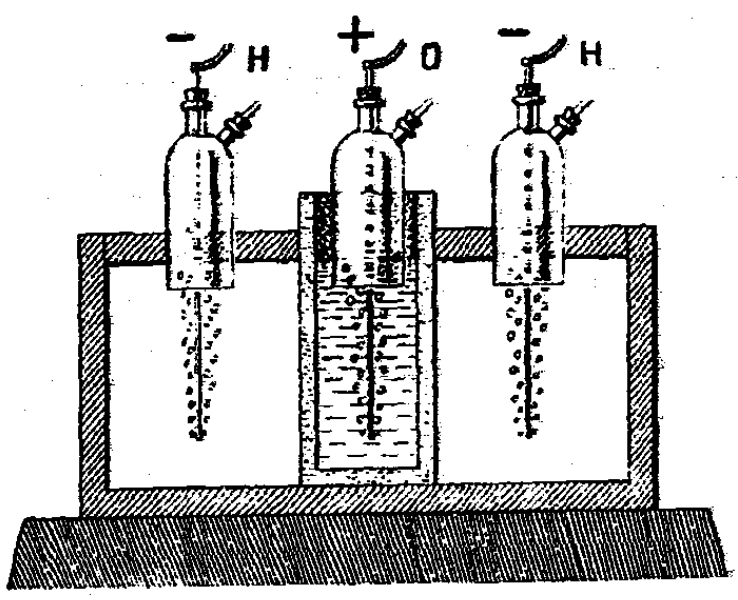


FIGURE 7.

Il est évident que l'on peut changer la disposition indiquée par l'adjonction d'une ou plusieurs cloches à dégagement. Ici nous donnons la forme la plus simple : un bassin en portland sur fond d'asphalte, dans lequel nous plongeons un vase poreux où se rendra l'acide. Au-dessus des électrodes, une cloche à dégagement pour recueillir les gaz. Entre la cloche positive et le vase poreux est un espace libre pour puiser avec une pipette en verre et suivre la production d'acide par des dosages.

Nous avons recueilli précédemment 1.000 litres d'oxygène par 5 kilogrammes d'acide sulfurique produit pratiquement. Cette quantité correspond à $7^{kg},88$ d'acide phosphorique à 45 0/0 et à $25^{kg},16$ d'acide chlorique à 30 0/0. Nous obtiendrions en plus pour ces quantités 2.000 litres d'hydrogène.

Ces avantages ne sont pas à négliger en pratique.

41. Actions secondaires. — L'hydrogène réduit l'acide azotique concentré, et non dilué ou affaibli (principe des piles de Bunsen, tant que l'acide marque plus de 28° B.): on peut par ce moyen dégager dans cet acide du bioxyde d'azote ou oxyde azotique au pôle négatif. Dans les azotates alcalins, c'est le métal lui-même qui réduit l'azotate en azotite. Il réduit les acides sulfureux, sélénieux, tellureux, chloreux, hypochlorique appelé aujourd'hui peroxyde de chlore, arsénieux et, dans certains cas, l'acide silicique. De même, les acides manganique, permanganique, chromique (principe des piles au bichromate), mais pas les sels de peroxyde de fer. Il réduit également les sels d'étain, de cuivre, de bismuth, en un mot tous ceux qui vont de l'étain jusqu'à la fin de la nomenclature, voir 22. Pour ces réductions partielles ou totales, les indications seront données à chacun de ces divers produits.

42. Caractères et dosage. — L'hydrogène brûle à l'air avec une flamme bleu pâle: si on y dégage du chlore électrolytique, ce gaz l'absorbe à la lumière, sans dépôt de soufre, arsenic ou autre.

Le dosage de l'eau en hydrogène et oxygène est facile. Pour le reste, tout est possible sur chaque produit isolé : ainsi l'acide chlorhydrique, en fixant le chlore sur de la poudre d'argent au pôle positif: l'hydrogène s'arrête aussitôt la décomposition de l'acide; on peut du reste isoler le chlorure d'argent, en le dissolvant dans l'ammoniaque et le reprécipitant par l'acide chlorhydrique. On peut détruire l'ammoniaque par le chlore ou le brome, et doser l'azote isolé. On verra comment chaque métal se comporte en l'introduisant comme anode dans les divers acides: on peut ainsi fixer l'acide phosphorique ou chromique sur l'argent, plus difficilement l'acide sulfurique qui forme des peroxydes quand le sulfate est insoluble, comme avec le plomb et l'argent, et ne réussirait, et encore est-ce aléatoire, qu'avec l'antimoine et le bismuth. Les chlorates étant solubles généralement comme les azotates, il serait plus difficile d'en fixer l'acide. En tous cas, le métal à employer comme anode serait différent à chaque acide: une base alcaline par action secondaire entretiendrait indéfiniment le départ d'hydrogène, et les actions secondaires de ce dernier exposeraient à de nombreuses absorptions de ce gaz, à moins d'opérer sur des produits purs.

Quel est le chimiste, dans ces conditions, qui se risquerait à signer une méthode d'analyse, valable pour tous les cas qui peuvent se présenter?

43. Emplois. — L'hydrogène sert au gonflement des ballons, aux expériences de chalumeau, là où la combustion du gaz d'éclairage dans l'oxygène donne une chaleur insuffisante, comme pour certains métaux de la famille du platine. On se sert du chalumeau alimenté par l'hydrogène et l'air pour la soudure autogène du plomb. Dans les laboratoires, il sert à la réduction à chaud de plusieurs oxydes, chlorures et sulfures.

Mêlé à des vapeurs d'hydrocarbures, comme la benzine et l'essence de térébenthine, il devient éclairant. Un cinquième d'acétylène en fait un gaz parfait pour l'éclairage et les becs de Bunsen.

EAU :

$$\frac{H^2O}{2} = 9.$$

1 ampère-heure = 0gr,33642.

44. État naturel. — L'eau existe dans les mers et les océans, s'évapore et forme des nuages qui se résolvent en pluie, et viennent alimenter les nappes souterraines et les rivières. La faible température qui règne sur les hautes montagnes y amoncelle des neiges et des glaciers, dont la fusion concourt également à alimenter les fleuves, les lacs et les sources.

De plus, elle humecte les terrains, y entretient la vie végétale, passe dans le corps des animaux, où elle forme une grande partie de leur sang, de leur chair et de tous leurs organes. Ses dissolutions, son évaporation, les fermentations qu'elle favorise, concourent pour une grande partie aux phénomènes de la vie naturelle.

45. Résistance au courant. — Sa résistance est grande pour les courants, et d'autant plus qu'elle est plus pure. Nous l'avons trouvée de 43.000 ohms-centimètre pour l'eau distillée, à la limite de précision de nos appareils, ce qui n'est conséquemment que très approximatif; mais la moindre impureté la change notablement (Voir HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL, **516**). Elle diminue considérablement pour l'eau de source ou l'eau pluviale.

Malgré cela, les corps organiques desséchés ne conduisent pas, et c'est à l'eau que la plupart doivent leur conductibilité, qui n'est plus négligeable quand il s'agit de grandes surfaces ou de forts voltages. Ainsi les fils nus, par le contact des arbres ou des briques et des pierres,

laissent écouler et perdre leur fluide électrique; la terre conduit ainsi que les rivières, le corps humain conduit pour l'électricité statique ou l'électricité d'induction, qui donnent beaucoup de volts et peu d'ampères. Il est déjà dangereux de toucher des fils chargés de centaines de volts. En Amérique, on exécute les condamnés à l'électricité.

Une pile de Bunsen, du modèle que nous avons indiqué (16), chargée en eau, sous une pression de 110 volts, laisse passer 2 ampères, en trois minutes arrive à l'ébullition, et les ampères montent à 12.

Ainsi, comme la plupart des oxydes métalliques, l'eau ne conduit que très peu et d'une manière négligeable dans les dissolutions. Si on se souvient de ce que nous avons dit, que le courant n'est qu'une orientation dans les bains (24), l'eau ne peut s'orienter, mais le sel ou l'acide seuls, et l'acide lui-même n'est qu'un sel d'hydrogène. Ce n'est donc jamais l'eau qui se décompose, mais le sulfate d'hydrogène par exemple, ou le sodium qui déplace l'hydrogène par action secondaire, comme on peut le prouver en le recueillant sur une cathode de mercure. Aussi aboutit-on à ce résultat curieux, que l'acide sulfurique anhydre (anhydride sulfurique), formé d'éléments électronégatifs, ne conduit pas, que l'eau ne conduit pas, et que le sulfate d'hydrogène conduit.

46. Eau oxygénée. -- Il s'en produit une petite quantité dans l'électrolyse, dont on peut constater la présence par l'acide chromique qui y bleuit, mais il se fait en même temps de l'ozone, et l'un et l'autre se détruisent. Il y aurait donc une mise au point, qui n'est pas encore faite, soit pour isoler l'eau oxygénée, soit pour éliminer l'ozone. Ce travail n'étant pas encore réalisé, je le signale simplement comme une découverte possible dans l'avenir.

PREMIÈRE CATÉGORIE DES MÉTALLOÏDES

LA FAMILLE DU CHLORE

FLUOR[1], CHLORE, BROME, IODE

CHLORE :

Cl = 35,5.

1 ampère-heure = 1gr,32699 ou 416 centimètres cubes.

47. Sa place dans la nomenclature. — Ainsi qu'il est établi au 22, le chlore vient immédiatement après l'oxygène, et se dégage avant lui dans l'électrolyse d'un sulfate, chlorate, azotate, etc. Vis-à-vis d'un sulfure, séléniure ou tellurure, il déplace d'abord le soufre, le sélénium ou le tellure, et conséquemment ils doivent, dans l'ordre électronégatif, se trouver après lui et ses similaires, qui opèrent de même. Toutefois il est bon de remarquer que ce départ avant l'oxygène tient surtout à l'acide employé, car il n'en serait pas de même pour un acide faible comme l'acide hypophosphoreux ; si l'alcali était libre, l'oxygène partirait avant le chlore[2]. Et, si nous ne regardions que la force des acides dans les bains galvaniques, nous devrions commencer au contraire par l'acide sulfurique, qui déplace le chlore et l'acide chlorique, comme l'acide phosphorique déplace l'acide carbonique et lui-même l'acide silicique.

Mais si, dans les métaux, nous trouvons une classification parfaite, puisque nous avons pu les faire déposer tous l'un après l'autre à leur rang, de manière à les séparer dans les analyses, il n'en est pas de même

1. Nous commençons par l'étude du chlore, sans laquelle celle du fluor ne pourrait être comprise.

2. Le chlore disparait avec l'alcalinité de la liqueur. A 10 0/0 d'alcali, on n'obtient plus qu'un peu de chlore par les forts courants, et rien par les courants réduits. On constate le dégagement du chlore, en transportant une petite partie du liquide dans une dissolution d'iodure de potassium acidulée qu'il colore. Le déplacement de l'iode dans un iodure est beaucoup moins impressionné par la présence d'un alcali. Il l'est cependant.

pour les métalloïdes. Où placer l'azote, qui est électronégatif uni à l'oxygène ou au carbone, et électropositif uni à l'hydrogène? et cependant l'acide azotique est un acide énergique et l'ammoniaque une base assez puissante. Le bore et le silicium déplacent le carbone dans les carbonates et seraient moins électronégatifs que lui, et, au four électrique, déplacent le carbone uni au fer et seraient plus électronégatifs. Pour ces raisons, nous conserverons en général l'ordre tel qu'il est adopté, à moins de raisons spéciales de le changer pour quelques-uns.

48. État naturel. — Le chlorure de sodium forme sur la surface de la terre des dépôts si nombreux que je renonce à les décrire, en renvoyant simplement aux ouvrages spéciaux, comme le *Traité de Chimie industrielle* de *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, où l'on trouvera l'indication des mines de sel gemme et des lacs salés, la richesse du sel en dissolution dans les différentes mers, vers lesquelles coulent depuis des siècles les eaux du continent, qui l'ont dissous au passage, et de plus les dépôts des mers antérieures, comme à Stassfurt (Allemagne), contenant, en outre du sel gemme et de divers produits, du chlorure de potassium et de magnésium. Il existe également, dans la nature, des chlorures et phosphates combinés ensemble (apatites), du chlorure de plomb, d'argent, etc.

49. Préparation. — L'électrolyse de ces chlorures ne donnerait pas du chlore aussi facilement qu'on pourrait le croire; le chlore est d'abord trop soluble, puis retenu par la soude ou la potasse, pour faire un hypochlorite. Même la magnésie et beaucoup d'autres bases insolubles en formeraient, comme on le verra dans l'étude successive des métaux. Seul, le chlorure de calcium saturé et légèrement acidulé, mis dans le voltamètre de 300 centimètres cubes, avec une tension de 110 volts (car la chaux, qui se dépose à la cathode, le rend très résistant), m'a donné dans les éprouvettes le rendement théorique, c'est-à-dire le volume du chlore égal à celui de l'hydrogène; l'un des fils s'était échauffé jusqu'au cerise blanc dans la dissolution, et la chaux avait cristallisé sur le fil servant de cathode. Il était passé à 0°,25.

Dans le laboratoire, le vrai moyen est d'électrolyser l'acide chlorhydrique, qui, en définitive, a seul fait travailler les bains précédents. *Wagner*, *Fischer* et *Gautier* signalent également le mélange de sel marin et d'acide sulfurique. Dans tous ces bains, j'ai trouvé au moins $\frac{1}{150}$ d'oxygène, dont la teneur augmente avec la présence des oxacides. Cependant les résultats qu'ils indiquent sont bons. Les chlorures en fusion ignée donnent seuls du chlore chimiquement pur.

Voici le moyen de faire travailler les chlorures en dissolution. De toute

nécessité il faut un diaphragme, et l'action du chlore est si corrosive que le vase poreux est à peu près le seul qui ait chance de résister à son action, bien qu'il intercepte approximativement 60 0 0 du courant. D'ailleurs on peut en trouver de toutes les grandeurs et de toutes les formes et en disposer un certain nombre facilement, si l'on veut maintenir la force du débit.

De plus, ce gaz est très dangereux à respirer et altère tous les métaux, à la seule exception du platine. Je conseille donc le vase poreux formant joint hydraulique dans le haut et verni au four sur cette partie. On y met de l'argile délayée avec de l'eau, en guise de lut, et on y enfonce une cloche à dégagement (*fig.* 8).

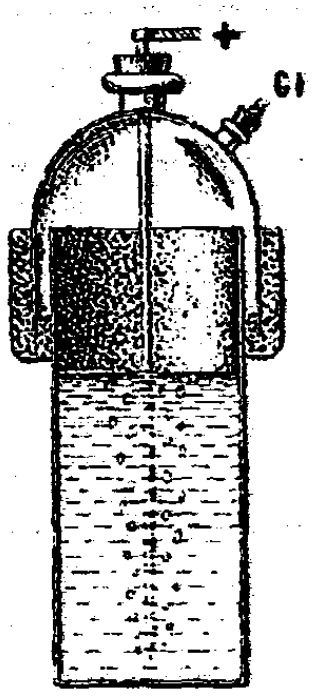


FIGURE 8.

De cette façon, le chlore est parfaitement isolé de la soude ; si, à la jonction des deux, il se fait de l'hypochlorite, c'est le chlore qui part en premier du chlorure auquel il est forcément mêlé. L'appareil fonctionne dans la perfection. Toutefois il faut tenir compte du fait signalé au 47. Si le chlore se dégage seul au début, quand il s'est formé une certaine quantité d'alcali libre, l'oxygène a une tendance à se dégager en premier à l'anode. Dans un essai que j'en ai fait pour en dégager tout le chlore, en employant le courant voulu à cet effet, j'ai eu moitié chlore et moitié oxygène. La soude, rendue libre, dosée par l'acide chlorhydrique au compte-gouttes, était également de moitié.

Le moyen de parer à cet état de choses est d'employer un chlorure double de potassium et de magnésium ou de sodium et de calcium. La base alcalino-terreuse, qui est insoluble, étant seule isolée, n'est pas reprise par le courant, et le chlore seul se dégage jusqu'à épuisement du chlorure alcalino-terreux, avec une surface de cathode assez faible pour empêcher la base, chassée par une quantité considérable d'hydrogène, d'y adhérer.

Si on emploie la *carnallite* ou chlorure de magnésium et de potassium, on précipite de la magnésie, qui, en sel double, est moins exposée à l'adhérence, n'arrête pas le courant, et on isole le chlorure de potassium, en outre de l'hydrogène qu'on peut recueillir.

En définitive, on a tout le chlore, l'hydrogène, la magnésie et le chlorure de potassium : 4 produits au lieu d'un, et de plus excellents. Le carbonate de soude permet de connaître le moment précis où la magnésie a disparu de la dissolution. Voir au CH. DU CARBONE dans quelles conditions l'électrode en charbon peut servir.

50. Actions secondaires remarquables du chlore. — Ces actions secondaires, qui m'ont frappé les premières et qui m'ont donné l'idée de ce travail complet, sont si merveilleuses qu'elles pourraient remplir, en les détaillant, près du quart d'un volume de ce genre. Car le chlore, qui part souvent en premier, exerce une action secondaire sur un très grand nombre de substances. Il n'est presque pas un métalloïde qu'il ne chlorure et n'oxyde en présence de l'eau, un métal qu'il ne chlorure et n'oxyde en présence de la potasse ou la soude. Il porte au maximum d'oxydation les métalloïdes et les rend irréductibles par le courant, ce qui est un moyen de s'en débarrasser dans les analyses : soufre, sélénium, tellure, arsenic.

Il déplace le soufre dans les sulfures, puis le transforme en acide sulfurique, transforme le sélénium en acide sélénieux, le tellure en acide tellureux, et, par une action prolongée, l'acide sélénieux en acide sélénique, l'acide tellureux en acide tellurique, et les rend irréductibles. Il transforme l'arsenic et l'acide arsénieux en acide arsénique irréductible. Il change même le brome en acide bromique irréductible, l'iode en acide iodique, le silicium en acide silicique, et ferait de même du bore, s'il s'en trouvait dans les bains galvaniques. C'est-à-dire qu'il déplace le métalloïde, le chlorure d'abord, et ce chlorure, formé en présence de l'eau, se change en acide. Pratiquement il nous permettra ainsi d'attaquer un grand nombre de minerais, sulfurés, séléniés, tellurés ou arséniés, et de les dissoudre directement dans les bains par une anode de platine qui le dégage.

Il transforme les azotites ou le bioxyde d'azote (oxyde azotique) en azotates ou acide azotique, à plus forte raison les sulfites en sulfates.

En présence de la potasse ou de la soude, il forme un hypochlorite à froid et un chlorate à chaud. Il agit de même partiellement vis-à-vis des alcalino-terreux ; nous donnerons les moyens de diminuer cette faculté, pour faire, avec le chlorure de baryum, de la baryte hydratée, ou de l'augmenter pour en tirer du chlorate de baryte. Nous le suivrons, dans l'étude des métaux, pour montrer leur dissolution par le chlore, les perchloruration qu'il forme, avec tous ceux qui en sont susceptibles, ou les peroxydations en présence d'une base alcaline, ceux, comme le chlorure de chrome, qui peuvent donner dans certains cas des oxychlorures, et nous en ferons le point de départ de fabrications variées; nous en tirerons des systèmes d'analyse, de purifications, de redissolution pour le nettoyage de la cathode.

Pour montrer la perfection de ces méthodes, on peut du chlorure de potassium obtenir à volonté de l'hypochlorite, du chlorate, du perchlorate de potasse, de l'acide chlorique, perchlorique, de l'acide chlorhy-

drique, de la potasse, du chlore, du potassium, soit neuf produits tirés d'un seul.

Le chlore, pour les analyses, nous rendra des services incomparables.

51. Préparation de l'acide sulfurique par le chlore. — Cette action merveilleuse du chlore nous donnera deux applications dans la préparation électrolytique de l'acide sulfurique. Le chlore oxyde le soufre et brûle les matières organiques. Si donc, dans la préparation de l'acide sulfurique par l'acide sulfureux, il y avait de ces impuretés dans l'acide produit, il suffit de verser quelques gouttes d'acide chlorhydrique au pôle positif : le chlore, partant en premier, les brûle instantanément, rend l'acide incolore, et se trouve vaporisé en quelques minutes par le milieu acide et le dégagement qui s'y forme. On pourrait même oxyder le soufre en entier par ce moyen, mais je ne le conseille pas, deux équivalents d'oxygène pouvant être pris sans frais dans l'atmosphère en le brûlant à l'air.

Il n'en est pas de même des sulfures, dont on peut extraire l'acide sulfurique et le métal par le chlore électrolytique. La diversité et la pureté des produits obtenus peuvent en rémunérer largement la fabrication. C'est ce que nous exposerons tout au long à l'électrométallurgie du zinc.

52. Caractères et dosage. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre, d'une odeur forte et suffocante caractéristique. Il donne avec l'iodure de potassium et l'amidon une couleur violette intense ; avec le bromure et l'amidon, une couleur orangée. Il forme avec l'azotate d'argent un précipité blanc caillebotté, noircissant à la lumière, si le chlore n'est pas en excès[1]. Dans une éprouvette contenant du chlore, j'ai pu l'absorber, et le séparer des autres gaz, en l'agitant avec une lame de cuivre ; mais il faut opérer en liqueur neutre, car l'oxygène, bien que plus lentement, opère de même en présence des acides.

Le dosage ordinaire se fait avec l'azotate d'argent. J'ai perfectionné cette méthode de la manière suivante : après avoir lavé le chlorure, je ferme le bout de l'entonnoir avec de la cire, je verse de l'acide sulfurique au 1/10 et j'y plonge une lame de zinc ; le chlorure se réduit rapidement, laisse de l'argent en éponge : j'enlève la cire et je lave à nouveau. Je n'ai plus qu'un dosage en argent métallique, facile à exécuter, et dont l'argent est mis de côté pour servir à nouveau. On peut le doser également en déposant l'argent par électrolyse.

53. Usages. — Le chlore gazeux ne sert que dans les laboratoires. A l'état d'hypochlorite de chaux, il sert comme désinfectant ; d'hypo-

1. Si le chlore est à l'état libre, il se forme, en même temps, du chlorate d'argent.

chlorite de potasse (eau de Javel) ou de soude (eau de Labarraque), il sert pour le blanchiment des étoffes. L'hypochlorite de chaux sert également pour le blanchiment de la pâte à papier.

Les propriétés remarquables que nous avons signalées permettront de l'employer à une masse de fabrications ou d'analyses dans un laboratoire électrique. Il n'est presque pas de préparations où il ne soit appelé à nous rendre des services dans le cours de cet ouvrage.

En Allemagne, on vend le chlore liquéfié dans des bouteilles en fer, et on le mesure dans des verres gradués très résistants, pour la préparation du brome.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

ACIDE HYPOCHLOREUX :

$$\frac{ClO}{2} = 43.5.$$

54. Préparation des hypochlorites. — Si l'on fait passer un courant faible et prolongé dans une dissolution de chlorure de potassium ou de sodium, pour éviter l'élévation de température, la potasse ou la soude, qui se forment au pôle négatif, retiennent le chlore qui se dégage au pôle positif, et il se fait un hypochlorite alcalin, aussi bon que ceux du commerce, pouvant contenir facilement 20 grammes de chlore par litre. La dissolution du chlorure ne doit pas dépasser 10 0/0 de sel en dissolution ; sinon le chlore y serait trop peu soluble et risquerait d'être expulsé à l'état de gaz dans l'atmosphère sans avoir réagi.

Cependant, à un moment donné, la production s'arrête, et la transformation en hypochlorite ne se fait plus. Ceci tient à ce que les premières bulles de chlore se dégagent, et peu à peu la potasse ou la soude, qui se forment au pôle négatif, se répandent dans le liquide, ont une plus grande tendance à retenir le chlore, mais leur présence, comme nous l'avons vu au 47, et plus amplement au 49, provoque le dégagement de l'oxygène au lieu du chlore, de manière que, plus les circonstances deviennent favorables pour retenir ce dernier, moins il s'en produit. L'emploi de carbonates ou de bicarbonates dans le bain ne donne pas de meilleurs résultats. Le remède à cet état de choses est le même que celui indiqué au 49 : l'emploi d'un chlorure double, comme celui de potassium et de magnésium (*carnallite*), avec lequel j'ai pu retenir les $\frac{11}{12}$ du chlore produit, ou de sodium et de calcium, etc. En sel double, où le courant

peut se maintenir plus facilement à un chiffre élevé, les bases alcalino-terreuses ne sont pas adhérentes, voyagent dans le liquide et se transforment en hypochlorites, mais ne sont pas solubles, et le dégagement d'oxygène n'a plus lieu. On les traite ensuite par un carbonate alcalin, pour avoir un hypochlorite complètement alcalin, et un carbonate de magnésie ou de chaux qui se précipite.

On opère dans une cuve en grès ou en ciment isolée de la terre, et avec des grilles alternées en fils de platine ou en charbon, plongeant jusqu'au fond.

Il faut éviter que la température ne monte à 45° ou 50°, pour ne pas favoriser la production des chlorates. Toutefois il s'en forme un peu, ce qu'on reconnaît en en faisant cristalliser une petite quantité : l'acide sulfurique donne avec le premier dépôt une couleur jaunâtre. Celui de soude ne produit de cristaux qu'après y avoir fait dissoudre un peu de chlorure de potassium.

Dans les études qui vont suivre, le chlore perdu dans une masse de préparations peut être dirigé par un ventilateur électrique sur de l'hydrate de chaux et recueilli à l'état d'hypochlorite de chaux.

55. Peut-on en isoler l'acide hypochloreux ? — En électrolysant ces hypochlorites avec deux éprouvettes pour recueillir les gaz, on constate qu'il se dégage du chlore au pôle positif, absorbé en grande partie par le milieu alcalin où il se trouve, sans que ni les réactifs, ni sa couleur n'indiquent la présence d'acide hypochloreux isolé. En les épuisant par le courant, il ne reste, quand le liquide a cessé de sentir le chlore, qu'un peu d'acide chlorique mêlé à l'alcali, produit par la réaction du chlore ou de l'acide hypochloreux sur les chlorures.

56. Usages. — L'emploi des hypochlorites ou chlorures décolorants a été indiqué au CH. DU CHLORE (53). La dissolution d'acide hypochloreux sert comme oxydant énergique : on l'obtient par la réaction du chlore sur le bioxyde de mercure.

ACIDE CHLOREUX :

$$\frac{Cl^2O^3}{2} = 59,5.$$

57. L'acide chloreux, d'après *Pelouze* et *Frémy*, se change au pôle positif en acide perchlorique et donne du chlore réduit au pôle négatif. Il ne pourrait donc être obtenu que par une habileté scientifique, que n'encourage pas son manque de débouchés pratiques.

C'est un produit de la réduction de l'acide chlorique. Il paraît d'ailleurs, d'après *Troost*, que les divers moyens employés jusqu'ici pour le produire, comme la réaction de l'acide arsénieux en présence de l'acide azotique, ne l'ont jamais donné à l'état de pureté, bien que les chlorites se produisent aisément par la réaction du peroxyde de chlore sur les alcalis ; celui-ci se dédouble pour former des chlorites et des chlorates.

ACIDE HYPOCHLORIQUE OU PEROXYDE DE CHLORE :

$$ClO^2 = 67,5.$$

58. Le peroxyde de chlore se forme en même temps que de l'acide perchlorique, lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse.

59. Son utilité en électrolyse. — Si on a besoin instantanément d'une pile assez énergique, mais à débit modéré, pour actionner par exemple une bobine de Ruhmkorff faiblement, pour dorer ou argenter une médaille, on charge deux éléments Bunsen en eau dans le vase extérieur et dans le vase poreux, on fait tomber dans ce dernier quelques pincées de chlorate de potasse, puis, au moyen d'un tube effilé muni d'un entonnoir, on y verse quelques gouttes d'acide sulfurique ; on entend quelques crépitations, le liquide jaunit et dégage l'odeur du peroxyde de chlore. Il suffit d'amorcer le pôle négatif au moyen d'un peu d'acide sulfurique, pour avoir instantanément sous la main une excellente pile, faisant elle-même rhéostat, et faire un dépôt de métaux sous une forme adhérente. C'est économique, rapide et essentiellement pratique. La quantité d'acide, versé goutte à goutte, sert à la régler.

60. Rôle du chlore et de ses composés oxygénés dans les piles. — L'hypochlorite de chaux, employé comme dépolarisant, donne une pile excessivement faible ; le chlore en dissolution une pile d'un rendement meilleur, mais fugitif ; le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, une force plus grande que l'acide azotique seul et un moyen de rendre leur énergie aux piles de Bunsen qui faiblissent, et le peroxyde de chlore une excellente pile, avec une dépense minime, dont la force mesurée sur une bobine peut être moitié d'une pile de Bunsen pour la force des étincelles.

Ce sont là des piles à odeur agaçante, détériorant tout par leurs vapeurs, mais, pour le peroxyde de chlore très dilué, pouvant rendre quelques services, et j'ai cru bien faire de le signaler.

ACIDE CHLORIQUE :

$$\frac{Cl^2O^5}{2} = 75,5.$$

1 ampère-heure = 2gr,82219.

61. Préparation du chlorate de potasse. — On a vu, au CH. DU CHLORE (49), que le chlore dégagé dans une dissolution de chlorure de potassium par électrolyse était absorbé, pour faire de l'hypochlorite, par la potasse ; à chaud, il fait du chlorate de potasse [1]. Le platine seul, et mieux le platine iridié à 10 0 0, peut être employé comme électrode, car la moindre trace de charbon donnerait un produit d'aspect peu agréable, et de plus inflammable et dangereux. Pour favoriser l'absorption du chlore par la potasse, il est nécessaire d'employer des tringles montantes et descendantes, alternées comme dans les accumulateurs ; généralement on les monte en tension, avec des électrodes bipolaires fermées par le milieu. Toutefois l'industrie, au pôle négatif, emploie le charbon (*Wagner*, *Fischer* et *Gautier*), ou mieux, comme MM. Gall et Montlaur, un alliage de fer et de nickel.

Le bain doit chauffer, ce qui n'est pas difficile ; il suffit d'employer de forts courants, et, selon la résistance en ohms du bain de chlorure, sur les volts diminués de la force électromotrice de polarisation, ou d'après les ampères qui passent, on peut aisément en calculer les calories, d'après la loi de Joule. Les watts, c'est-à-dire les volts multipliés par les ampères, ou la résistance multipliée par le carré des ampères, ou le carré des volts divisé par la résistance, ainsi obtenus, doivent être multipliés par le nombre de secondes et divisés par 4.170. Quant à la résistance d'une dissolution de chlorure de potassium à 10 0 0, elle est environ de 9 ohms-centimètres. On obtient ainsi les grandes calories. Supposons par exemple 10 volts utiles, la décomposition des sels de potasse en absorbant environ 2, soit 12 dont 10 travaillent, et 0ohm,1 donnant 100 ampères :

$$10^{v} \times 100^{a} \text{ ou } 0^{o},1 \times 100^{a2} \text{ ou } \frac{10^{v2}}{0^{o},1} = 1.000 \text{ watts},$$

soit pendant une heure ou 3.600 secondes, 3.600.000 joules. Divisons par 4.170 ; nous avons 863 calories, c'est-à-dire de quoi élever 10 kilogrammes d'eau de 86°,3. Ce n'est pas tout.

1. Voir la note du 47. Pour éviter qu'il ne se forme de la potasse à l'état libre, dont l'oxygène partirait avant le chlore et limiterait la production du chlorate, et ne pas souiller les cristaux par des dépôts de chaux ou de magnésie, on conseille l'emploi de chromate, dont l'acide retient l'oxygène.

Un équivalent de potassium, en se transformant en chlorate de potasse, donne 93c,8 et se forme aux dépens de 1 équivalent de potasse dissoute, dont le chlore s'empare au pôle négatif, soit 82c,6. Différence 11c,2.

Mais le chlore, en agissant sur la potasse, ne forme pas seulement du chlorate de potasse. Il reforme 5 équivalents de chlorure de potassium.

(*Formule ancienne*) $6Cl + 6KO = KO,ClO^5 + 5KCl$.
(*Formule nouvelle*) $6Cl + 6KOH = ClO^3K + 5KCl + 3H^2O$.

5 équivalents de potassium, pour former du chlorure de potassium, produisent $101^c,2 \times 5 = 506$ calories, aux dépens de 5 équivalents de potasse dissoute, soit $82^c,6 \times 5 = 413$ calories. Différence, 93 calories. Total des calories: $11^c,2 + 93^c = 104^c,2$. Les 100 ampères-heure égalent à peu près 4 équivalents d'électricité ; les $\frac{4}{6}$ de $104^c,2$ font 69 calories. Les 10 kilogrammes, qui avaient déjà reçu 86c,3, en recevront encore 69 en plus, quand il suffit de 50c à 60c; mais il y a quelques pertes sur la chaleur théorique. Le chlorure se reforme pour les $\frac{5}{6}$, puis est repris jusqu'à épuisement.

D'après *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, 11 chevaux et demi par heure donnent 1 kilogramme de chlorate de potasse. Ce dernier se dépose et cristallise par le refroidissement.

Le chlorate de soude se fait de même; mais, comme il est soluble à 20 0/0 au lieu de 5 0/0, la séparation du chlorure restant est plus difficile. Il est vrai, d'autre part, que le chlorure de sodium est soluble à 33 0/0 et celui de potassium à 19 0/0 seulement, ce qui facilite la séparation, en concentrant la liqueur avant de faire cristalliser.

62. Préparation de l'acide chlorique. — Un débutant ferait une dissolution à 5 0/0 de chlorate de potasse, en verserait une partie dans un vase électrolytique, et le reste dans un vase poreux. Au bout de peu de temps, le liquide étant trop peu conducteur dans ce dernier, il le trouverait complètement vide, comme il m'est arrivé la première fois. J'ai imaginé d'y mettre 5 0/0 d'hydrate de soude pour le rendre conducteur, et alors tout s'est passé normalement. J'avais pris un cristallisoir de 500 centimètres cubes, un vase poreux de 100 centimètres cubes, une couronne en fils d'argent au pôle négatif et une lame de platine enroulée en forme de S au pôle positif (*fig.* 15, § 120). Normalement je devrais en tirer, sur 25 grammes de chlorate employé, 100 centimètres cubes à 15 0/0 d'acide. J'en ai eu un peu moins; de plus cette méthode, comme celle où on charge des deux côtés avec du chlorate de soude, qui, étant plus soluble et plus conducteur, travaille sans avoir recours à ce petit

stratagème, laisse toujours, dans les meilleures conditions, quelques centièmes de soude dans l'acide produit. Cependant c'est avec cet acide que j'ai obtenu les résultats extraordinaires cités plus loin; plus tard, je me suis même servi du chlorate de soude saturé, soit à 20 0/0, mis avec l'acide chlorhydrique pur et concentré, et les ai encore obtenus ; mais, ayant comparé ensuite avec de l'acide chlorique pur, j'ai eu des effets si merveilleux que je vais donner le moyen de le préparer.

Toutes les études préalables se trouvent au CH. DE L'ACIDE SULFURIQUE pour lequel j'ai fait un grand nombre d'essais. J'en donne ici les conclusions :

Quand on veut, avec des sels, préparer des acides qui ne contiennent aucune trace de la base employée, il faut mettre tout le sel au pôle négatif, puis entretenir un courant qui ne dépasse pas 3 ampères pour un vase poreux de 100 centimètres cubes, afin d'éviter la chasse du liquide, ne descendre jamais au-dessous de 1 ampère pour un bon rendement, ni au-dessous de 0ª,5 pour éviter l'osmose. Ces faibles courants ont, de plus, l'inconvénient de laisser carbonater la potasse ou la soude, et l'acide carbonique part toujours en premier et use du courant en pure perte. De plus, l'acide et la base se recombinent, et on doit en faire à nouveau la séparation. D'un rendement de 50 à 60 0/0, on tombe à 10 ou 12.

Quant au pôle positif, on le rend conducteur au moyen de 5 0/0 d'acide pur qu'on se procure et qu'on enrichit. De temps en temps on en enlève et on remplace par de l'eau. On peut concentrer ainsi jusqu'à 10 ou 15 0/0 d'acide, puis on continue par la chaleur, et, pour l'acide chlorique, on peut aller jusqu'à 30 0/0 par ce dernier moyen. Tous ces acides sont clairs comme de l'eau de roche, mais à 30 0/0 cet acide jaunit un peu, puis se décompose. Ils ne sont du reste pas nécessaires. A 10 0/0, il réalise déjà tout ce que nous allons indiquer.

63. Dosage. — L'acide pur peut être neutralisé par la potasse, puis calciné pour en retirer le chlorure de potassium que l'on pèse. Réduit par l'acide sulfureux, il peut être dosé par l'azotate d'argent. Il est irréductible par le courant.

64. Avantages incomparables de cet acide. — Quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, mêlés de 4 ou 5 gouttes d'acide chlorique dans une capsule de verre, nettoient instantanément une lame de platine de 10 centimètres carrés, pour tous les dépôts électrochimiques de quelque nature qu'ils soient, sauf pour le platine et ses similaires. 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique versés dans un flacon à l'émeri sur 1 gramme de minerai porphyrisé, en ajoutant 4 à 5 centi-

mètres cubes d'acide chlorique, dissolvent instantanément la partie finement broyée, et le reste (les grains plus gros) en quelques jours, si on ne préfère les séparer et les peser, et cela sans aucune perte de vapeurs volatiles : chlorure d'arsenic, pentachlorure d'antimoine ou tétrachlorure d'étain.

Le sel formé dans la capsule, avec deux ou trois réactifs, m'indique la nature du dépôt.

Ceux qui sont formés dans le flacon servent pour les analyses électrolytiques.

Quant au platine, entre 0° et 100°, il résiste à tout, sauf au cyanogène; je ne parle pas de l'eau régale : ce n'est pas un produit d'électrolyse. Le mélange précédent, employé à froid sur les lames de platine, le nettoie toujours et ne le dissout pas. Mais le platine, réduit en poudre fine, s'y dissout, s'il est très concentré.

ACIDE PERCHLORIQUE :

$$\frac{ClO^7}{2} = 91,5.$$

1 ampère-heure = 3gr,2027.

65. Préparation du perchlorate de potasse. — Lorsque j'ai commencé ces travaux, je me suis servi des moyens employés à cette époque. Le chlorate de potasse, calciné avec ménagement dans le platine, jusqu'à ce qu'il ait perdu 8 0/0 de son poids, se change en une masse boursouflée, opaque, qui est un mélange de perchlorate de potasse et de chlorure de potassium. Une température plus élevée donnerait un dégagement tumultueux d'oxygène et ne laisserait comme résidu que du chlorure de potassium.

Et je signalais, comme opération en grand, la calcination ménagée dans des cornues de grès, qu'on ne peut facilement transporter sur la balance, le dégagement de 3lit,6 d'oxygène par 100 grammes de chlorate employé, comme le moment précis où tout doit être converti en perchlorate.

Il resterait un résidu de 67gr,5 de perchlorate de potasse et de 24gr,5 de chlorure de potassium. Le chlorure de potassium à froid est soluble à 19 0/0 et, par conséquent, dans 125 grammes d'eau, et le perchlorate à 60 0/0 à chaud et 1,818 0/0 à froid. On voit qu'avec cette quantité on peut facilement l'isoler, et, après deux ou trois lavages, l'avoir pur, ce qui est inutile du reste pour la préparation de l'acide perchlorique qui va suivre.

Depuis cette époque, le livre de *Wagner*, *Fischer* et *Gautier* en a indiqué une méthode de préparation par l'électrolyse du chlorate de potasse neutre, exempt de chlorure. Désirant produire une œuvre personnelle et peu soucieux de démarquer cet ouvrage, j'y renvoie purement et simplement, comme j'en ai prévenu dans l'INTRODUCTION.

66. Préparation de l'acide perchlorique. — Ceci posé et les 65 grammes restants étant solubles dans 3 litres et demi d'eau, j'en ai fait une dissolution, je l'ai introduite dans un seau en verre très large, en employant comme électrode négative un disque de plombagine ; j'ai amené le courant par un fil de cuivre entouré de gutta et bien serré contre le disque, car les étincelles rongeraient l'un et l'autre. Le vase poreux et la lame de platine en forme de S, et qui seront plus amplement

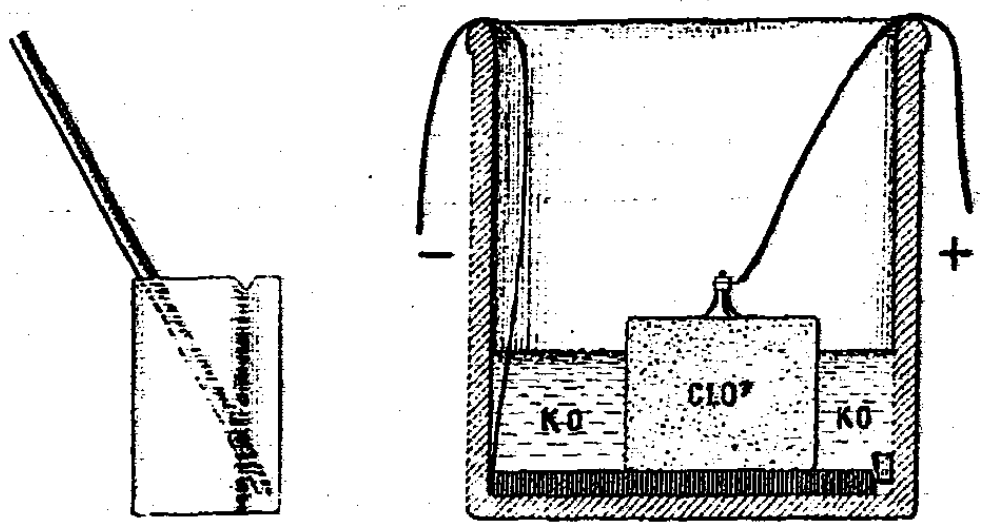


FIGURE 9.

décrits au CH. DE L'ACIDE SULFURIQUE, bien posés au milieu, j'ai rempli avec de l'eau pour 100 centimètres cubes, j'ai ajouté 5 grammes d'hydrate de soude et fait passer le courant réglementaire (*fig.* 9). J'ai obtenu un acide excellent, précipitant parfaitement la potasse, contenant 12 à 13 0/0 d'acide perchlorique, d'un rendement à peu près théorique; mais, à cause de l'exiguïté de mes appareils, je n'avais opéré que sur 28 grammes de chlorate de potasse.

Comme je l'ai expliqué au chapitre précédent, cet acide conservait un peu de la soude qui ne nuisait pas pour précipiter la potasse, mais dont on peut le débarrasser complètement par les principes posés dans ce chapitre. Voir ACIDE CHLORIQUE (62).

67. Dosage. — Si l'acide est pur, il suffit de le neutraliser avec la potasse et de le chauffer avec précaution, pour le doser en perchlorate de potasse. On le peut également en constatant la quantité d'eau froide dans laquelle il se dissout. Avec un flacon d'acide perchlorique et une

burette d'eau, on constate le moment où le liquide devient trouble et celui où il s'éclaircit.

68. Usages. — L'acide perchlorique sert à reconnaître et à doser la potasse. Il coûte aujourd'hui très cher, car, par voie sèche et à chaud, on risque des explosions. Par voie humide et concentration progressive, on est complètement à l'abri de ces inconvénients.

Comme les produits employés sont relativement à bas prix et que les dangers précédents sont complètement écartés, je ne doute nullement que, dans l'avenir, cette préparation ne se fasse toujours par les procédés d'électrolyse.

On peut le concentrer par évaporation. Pour le dosage de la potasse, on doit le saturer de perchlorate de cette base.

COMPOSÉ HYDROGÉNÉ DU CHLORE

ACIDE CHLORHYDRIQUE :

$HCl = 36,5.$

1 ampère-heure = 1gr,36137 ou 832 centimètres cubes.

69. Équivalent. — Celui de l'acide pur à 22° B. est à peu près trois fois celui que nous venons d'indiquer. Dans l'acide impur, il y a environ $\frac{1}{7}$ d'acide sulfurique, qui s'est vaporisé pendant la fabrication. Ce dernier est en outre coloré en jaune par des matières organiques ou du fer : il n'y a rien de semblable en électrolyse.

70. Préparation. — La fabrication de l'acide chlorhydrique par le courant comprend deux parties : 1° la production du chlore et de l'hydrogène ; 2° leur combustion pour former l'acide chlorhydrique et le dissoudre.

1° Pour la production du chlore, nous avons indiqué le moyen de le produire (49 et *fig.* 8). Les chlorures alcalins ou alcalino-terreux ont leur métal qui se reconstitue à l'état d'oxyde en dégageant de l'hydrogène, et nous avons donné le moyen de recueillir ce dernier gaz (40 et *fig.* 7). Pour le chlore, on substitue le vase poreux et la monture de la figure 8 au vase poreux et à la monture de la figure 7. On a ainsi le chlore et l'hydrogène. Il n'y a plus qu'à les combiner ; c'est le 2°.

71. Chalumeau chlorhydrique. — Le chlore et l'hydrogène brûlent dans un chalumeau absolument comme l'oxygène et l'hydrogène. La

flamme est verte et moins chaude que celle du chalumeau oxhydrique. On le constate au moyen de deux tuyaux en terre de pipe auxquels on a pratiqué un biseau sur l'un des côtés et qu'on juxtapose de manière à faire une sortie unique des gaz.

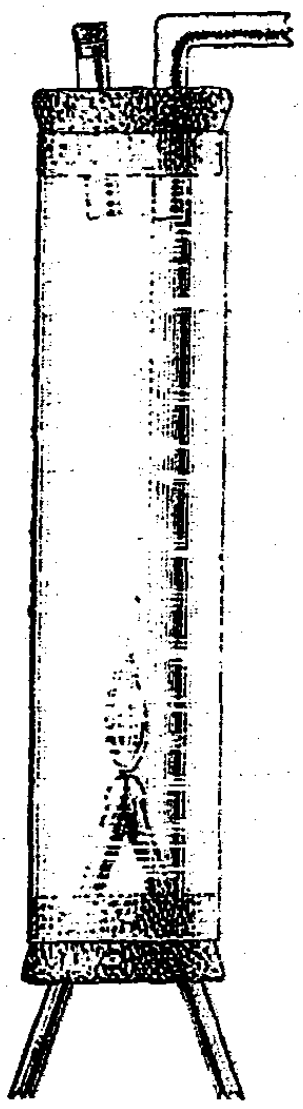


FIGURE 10.

Les deux tuyaux peuvent être fixés dans un fort bouchon de liège, qu'on adapte à la partie basse d'un manchon de verre, où l'acide se refroidit (*fig.* 10). Le bouchon, pour sa conservation, est luté avec une couche de plâtre, et le manchon doit être assez haut pour que l'acide y arrive refroidi à sa partie supérieure, fermée par un bouchon dans les mêmes conditions.

Ce second bouchon est muni d'un tube abducteur, qui permet de diriger le gaz, produit par la combustion, dans des flacons de Woulf ou dans des boubonnes en grès, pour en opérer la dissolution, et d'un tube ouvert, par lequel on peut produire l'inflammation des gaz, au moyen de deux fils de platine et de la bobine de Ruhmkorff; puis on le rebouche avec un petit bouchon qui sera souvent à remplacer et qu'on garnit d'un peu de pâte de kaolin. Il est facile de s'assurer d'un excès d'hydrogène que l'eau ne dissoudrait pas, ou d'un excès de chlore par sa couleur ou son action sur l'iodure de potassium débarrassé de toute trace d'iodate; mais, dans les conditions indiquées, les gaz sont selon les équivalents, et ceci n'est pas à craindre. L'acide dissous dans l'eau donnerait plus de 1 grammes de dissolution par ampère-heure.

72. Pureté de cet acide. — Cet acide ne peut contenir aucun oxacide, autre que l'acide carbonique, venant du pôle positif, mais seulement un peu de brome ou d'iode, qui y seraient vite transformés en acides bromique et iodique. Aucun métal, aucune base métallique ne pourraient être volatilisés au pôle négatif, dont l'alcali fixerait le brome et l'iode s'ils s'y trouvaient. Seuls les produits organiques pourraient donner des émanations dans leur travail de décomposition. Pour les produits purs, on s'adressera donc à des sels qui en soient déjà purifiés par cristallisation, et on jettera les premières traces de la distillation, si elles colorent par hasard l'amidon.

73. Actions secondaires. — L'acide chlorhydrique par le courant se décompose en chlore et hydrogène; ses actions secondaires sont donc

celles du chlore au pôle positif; mais, de plus, il dissout les chlorures d'antimoine ou de bismuth que l'eau précipiterait; il rend les chlorures de plomb et de mercure assez solubles pour les enlever et les déposer dans la séparation des métaux; il évite l'acide métastannique avec l'étain, et, à part l'argent qu'il sépare à l'état de précipité, peut servir à dissoudre et déposer tous les métaux.

Il forme avec l'acide azotique à chaud, ou chlorique à froid, une eau régale qui permet de dissoudre d'avance les métaux et leurs minerais; il ne reste comme insoluble que des corps tels que le silex, le sulfate de baryte, le chlorure d'argent et quelques autres généralement sans grande importance. Il porte ainsi au maximum d'oxydation les métalloïdes qui gêneraient dans une analyse, en les rendant irréductibles par le courant.

Riche, dans l'*Essayage des Monnaies*, en a autrefois dissuadé l'emploi. Une étude complète comparative sur tous les métaux et métalloïdes nous y ramènera souvent.

74. Comparaison avec les autres acides. — L'acide azotique dépose de l'acide métastannique et de l'antimoniate d'antimoine insolubles, réattaque le cuivre et l'argent, produit de l'ammoniaque, des azotites ou du bioxyde d'azote (oxyde azotique), ne dissout pas l'or et difficilement le platine. Il travaille mal pour la séparation de plusieurs métaux. Il fait tellement d'ammoniaque avec le nickel qu'il le précipite à l'état d'oxyde.

L'acide sulfurique forme des corps insolubles avec un trop grand nombre : baryte, strontiane, chaux, oxydes de plomb, d'argent, travaille mal avec l'antimoine et le bismuth, réussirait peu avec le mercure et pas du tout avec l'or.

L'un et l'autre font des peroxydes à l'anode : platine, plomb, argent, bismuth, manganèse, difficiles à séparer et que seul l'acide chlorhydrique fait déposer à leur rang en entier à la cathode, en apportant un élément qui manquait pour les dosages. L'argent seul fait exception.

L'acide cyanhydrique fait au contraire déposer les métaux ensemble, en rapprochant leurs affinités. On ne peut songer aux acides phosphorique, carbonique, borique, tellurique, etc., et les acides organiques donnent des sels trop souvent insolubles.

Or l'acide chlorhydrique les dissout tous, moins un, et m'a donné seul l'idée de la séparation de tous les métaux que j'ai réussie presque en entier.

75. Son emploi dans les piles. — L'acide chlorhydrique travaille moins bien que l'acide sulfurique. Il donne moins d'intensité, se comporte moins bien vis-à-vis de l'amalgame des zincs, donne des odeurs de chlore avec l'acide chromique, et donnerait des réductions partielles

avec les sels de cuivre. Avec l'acide azotique, il ne respecterait plus du tout l'amalgame, et ce qui pénétrerait dans le vase poreux en rendrait l'odeur plus insupportable encore.

Il n'y a pas à y songer davantage pour accumulateurs, car le seul produit insoluble est le chlorure d'argent, qui coûte cher, et la pile Warren de La Rue manque d'intensité. Il n'y a pas à le prévoir en conséquence pour en faire une pile réversible pour le courant.

76. Usages. — Ils sont si nombreux qu'il faut renoncer à les décrire tous : décapage et soudure des métaux, fabrication des chlorures, des phosphates précipités, de la gélatine, du chlore, de l'hydrogène, de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, etc., etc. Pour nous, il forme la base d'un grand nombre de bains galvaniques.

FLUOR :

F = 19.

1 ampère-heure = 0c,71022 ou 416 centimètres cubes.

77. Sa place dans la nomenclature. — Le fluor est le plus électronégatif de tous les corps. Il développe avec l'hydrogène dans l'eau 50c,3, tandis que le chlore n'en dégage que 39c,4. Il déplacera le chlore dans l'eau. A sec, il développe 38c,5 et le chlore 22 calories : il lui est encore supérieur de 16c,5. L'oxygène ne fournit, quant à lui, que 34c,5 pour se combiner avec l'hydrogène. Il est donc naturel que les essais anciens pour le déplacer de ses combinaisons par le chlore ou l'oxygène n'aient jamais réussi. Dans la fabrication de l'aluminium, le fluor contenu dans la cryolithe en fusion au four électrique déplace l'oxygène contenu dans la bauxite. C'était lui conséquemment qu'il eût fallu placer en tête de cet ouvrage.

Mais l'étude de ses actions secondaires n'aurait pu être comprise. Elles sont de trois catégories : 1° le fluor dans l'eau se comporte comme le chlore; en présence du sulfure de sodium par exemple, il s'empare du sodium et isole le soufre dont il oxyde même une partie; 2° il décompose l'eau, dégage de l'oxygène fortement ozonisé et reconstitue l'acide; cet acide, avec le sel précédent, dégage de l'hydrogène sulfuré; en cela, il se comporte dès lors comme un oxacide; 3° il a une action propre sur la silice, sur l'acide borique, et le temps inappréciable où il existe avant de rentrer en combinaison dans la dissolution ne lui permet d'agir que sur les corps dissous, dès lors en contact parfait avec lui au moment même où il se forme, mais pas sur les corps solides : soufre, arsenic, une fois séparés par lui.

Nous ne pouvions donc en aborder l'étude avant celle du chlore déjà étudié, de l'action des oxacides, dégageant de l'oxygène, et il était plus pratique de l'étudier en cet endroit.

78. État naturel. — Le fluor se trouve dans le fluorure de calcium (spath fluor ou fluorine), dans le fluorure double d'aluminium et de sodium (cryolithe) que l'on trouve au Groënland. Il forme des apatites avec les phosphates. Il y a des fluosilicates comme la topaze ; plusieurs eaux minérales, les graminées, les os des animaux en contiennent.

79. Préparation. — Si on décompose du fluorure de sodium dissous dans l'eau, le fluor décompose l'eau, s'empare de l'hydrogène et forme de l'acide fluorhydrique ; le sodium décompose l'eau, s'empare de

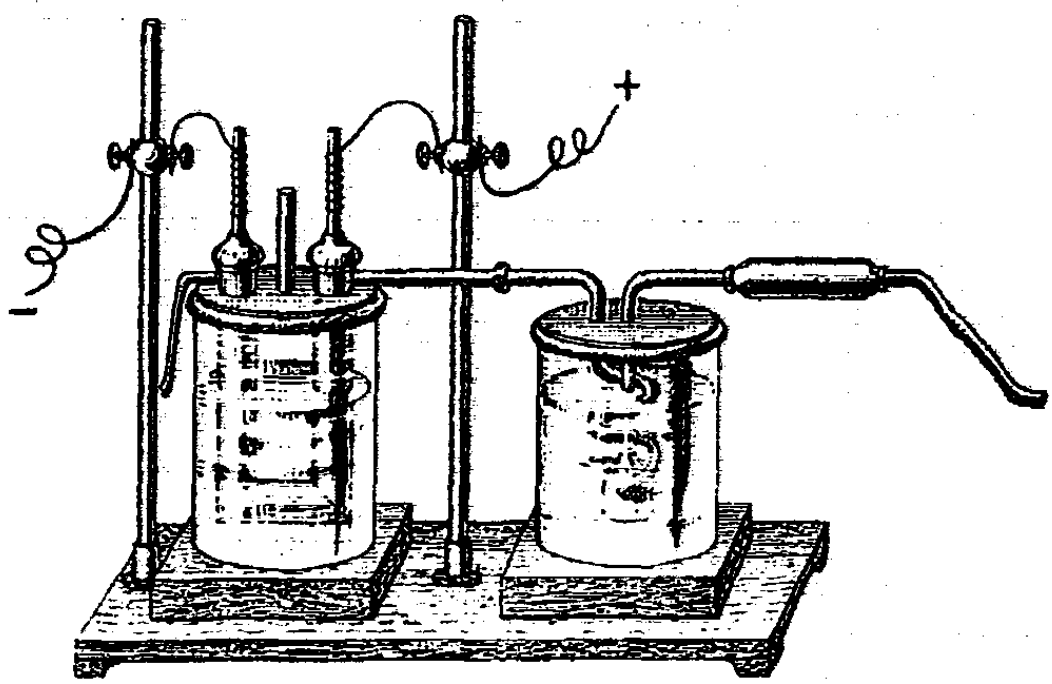


FIGURE 11.

l'oxygène et forme de la soude ; l'acide fluorhydrique et la soude ainsi séparés se combinent, car, en présence de l'acide fluorhydrique, on ne peut songer à mettre un vase poreux qui serait attaqué, et, le fluorure de sodium étant ainsi reconstitué, tout se passe comme si le sel n'avait pas été décomposé. Seules les actions secondaires que nous avons signalées montrent qu'il l'a été, puisqu'il oxyde le soufre, le sélénium, le tellure, que l'oxygène, dégagé par un oxacide, n'oxyde jamais.

Mais nous avons dû nous servir de vases et d'électrodes en platine, car le fluor attaque presque tous les corps. Si maintenant nous voulons le produire par fusion ignée, nous aurons à chercher des vases et des électrodes inattaquables, ce qui n'est pas commun, munis de tubes à dégagement et récipients ayant ces mêmes propriétés.

Les choses en étaient là, quand H. Moissan en découvrit la préparation. Il se servit d'une pile de 20 éléments Bunsen et d'acide fluorhydrique

anhydre rendu conducteur au moyen de fluorhydrate de fluorure de potassium, et maintenu à — 50° par un bain de chlorure de méthyle soumis à une insufflation d'air sec. Le courant positif arrive par un fil de platine iridié, le fluor s'y dégage ; le courant négatif entraîne l'hydrogène. L'acide est contenu dans un large tube en U en platine, fermé par deux bouchons en fluorine et muni de tubes à dégagement. Le fluor passe dans un serpentin de platine, refroidi à — 50°, puis sur du fluorure de sodium fondu, qui retient l'acide fluorhydrique entraîné (*fig.* 11). On obtient ainsi un gaz jaune verdâtre, attaquant le verre, et enflammant les corps combustibles. Il décompose l'eau avec production d'ozone et d'acide fluorhydrique. Il attaque les métaux et le platine à 500°. Toutefois H. Moissan a démontré que le fluor, bien purifié d'acide fluorhydrique, n'attaque pas le verre à la température ordinaire.

Cette découverte, si importante en théorie, tout à l'honneur de l'électrolyse, et dont Moissan a rendu compte en indiquant toutes les propriétés du fluor, est aujourd'hui reproduite dans les divers traités de chimie. Nous ne nous y appesantirons pas davantage par conséquent.

80. Actions secondaires dans l'eau. — D'après les principes que nous venons de poser, le fluor n'agissant que sur les produits en dissolution, nous nous sommes servis du fluorure de sodium dissous, auquel nous avons ajouté du sulfure de sodium pour le soufre, du séléniure pour le sélénium, de l'arsénite de soude pour l'arsenic, du silicate de soude pour le silicium, etc. Nous ne nous occuperons pas de l'hydrogène constamment dégagé au pôle négatif.

Avec le sulfure de sodium, on a du soufre, de l'acide sulfurique et de l'hydrogène sulfuré, celui-ci dégagé par l'acide fluorhydrique formé, dans le sulfure alcalin.

Avec le séléniure, on a du sélénium, de l'acide sélénieux, et peut-être un peu d'acide sélénique ; mais l'acide sélénieux se réduit au pôle négatif, et le fluor, portant son action sur l'eau, sur le sodium du séléniure, ne produit qu'une petite quantité d'acide sélénieux, d'autant plus que son action sur le sodium du sel est plus forte, et la réduction de l'acide sélénieux au pôle négatif est continue. Aussi le chlorure de baryum ne m'a-t-il donné qu'un précipité soluble dans l'acide chlorhydrique et pas d'acide sélénique.

Avec le tellurure, on a du tellure ; l'opération ayant duré plus longtemps, tout le tellurite avait été réduit au pôle négatif, et il y avait une trace de tellurate. On aboutit donc avec ces deux corps à la séparation pure et simple des éléments, et, s'il y en a, des traces imperceptibles d'oxydation au maximum, et alors irréductibles. Les deux sels de potassium sont plus solubles que ceux de sodium et travaillent mieux.

Avec le chlorure de sodium, le fluor déplace le chlore du chlorure, et de plus l'oxygène de l'eau, qui se dégage abondamment.

Avec le bromure de potassium, il se produit du brome et de l'oxygène ; avec l'iodure, de l'iode et de l'oxygène.

Avec l'arsénite de soude, l'arsenic se réduit au pôle négatif, et le fluor en oxyde une partie au pôle positif. L'azotate d'argent y forme un précipité jaune avant l'opération, rouge après, et l'acide, si on l'isole, est soluble dans l'eau.

Avec le borate de soude, il se forme de l'acide fluoborique qui donne avec la potasse un précipité gélatineux et, avec le silicate de soude, de l'acide fluosilicique opérant de même. Ces deux réactions sont celles de l'acide fluorhydrique formé.

Avec le fluorure de fer (ferreux), il se forme du sesquifluorure (ferrique), précipitant en bleu immédiatement le cyanoferrure de fer, etc.

81. Caractères et dosage. — Ses propriétés d'enflammer le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, etc., les hydrocarbures, de se combiner avec les métaux, de détoner avec l'hydrogène, sont maintenant dans tous les livres de chimie.

Son action la plus remarquable est le composé gazeux qu'il forme avec le silicium. Il suffit de chauffer les fluorures naturels avec l'acide sulfurique pour obtenir le fluorure gazeux de silicium, qui se dédouble dans l'eau en silice très pure et acide fluosilique. Il n'y a plus qu'à doser celui-ci en le précipitant par la potasse pour savoir la proportion de fluor qui s'y trouve engagé.

Usages. — A l'état libre, le fluor ne sert qu'aux expériences de laboratoire. Mais, combiné à l'hydrogène, il forme l'acide fluorhydrique, qui rend des services industriels importants.

COMPOSÉ HYDROGÉNÉ DU FLUOR

ACIDE FLUORHYDRIQUE :

HF 20.

82. Préparation uniquement théorique. — Pour prouver que l'acide fluorhydrique se forme bien à l'un des pôles et que la base alcaline se rend au pôle opposé, il suffit de prendre deux vases en platine ou en gutta, dans lesquels on verse du fluorure de potassium ou de sodium, et de les relier par un siphon en gutta. On fait passer le courant, puis on soulève le siphon de manière à perdre plutôt un peu d'acide,

et on constate que l'acide se trouve d'un côté et la base de l'autre.

Mais, industriellement, comme l'acide fluorhydrique est extrait d'abord de l'attaque du fluorure de calcium ou de la cryolithe par l'acide sulfurique, et que le fluorure de potassium ou de sodium est produit en saturant l'acide par la potasse ou la soude, cette préparation par les fluorures alcalins se trouve sans objet.

83. Actions secondaires. — Ce sont celles du fluor décrites au chapitre précédent, et de plus l'action d'un acide, formant avec les métaux beaucoup de composés insolubles. Ces composés sont intéressants à étudier par voie ignée, et nous les étudierons au CH. DE L'ALUMINIUM, ainsi que la difficulté de se procurer des électrodes et des creusets inattaquables.

84. Dosage. — On peut le saturer de potasse, s'il est pur, le dessécher dans du platine et le peser. Sinon on y fait dissoudre jusqu'à saturation de la silice, et on précipite l'acide fluosilicique par la potasse.

85. Usages. — L'emploi le plus important de l'acide fluorhydrique est pour la gravure sur verre. On le produit en vapeurs ou on le conserve, à l'état d'hydrate, dans des flacons en gutta. La première méthode donne plus de finesse aux traits. On obtient des traits opaques au moyen d'une dissolution de fluorure d'ammonium.

On se sert aussi de cet acide pour la fabrication de l'eau oxygénée.

Dans les laboratoires, il sert au dosage de la silice et à la fabrication des fluorures.

GÉNÉRALITÉS SUR LE BROME ET L'IODE

86. Tout un ensemble d'anomalies à connaître avant de les traiter. — Le fluor a apporté une interruption dans nos études, par son action corrosive sur le verre et la silice, son affinité vis-à-vis de l'hydrogène de l'eau, et de tant de corps simples avec lesquels il se combine, de corps combinés qu'il décompose. Pour comprendre ces expériences sur le brome et l'iode, il faut se reporter au chlore, dont ils sont similaires. Mais, là encore, que de particularités à observer !

Le chlore déplace le brome de ses combinaisons hydrogénées ou métalliques ; le brome en déplace l'iode. L'iode déplace le chlore dans ses combinaisons oxygénées ; le brome ne le déplace pas ; mais l'action du chlore est de former avec le brome des chlorures de brome, que l'eau

décompose en acides chlorhydrique et bromique : le chlore oxyde le brome dans l'eau.

D'autre part, l'acide sulfurique, en isolant les acides bromhydrique et iodhydrique, par réaction sur les bromures et iodures, les décompose, isole du brome et de l'iode, et une partie de l'acide sulfurique est réduit, dans les opérations à chaud.

Les bromures et iodures naturels, et ceux du commerce qui ne sont pas purifiés, contiennent des bromates et iodates : les acides, en isolant les acides bromhydrique et bromique, iodhydrique et iodique, forment des eaux régales, dont l'effet est d'isoler le brome et l'iode. Même l'acide iodhydrique est décomposé par l'oxygène et se colore à l'air.

L'acide sulfhydrique, en réagissant sur l'eau contenant de l'iode en dissolution, forme de l'acide iodhydrique et du soufre ; en remplaçant l'iode par le brome, celui-ci forme de l'acide bromhydrique, et ensuite porte son action sur le soufre qu'il transforme en acide sulfurique.

L'acide iodique est décomposé par le courant ; l'acide bromique ne l'est pas.

Ces actions, dont plusieurs ont pour effet de mettre le brome et l'iode en liberté et d'en déceler la présence, forment un ensemble d'anomalies, qui obligent à ne produire leurs composés, à n'aborder leur analyse ou leur réduction que par des méthodes absolument sûres, avec les plus extrêmes précautions, et en évitant toute espèce de fantaisie.

BROME :

Br = 80.

1 ampère-heure = 2gr,99040.

87. Sa place dans la nomenclature. — Les raisons qui nous ont amené à étudier l'oxygène et le chlore, pour mieux comprendre les deux genres de réactions du fluor, avant ce métalloïde, et à consacrer un chapitre à l'hydrogène, dont la vraie place serait parmi les métaux, parce que nous le rencontrerons à tout instant et que nous avons besoin de le connaître, nous laissent désormais libres de suivre l'ordre des dégagements ou des dépôts, et qui est, nous le rappelons :

Fluor, oxygène, chlore, brome, iode... et au pôle négatif l'hydrogène, selon la nomenclature tracée précédemment (Voir **22**), sauf l'observation faite au **47**.

88. État naturel. — On le trouve en faible quantité dans l'eau de la mer et de certains lacs salés, plus abondamment dans les fucus et les

varechs, qui jouissent, grâce à leur matière amylacée sans doute, de la propriété de l'absorber dans leur végétation. Il existe également, mêlé aux chlorures naturels, dans les dépôts des mers antérieures, comme à Stassfurt (Allemagne), où son extraction est exploitée, et en petite quantité dans les minerais d'argent du Mexique et du Chili. A Salies-de-Béarn, à Biarritz, se trouvent des sources bromurées.

89. Préparation. — La méthode dont on se sert à Stassfurt est la suivante : On commence par se rendre compte de la quantité de chlore nécessaire pour déplacer le brome exactement, car il faut éviter soit d'en laisser, soit de former par un excès de chlore du chlorure de brome, qui oxyderait le brome et occasionnerait des pertes ; puis, le brome se vaporisant à 63°, on le fait dégager par un jet de vapeur; il passe sur de la tournure de fer et forme du bromure de fer ; celui-ci, traité par la potasse, donne le bromure de potassium. Le chlore est reçu liquéfié dans des bouteilles en fer et mesuré dans des tubes en verre gradué très épais.

Voici comment j'ai perfectionné l'opération pour pouvoir y substituer l'électrolyse. Qu'il s'agisse des eaux mères des cendres de varechs, dont on a extrait préalablement l'iode, de celles des salines de Stassfurt, ou des sources bromurées, on acidule d'abord avec l'acide chlorhydrique légèrement. Cette opération nous donne immédiatement six avantages : 1° détruire les carbonates présents ou à venir qui useraient inutilement du courant pour dégager de l'acide carbonique fixé par les bases alcalines ; 2° neutraliser celles-ci par avance pour les empêcher de faire rentrer le brome en combinaison ; 3° maintenir solubles, pendant l'action du courant qui les isole, les bases alcalino-terreuses ; 4° éviter l'emploi d'un vase poreux ; 5° rendre le liquide conducteur ; 6° isoler l'acide bromhydrique des bromures et l'acide bromique des bromates, pour les faire réagir l'un sur l'autre et en retirer du brome avant le passage du courant.

L'acide chlorhydrique est ici employé de préférence parce qu'il donne du chlore qui isole le brome, tandis que l'acide sulfurique donnerait de l'oxygène qui travaille moins bien, et de plus précipiterait les alcalino-terreux.

Il suffit ensuite de faire passer le courant. De temps en temps, on prélève au moyen d'une pipette, et on verse dans un flacon à l'émeri une petite quantité du liquide, qu'on agite avec de l'amidon et qu'on filtre ensuite. S'il reste des bromures, le chlore ou le courant positif lui donne une teinte jaune, qu'on peut rendre plus visible par l'amidon qui se teint en orangé, l'éther qui se colore, le sulfure de carbone qui devient pourpre. S'il reste des bromates, ou si l'action trop prolongée du cou-

rant a oxydé le brome par l'action du chlore, le réactif qui nous donnera ces effets n'est plus le chlore, mais l'acide sulfureux. Quant au courant négatif, il ne les décomposerait pas.

On juge de la fin de l'opération par l'affaiblissement des teintes. Si le chlore gazeux se dégage, c'est qu'on a dépassé le but. On rajoute alors du liquide tenu en réserve juste en quantité voulue pour l'arrêter.

Le reste des opérations se fait comme plus haut.

Avec l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, on a le brome pur. On l'obtient également en électrolysant les bromures alcalins purs en fusion ignée, avec anode de charbon.

90. Actions secondaires. — Ces actions secondaires sont les mêmes que celles du chlore, vis-à-vis des métalloïdes, mais avec plus de lenteur, comme vis-à-vis des bases alcalines et des métaux, exception faite naturellement pour l'action du chlore sur le brome, le brome ne s'oxydant pas lui-même ; quant à l'iode, le brome, qui le déplace d'abord, en excès forme avec lui un bromure d'iode, qui colore l'eau en violet, mais il ne l'oxyde pas. Il oxyde le soufre, le sélénium, l'arsenic avec lenteur, ne se redissout pas entièrement dans les alcalis, s'ils ne sont pas suffisamment en excès, et fournit de l'eau de brome dans l'électrolyse des sels alcalins, que l'on peut isoler par un vase poreux et qui a les mêmes propriétés que le brome, soit pour dissoudre les métaux, soit pour son action sur les métalloïdes, mais retenant généralement une partie du sel qui a servi à le former, bromure de potassium ou autre.

91. Caractères et dosage. — Le brome est un liquide d'un rouge brun, qui bout à 63° et se congèle à — 7°. Ses vapeurs sont irritantes et très désagréables. Il se dissout dans 33 parties d'eau et colore en rouge le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone.

On peut le doser par l'électricité, à condition que l'iode, s'il y en a, ait été préalablement enlevé. Voici comment j'ai dosé une eau naturelle chlorurée et bromurée : j'ai d'abord essayé goutte à goutte par l'acide sulfureux pour réduire les bromates, s'il y en avait, jusqu'à formation du brome, puis décoloration, en évitant d'en mettre en excès ou inutilement, et rendu acide par une petite quantité d'acide chlorhydrique : tout le brome se trouve alors à l'état d'acide bromhydrique, c'est-à-dire *sous la même forme*.

Puis j'ai fait passer un courant, en notant le temps exact et l'intensité par un ampèremètre de précision. Le brome s'est dégagé et a coloré la liqueur en brun ; j'avais opéré sur un litre. Peu à peu le dégagement du chlore s'est substitué au brome et a formé du chlorure de brome, qui, dans une faible quantité d'eau, donne des dégagements plus désagréables

encore que ceux du brome, mais dont une grande quantité s'est rapidement transformée en acides chlorhydrique et bromique. J'ai poussé jusqu'à décoloration de l'eau et jusqu'à ce qu'une goutte de sulfure de carbone versée de temps en temps ne prenne plus aucune coloration. A ce moment, tout l'acide bromhydrique, d'abord décomposé en brome et hydrogène, avait formé de l'acide bromique, en absorbant 5 équivalents d'oxygène, plus 1 équivalent d'électricité pour séparer le brome de l'hydrogène = 6 équivalents électriques absorbés.

J'ai donc noté : 1° l'intensité du courant en ampères ; 2° le temps en multipliant par le nombre de minutes et divisant par 60, pour avoir les ampères-heure, sachant que 1 ampère-heure = 2gr.994. J'ai divisé par 6, puisqu'il y a eu 6 équivalents d'électricité pour 1 de brome. Et j'ai eu le chiffre du brome par litre.

J'ai pesé la quantité de bromure de potassium par correspondant à la balance de précision; j'ai recommencé et j'ai eu le même chiffre. Le dosage était donc parfait.

92. Usages du brome. — Le brome à l'état de bromure a diverses applications en pharmacie. Il sert en photographie pour les plaques sensibilisées au gélatino-bromure d'argent. Il rend divers services dans les laboratoires.

Son prix, quoique avantageux, l'est moins que celui de l'iode.

ACIDE BROMIQUE :

$$\frac{Br^2O^5}{2} = 120.$$

93. Préparation. — On peut l'obtenir de deux façons :

1° En préparant le bromate de potasse comme le chlorate et l'électrolysant de même ;

2° En oxydant le brome qui se dégage au pôle positif par le chlore, en mêlant un bromure avec un chlorure ou l'acide chlorhydrique ; il se forme du chlore, après le départ du brome; l'un et l'autre se combinent pour faire du chlorure de brome, liquide très volatil et très désagréable à respirer; puis, au bout d'un temps assez court, le brome s'oxyde et on a un bromate plus ou moins acide, qu'il suffit de traiter pour en extraire l'acide bromique. La première partie de l'opération doit être faite sous une hotte ayant un bon tirage.

On peut encore faire une modification. Si l'on traite le bromure de fer que nous avons eu plus haut, dans la préparation du brome, par l'eau de baryte, nous aurons le bromure de baryum, qui, traité à la suite par

l'acide chlorhydrique et le courant, nous donnera le bromate de baryte. Celui-ci, au moyen de l'acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau, donnera l'acide bromique.

ACIDE BROMHYDRIQUE :

HBr = 81.

94. Préparation. — On peut l'obtenir au moyen de vapeurs de brome et d'hydrogène passant dans un tube chauffé au rouge. Pour éviter les écueils que peut causer la vapeur d'eau, on peut produire le brome pur par l'électrolyse des bromures alcalins en fusion ignée, avec anode de charbon. Quant à l'hydrogène, nous l'avons toujours sous la main comme résidu des opérations précédentes.

Le bromure de baryum, par double décomposition avec les sulfates correspondants, peut donner tous les bromures. On les obtient également par l'union du brome et des métaux.

IODE :

I = 127.

1 ampère-heure = 4gr.71726.

95. État naturel. — L'iode est en petite quantité dans l'eau de la mer, plus abondamment dans les fucus et les varechs qui le sécrètent, grâce probablement à la matière amylacée qu'ils contiennent. On le trouve aussi dans le nitrate de soude du Chili, d'où on l'extrait. Il existe des minerais contenant de l'iodure d'argent au Mexique et au Chili. Un certain nombre d'eaux minérales contiennent des iodures.

96. Préparation. — Dans l'industrie, on retire l'iode des cendres de varechs et de fucus de la manière suivante : on fait bouillir l'eau mère de ces cendres avec de l'acide sulfurique, pour transformer en sulfates les sulfures, sulfites et hyposulfites ; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux, et il se dépose du soufre. On traite ensuite par le chlore dosé, de manière à précipiter tout l'iode et à laisser le brome en combinaison. Le brome en est ensuite retiré par un traitement subséquent.

Pour rendre le traitement électrolytique, on remplace l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, pour transformer en chlorures les sulfures, sulfites et hyposulfites à l'ébullition. A la rigueur, le chlore qui se dégage dans l'électrolyse les oxyderait, mais l'iode se dégage avant lui,

et son action sur ces sels est trop peu énergique ; nous devrions pousser jusqu'au dégagement du chlore, dont la présence serait très gênante pour les opérations ultérieures : production d'acide iodique, bromique, et l'ébullition qu'on aurait d'abord évitée deviendrait nécessaire pour chasser l'excès de chlore avant de les réduire ; le courant ne le pourrait même pas, d'autant plus qu'il y aurait réoxydation au pôle positif.

Au lieu de traiter par un courant de chlore ensuite, il suffirait de l'électricité, et l'excès d'acide chlorhydrique de l'opération précédente en donnerait, comme nous l'avons fait pour le brome. L'iode se sépare en premier au pôle positif ; de temps en temps, on prélève un échantillon du bain au moyen d'une pipette et on le verse dans un flacon à l'émeri, dans lequel on l'agite avec de l'amidon, qui s'empare de l'iode en liberté et le précipite. On filtre, et dans le liquide filtré on verse de l'eau de chlore ou de l'acide hypochloreux ou on fait passer un courant qui sépare l'iode des iodures au pôle positif. On continue tant qu'on en trouve par ce contrôle des réactions qui s'opèrent dans le bain. Le point délicat est de s'arrêter avant que le brome ne se sépare. Si on avait excédé, l'expérience précédente donnerait du brome et non plus de l'iode, c'est-à-dire un liquide rouge brun teignant un fragment d'amidon en orangé et non plus en violet foncé. Il y aurait alors dans le bain du bromure d'iode. Le seul moyen de le détruire est de faire rentrer le brome en combinaison, soit par l'acide sulfureux, soit par une addition d'une nouvelle partie du bain non électrolysée et tenue en réserve à cet effet. On s'arrête au moment précis où la réaction du brome dans les essais cède le pas à celle de l'iode.

Quant à l'acide iodique, qui se réduirait au pôle négatif s'il existait, le dégagement d'acides sulfureux et sulfhydrique pendant l'ébullition précédente en exclut la présence.

Mais, dans le traitement des eaux mères du nitrate de soude, il n'en est pas de même : il peut y avoir des iodates.

La question est de savoir quelle est la proportion qui peut s'y trouver, car, dans le milieu acide, l'acide iodhydrique et l'acide iodique se détruisent mutuellement pour donner de l'iode, et ce n'est que dans le cas peu probable où ce dernier dominerait qu'il faudrait employer l'acide sulfureux. Pourquoi s'en préoccuper, me dira-t-on, puisque le pôle négatif le réduit de lui-même ? Cela est vrai, mais il faut se méfier de ce qui se dégagerait au pôle positif pendant ce temps-là.

Dans les eaux qui ne contiennent que du chlore, l'iode serait réoxydé par le chlore au pôle positif aussi vite qu'il se réduirait au pôle négatif, et, dans celles qui contiennent en plus le brome, nous venons de voir l'inconvénient de la production du bromure d'iode, qu'il faut auparavant détruire pour avoir un bon rendement.

Donc l'excès d'acide iodique est un obstacle au traitement.

Le seul reproche que l'on puisse faire à l'extraction électrochimique de l'iode est la solubilité que l'iode peut conserver dans certains sels, qui n'en permettent pas facilement le rassemblement. Dans ce cas, il faut traiter ces eaux soit par le sulfure de carbone (Dr Audhouard), soit par l'amidon, qui ne s'en empare bien que par une forte agitation, et le cède ensuite aux réactifs, comme la potasse, d'où on le reprécipite à nouveau par les acides.

Dans l'azotate de soude, purifié de sel gemme et des sels qui l'accompagnent dans la nature, et où l'on voudrait rechercher l'iode qui resterait, on peut à la rigueur remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide azotique, qui est un excellent acide pour la séparation de l'iode; après l'opération, on neutraliserait avec du carbonate de soude et on retrouverait l'azotate un peu plus pur qu'auparavant.

97. Dissémination de l'iode dans la nature; traitement des sources iodurées. — Des travaux remarquables ont été faits sur la dissémination de l'iode dans la nature; c'est un des corps les plus répandus, mais toujours en quantité impondérable. Il est nécessaire à la vie animale. N'ayant pas la causticité du chlore ou du brome, facile à séparer de ses combinaisons pour la cause la plus légère : un peu d'acidité, l'action de l'oxygène de l'air sur l'acide iodhydrique produit, par exemple; il agit comme oxydant cependant pour achever la combustion des matériaux usés du corps humain, tels que l'acide urique, cause de l'arthritisme, et pour détruire les ferments putriques; les pays, qui s'alimentent avec l'eau provenant de la fonte des neiges et exempts d'iode, sont exposés à des goitres que l'iode fait disparaître. C'est un précieux dépuratif du sang. Tant de qualités l'ont fait chercher partout, et on a constaté qu'il était très répandu, associé généralement au chlore et au brome.

Je me suis procuré le *Traité pratique des eaux minérales* du Dr Mœller, de Bruxelles, qui cite un grand nombre de sources iodurées en Europe, comme celles de Salzbourg (Hongrie), 0gr,24 par litre; Zaïgon (Prusse), 0gr,20; Königsdorf (Silésie), 0gr,19, parmi les plus riches, et le Dr de La Harpe à Lausanne m'a cité, comme extrait d'ouvrages allemands, Vizakna (Hongrie), 0gr,21; Castrocaro (Toscane), 0gr,17, etc.

Les moyens anciens n'auraient que difficilement permis l'extraction de l'iode de ces eaux. L'acide sulfureux réduit les iodates, fait apparaître l'iode, puis le fait entrer à nouveau en combinaison sous forme d'acide iodhydrique; le liquide devient à nouveau incolore. Le chlore reprend l'acide iodhydrique et les iodures, s'empare de l'hydrogène et du métal et dégage l'iode; en excès, il l'oxyde et le transforme en acide iodique. Il

redevient à nouveau incolore. Au-dessous de 0,0001 il est presque impossible de faire apparaître l'iode avec ces réactifs.

Mon procédé est sensible aux millionièmes. Si le débit de la source est de 300.000 litres par jour, à 0,0001 par exemple, ce qui serait impossible avec les réactifs précédents, il est facile d'en extraire les 30 kilogrammes qui y sont contenus, et cela ne coûterait qu'un peu d'acide, une chute d'eau et une dynamo, puis un agitateur, dont nous parlerons plus loin.

Essai préalable. — Quelle que soit l'autorité des livres, une vérification s'impose, car certaines sources varient ou s'épuisent, et il faut reconnaître exactement ce que contient d'iode l'eau à travailler.

On met dans un seau en verre, de 15 litres par exemple, l'eau à essayer. Elle peut contenir des bicarbonates de chaux, de magnésie et de fer, du sulfate de chaux, des iodures, bromures et chlorures de sodium et de potassium, de la silice, etc. 10 grammes d'acide chlorhydrique suffiront pour empêcher les dépôts des alcalino-terreux, la formation de la potasse et de la soude qui redissoudraient l'iode, et procurer tous les avantages dont j'ai parlé au 89.

Puis on y verse, à la burette graduée, quelques gouttes d'acide sulfureux, dont on peut toujours savoir le titre, au moyen d'une dissolution alcoolique d'iode titrée à 5 grammes pour 100 centimètres cubes. On met au pôle positif une lame de platine et au pôle négatif une lame de charbon de cornues ou des fours électriques très longue et très large, pour permettre les observations, et couchée dans le bain à 45°. Puis on fait passer le courant : s'il n'y a pas d'acide iodique libre, on voit des lamelles de soufre se déposer sur la lame de charbon. S'il y en a, ce qui doit être très rare, on continue à verser goutte à goutte l'acide sulfureux et on l'agite jusqu'à ce qu'on obtienne ce résultat.

Le bain est alors bon à fonctionner. Sur la lame de platine placée dans le haut, on voit l'iode se former avec sa couleur d'un noir violet, se dissoudre en jaune, et, si l'on ajoute de l'amidon, former des flocons violets en agitant le liquide.

On surveille l'opération avec les précautions et les prélèvements de contrôle indiqués au paragraphe précédent. Si l'on a été jusqu'au brome, ce qu'on reconnaît à ce que le liquide agité avec de l'amidon et filtré, repris par le chlore et l'amidon, précipite en orangé, on se sert de la burette d'acide sulfureux qu'on a sous la main, on en ajoute dans le bain et on agite jusqu'à ce que cet inconvénient disparaisse, et on lit le nombre de divisions pour le décompter par la quantité d'iode titré qu'il peut décolorer. L'odeur du brome est déjà suffisante pour indiquer son dégagement.

Si l'on a été jusqu'au chlore, on voit apparaître un gaz jaune verdâtre,

à odeur caractéristique, et que l'on reconnaît plus facilement encore. S'il se dégage depuis un moment, comme il s'échappe dans l'atmosphère, l'analyse peut être faussée. Sans cette perte, l'acide sulfureux eût suffi.

On note sur l'ampèremètre la force du courant en ampères, par exemple : 0ᵃ,45 ; le temps : soit 30 minutes.

$$\frac{0^{a},45 \times 30}{60} = 0,225 \text{ ampère-heure.}$$

Comme 1 ampère-heure dégage 4ᵍʳ,74726, je multiplie par 0,225, et j'obtiens 1ᵍʳ,068 pour 15 litres, s'il n'y a pas de correction à faire par l'acide sulfureux employé pour faire rentrer le brome en combinaison. Sinon je la fais.

Mettons que j'aie bien opéré, et que je n'aie pas eu d'acide iodique à doser (Voir 99), 1ᵍʳ,068 représente par litre le quinzième ou 0ᵍʳ,0712. Pour traiter un bassin de 100 mètres cubes, cela ferait 7.120 grammes d'iode. Ainsi cette eau si peu riche en donnerait pour plus de 200 francs avec 1.498 ampères-heure ou 149ᵃ,8 pendant dix heures.

Rassemblement de l'iode et fabrication des produits. — L'iode est soluble dans 5.500 parties d'eau, dans les iodures, les sels ammoniacaux. Dans le liquide indiqué, il ne se précipite pas, il reste disséminé. J'ai comparé les divers moyens de le rassembler. Le plus pratique est l'amidon à froid avec une grande agitation. Dans le petit flacon, on réussit bien ; avec un agitateur en verre, on ne réussit pas. Il faut donc un fort agitateur, sans parties métalliques, par exemple en bois paraffiné. L'amidon peut en prendre 1, 2 et même 3 équivalents. On laisse décanter la nuit, il se rassemble au fond du vase.

Fabrication des iodures. — L'iodure d'amidon, agité avec de la potasse, cède son iode et régénère l'amidon. Le produit calciné donne l'iodure de potassium. Avec de la soude, on a l'iodure de sodium. Avec de la baryte, l'iodure de baryum, pouvant avec les sulfates correspondants fournir tous les iodures.

Fabrication des iodates. — En concentrant le premier liquide, l'iodate de potasse cristallise par le refroidissement. Au moyen de la baryte, on peut faire l'iodate de baryte ; les sulfates correspondants donnent avec l'iodate de baryte tous les iodates.

Fabrication de l'iode. — L'iode, dissous par un alcali fixe, potasse ou soude, est reprécipité par un acide qui ne forme pas de sel où l'iode soit soluble, comme l'acide sulfurique. On l'a solide, on le lave et on le dessèche à l'étuve. On peut également le retirer de l'iodure par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse à chaud.

Opération en grand. — L'essai fait en petit nous a fixés sur les conditions de l'opération en grand. L'expérience préliminaire faite avec l'acide

sulfureux nous a instruits, mais généralement sera inutile pour le traitement; elle peut l'être pour connaître le rendement total. En effet, les acides iodique et iodhydrique se décomposant mutuellement peuvent donner tout leur iode sans le passage du courant, celui-ci serait inutile pour l'obtenir, mais ne pourrait plus servir à le doser (Voir **Dosage** un peu plus loin, 99).

On opère de la manière suivante :

On construit sur fond d'asphalte, pour l'isoler de la terre, un bac en chaux hydraulique ou portland (*fig.* 12), peu attaquable pour une acidité

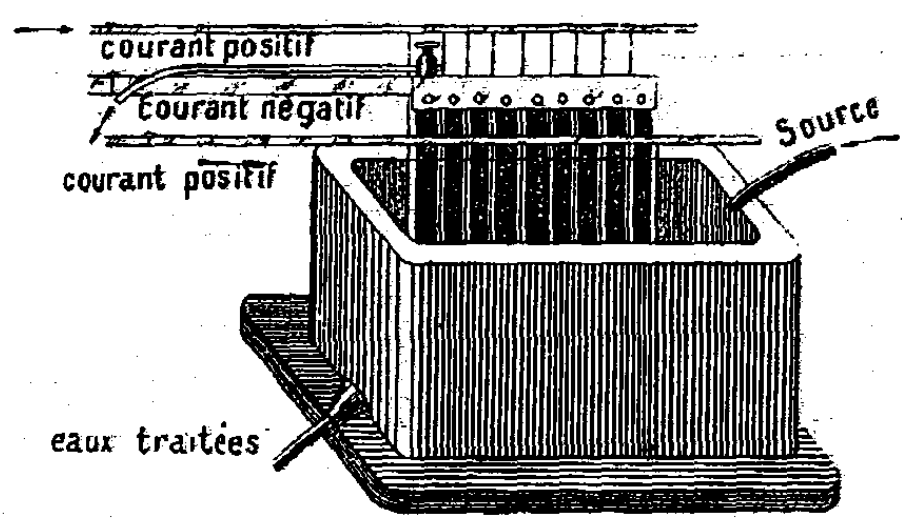


FIGURE 12.

aussi faible. Le courant y arrive par une couronne de fils de platine d'un diamètre de 1 millimètre, en nombre suffisant pour ne pas trop s'échauffer par les ampères qui passent : pas plus de 10 ampères par fil au maximum.

Le pôle négatif est formé par un certain nombre de charbons provenant des fours électriques, qui coûtent moins cher et seraient trop attaquables au pôle positif.

Ces deux genres d'électrodes sont fixés sur des tringles mobiles à charnières, qui permettent de les relever après l'opération.

Un tube abducteur amène l'eau de la source ; un tube muni d'une bonde permet l'écoulement dans l'agitateur pour le bain d'amidon.

Le reste comme dans les industries similaires.

UTILISATION DES RÉSIDUS DE FABRIQUES DE DYNAMITE. — Dans les pays de montagnes, souvent écartés des centres industriels, et où l'on fabrique l'acide azotique pour la nitro-glycérine et la dynamite, il reste des quantités de bisulfate de soude inutilisées.

Mêlé au sel marin et au bioxyde de manganèse, il donne le chlore; au sel marin seul, l'acide chlorhydrique; au cuivre ou au charbon, l'acide sulfureux. Nous aurions donc, en chauffant ces produits dans des cornues de grès, tous les réactifs sous la main.

Purification de l'iode. — L'iode obtenu par ces divers moyens est d'abord l'eau d'iode, c'est-à-dire de l'iode tenu en dissolution dans les iodures et qu'on peut séparer par un vase poreux. Même après la décomposition des iodures, il reste un peu soluble dans l'eau et un certain nombre de sels; en tous cas il ne se rassemble pas. L'amidon le rassemble, et nous avons vu comment on peut l'en extraire. Lavé et desséché, il peut être purifié par une ou deux sublimations. On l'obtient pur par électrolyse des iodures alcalins purs par voie ignée.

98. Actions secondaires. — Ces actions secondaires sont les mêmes que celles du chlore et du brome, mais plus lentes encore pour l'oxydation des métalloïdes : soufre, sélénium, arsenic, tant en raison d'une affinité moins grande que du peu de solubilité; l'iode ne se dissout pas entièrement non plus dans la potasse ou la soude isolée au pôle négatif dans l'électrolyse d'un iodure alcalin : l'eau reste jaune. Sur les métaux, son action est la même.

99. Caractères et dosage. — L'iode est un corps solide, d'un gris noir miroitant, donnant une dissolution jaune dans l'eau, qui en contient jusqu'à $\frac{1}{5.500}$, et dans laquelle l'amidon prend une coloration violette intense. Il fond à 113° et bout entre 180° et 200°.

Son dosage peut se faire par la méthode indiquée dans l'*Essai préalable* (Voir 97), il n'y a qu'une faible variante. En effet, nous avons vu que dans la fabrication, quand le milieu a été rendu acide, les acides iodhydrique et iodique isolés se détruisaient mutuellement pour donner de l'iode. Nous n'avons eu à chercher que le courant nécessaire pour doser l'iode restant.

Mais, pour le dosage de l'iode total contenu dans un bain, il faut que nous dosions même ce qui se réduit spontanément avant le passage du courant. Pour cela, il faut amener tout l'iode à se présenter sous la même forme. Conséquemment verser goutte à goutte l'acide sulfureux, après avoir mis de l'amidon et, s'il y a coloration, en reverser jusqu'à décoloration. Tout l'iode est alors sous la forme d'acide iodhydrique.

Puis faire passer un courant pour le dégager d'abord et l'oxyder ensuite, au moyen d'un fil ou d'une lame de platine formant anode et allant jusqu'au fond du liquide, afin de retenir le chlore en dissolution.

Les mêmes essais doivent être faits pour éviter le bromure d'iode ou la production d'acide iodique par le chlore, de manière à s'arrêter juste au moment où la dernière trace d'iode a disparu du bain. Si on a excédé, y ramener par l'acide sulfureux titré. Puis lire sur la burette graduée le nombre de divisions employées de cet acide. Je suppose 2 centimètres

cubes ; d'autre part, il faut par exemple 5 centimètres cubes pour décolorer 1 centimètre cube de la teinture d'iode qui contient 5 grammes dans 100 centimètres cubes, donc $0^{gr},05$ par centimètre cube. Les 2 centimètres cubes employés correspondent donc à :

$$0^{gr},05 \times \frac{2}{5} = 0^{gr},02.$$

Si je reprends les chiffres cités plus haut, où j'ai obtenu $1^{gr},068$ dans 15 litres (97), j'en décompte $0^{gr},02$, puisque j'ai excédé le courant limite pour la séparation de tout l'iode ; il reste $1^{gr},048$, dont le quinzième pour 1 litre $= 0^{gr},0698$, au lieu de $0^{gr},0712$.

100. Usages. — L'iode est souvent employé dans les laboratoires. En médecine, il sert, sous forme de teinture d'iode, comme excitant et vésicant sur la peau, et, sous forme d'iodures, pour la scrofule, les goitres et une masse de maladies. C'est à l'iode qu'on attribue les bons effets de l'huile de foie de morue.

Le prix du kilo de brome est de 6 francs ; celui du kilo d'iode, de 35 francs.

Son prix élevé, son équivalent élevé, sont une invite à le produire, toujours avec profit, partout où on le rencontre.

C'EST LA POULE AUX ŒUFS D'OR DE L'ÉLECTROLYSE !

ACIDE IODIQUE :

$$\frac{I^2O^5}{2} = 167.$$

101. Préparation. — On peut l'obtenir :

1° En faisant agir l'iode sur la potasse, ce qui peut se faire en électrolysant l'iodure de potassium, chauffant et faisant cristalliser l'iodate qu'on décompose comme le chlorate ;

2° En oxydant l'iode au moyen du chlore produit par électrolyse de l'acide chlorhydrique, et dont on chasse les dernières traces par le courant et la chaleur ;

3° En chauffant du chlorate de potasse ou de soude, de l'iode et de l'eau, l'iodate cristallise par le refroidissement : on peut en retirer l'acide iodique.

ACIDE PERIODIQUE :

$$\frac{I^2O^7}{2} = 183.$$

102. — Lorsqu'on fait passer un courant dans une dissolution de chlorure de sodium, à laquelle on ajoute de l'iode et un peu plus d'hydrate de soude qu'il ne faut pour le décolorer (Voir la note du **47**), il se forme, sur l'anode, du periodate de soude. Le courant ne pourrait en séparer l'acide sans le décomposer ; l'opération se fait au moyen de l'acide azotique et de l'azotate d'argent, comme en chimie ordinaire.

L'acide periodique précipite la soude en liqueur alcaline.

J'ai essayé de remplacer par des composés de potasse, le periodate de potasse ayant les mêmes propriétés, mais on est exposé aux dépôts, sur l'anode, de perchlorate de potasse.

ACIDE IODHYDRIQUE :

$$HI = 128.$$

103. Préparation. — L'iodure de baryum obtenu précédemment (**97**) est traité par l'acide sulfurique étendu de moitié eau. En y dissolvant les oxydes, on a les iodures ; on les a également par double décomposition de l'iodure de baryum et des sulfates correspondants, et, pour les métaux, par réaction directe sur l'iode en suspension dans l'eau.

DEUXIÈME CATÉGORIE DES MÉTALLOÏDES

LA FAMILLE DE L'OXYGÈNE

OXYGÈNE[1], SOUFRE, SÉLÉNIUM, TELLURE

SOUFRE :

$$\frac{S}{2} = 16.$$

1 ampère-heure = 0gr,59808.

104. Sa place dans la nomenclature. — Le soufre, le sélénium et le tellure se déposent au pôle positif, dans l'électrolyse des sulfures, séléniures et tellurures alcalins, avant l'iode des iodures, le brome des bromures, le chlore des chlorures, et l'oxygène des sels formés par les oxacides. Ces trois corps sont donc bien ici à leur place. Ce sont les derniers métalloïdes dont nous obtiendrons un dépôt sur l'anode, au pôle positif.

Dans un genre d'examen différent, si nous portions notre attention sur les acides, nous devrions plutôt, dans l'ordre de départ de ceux-ci, prendre pour plus énergique et plus électronégatif par conséquent : l'acide sulfurique, puis azotique, puis phosphorique, puis carbonique, et enfin silicique, en reléguant dans les derniers le chlore, le brome et l'iode. Mais, outre que la séparation des acides n'est pas aussi nette que celle des métaux qui est absolue dans les faibles densités de courant, nous ne pouvons pousser trop loin cet examen des forces électronégatives poursuivi dans les composés les plus divers de chacun des métalloïdes, et qui nous arrêterait souvent par des résultats contradictoires. Nous n'y attacherons donc pas plus d'importance qu'il ne comporte.

Rappelons toutefois que, dans le mélange d'un alcali, comme la potasse ou la soude, et d'un chlorure, d'un bromure et d'un iodure, c'est

1. L'oxygène a déjà été étudié dans LES ÉLÉMENTS DE L'EAU, 28 et suivants.

l'oxygène qui se dégage en premier, à moins d'un courant élevé par rapport à la surface de la cathode, qui réussit à mêler, par un départ tumultueux, l'oxygène de chlore, de brome ou d'iode, et qu'ainsi dans la pratique le chlore se dégage souvent avant l'oxygène à cause de l'affinité supérieure que communique à ce dernier l'influence d'un acide énergique, ce qui justifie pratiquement ma classification ; mais, qu'en comparant deux corps similaires, comme la potasse et le chlorure de potassium, l'oxygène se dégage en premier, et que théoriquement sa place devrait être ici, puisque c'est la famille de l'oxygène.

105. Son équivalent. — Fidèle aux conclusions posées au **27**, je ne m'occupe que de l'équivalent en électrochimie, puisque cet ouvrage y est entièrement consacré. L'équivalent de l'hydrogène étant **1**, pour 1 gramme d'hydrogène, je dégage 35,5 de chlore, et j'ai mis 35,5. Si j'électrolyse maintenant une dissolution de sulfure de sodium, le métal alcalin décomposera l'eau, et, pour 1 gramme d'hydrogène dégagé, déposera à l'anode 16 grammes de soufre. Et, si j'électrolyse un sulfate de cuivre, par équivalent d'électricité pouvant dégager 1 gramme d'hydrogène dans un voltamètre, j'aurai 31^{gr},59 de cuivre déposé, et 49 grammes d'acide sulfurique monohydraté rendu libre, renfermant 16 grammes de soufre.

C'était l'ancien équivalent. On l'a doublé dans l'établissement des formules atomiques, et les électrochimistes sont obligés de déclarer qu'il est bivalent, donc $\frac{32}{2}$, et qu'en conséquence on n'obtiendra que 16 grammes.

Il en est de même du sélénium et du tellure, comme l'oxygène qu'on a doublé dans la même famille et dont l'équivalent est $\frac{16}{2} = 8$.

106. État naturel. — On trouve le soufre à l'état natif en Sicile, et dans le voisinage des anciens volcans, comme à Pouzzoles ; à l'état de combinaison avec le fer (*pyrite*), le zinc (*blende*), le plomb (*galène*), le cuivre (*cuivre gris, chalcopyrite*, etc.), le mercure (*cinabre*), l'argent.

Le bisulfure de fer est assez répandu dans la nature. On en trouve souvent dans les sondages : il s'oxyde à l'air, et l'acide sulfurique, qui lui est d'abord uni, peut se porter sur les autres bases du sol. Ce fait est si commun que c'est probablement là l'origine de l'oxyde de fer, qui colore en rouge la plupart de nos terrains.

Le soufre existe aussi à l'état de sulfates (Voir ACIDE SULFURIQUE).

C'est un des 14 éléments nécessaires aux plantes et signalés par Georges Ville.

On le trouve dans les matières albuminoïdes *azotées*, dans les essences du raifort, de l'ail, du radis, la bile, la laine, les cheveux, etc.

107. Préparation. — Napoléon disait, au temps du Blocus continental, que la France devrait se suffire, et que, si un jour la Sicile était bloquée, les chimistes français devraient lui trouver un moyen d'extraire le soufre en France, pour préparer la poudre de guerre. Ce vœu de Napoléon serait aujourd'hui réalisé.

Non seulement on en extrait par le grillage des pyrites, mais les sulfures, chauffés au creuset d'argent avec de la potasse ou de la soude, ou dans des creusets plus communs avec les carbonates de ces bases, et qui pourraient donner des sulfures de potassium ou de sodium et des oxydes ou carbonates métalliques, en électrolysant la dissolution de ces sulfures alcalins, abandonneraient leur soufre au pôle positif.

Les sulfates de chaux ou de baryte, qui, calcinés avec du charbon, peuvent se réduire, et, mis à digérer avec du carbonate de soude, pour produire un sulfure plus soluble que ces sulfures alcalino-terreux, fourniraient, par double décomposition, du sulfure de sodium, qui le déposerait ensuite au pôle positif.

Le sulfate de soude le ferait sortir des mers, et non plus seulement des volcans.

Et ainsi Napoléon aurait pu le faire préparer dans les carrières de gypse, pour détruire nos villes sous le feu de sa puissante artillerie ; il en serait resté encore assez pour les reconstruire le lendemain. Mais aujourd'hui il ne sert plus qu'à la poudre commune.

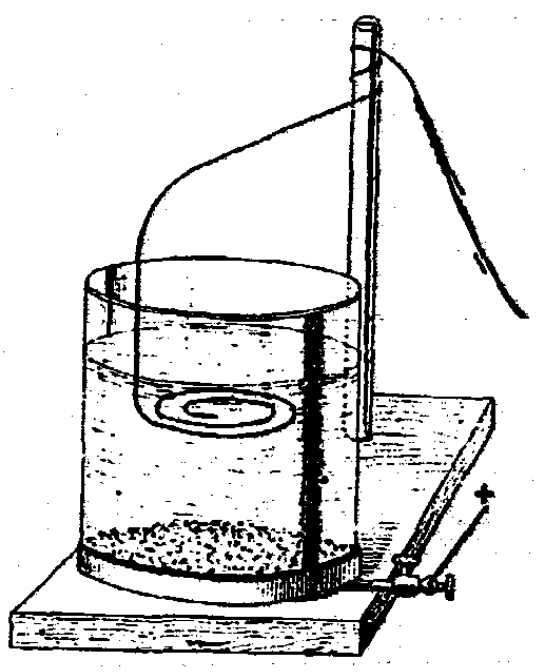


FIGURE 13.

108. Production artificielle des sulfures. — Le soufre, en se transportant au pôle positif, peut sulfurer les métaux. En voici un exemple très curieux.

Je mastiquai à la gutta un manchon de verre dans le couvercle d'un creuset de platine, puis je déposai, sur le fond de platine, de l'argent réduit, et je versai dans ce vase électrolytique ainsi préparé une dissolution de sulfure de sodium (*fig.* 13). Le fond de platine était en communication avec le pôle positif d'une pile, et un fil de platine enroulé en spirale avec le pôle négatif. L'argent noircit : je prolongeai l'expérience pendant quinze minutes : l'argent se trouva alors complètement sulfuré, et l'acide azotique ne l'attaqua plus à froid, comme il fait pour l'argent réduit.

Puis, pendant le même temps, après avoir remplacé le sulfure de sodium par de la soude, je dirigeai un courant inverse. La soude se transforma en sulfure de sodium et l'argent reprit ses propriétés.

Mais, avec les sulfures naturels, leur réduction par le courant ne réussit pas. La soude n'enlève pas leur soufre.

109. Actions secondaires. — Les sulfures alcalins donnent, par action directe, du soufre au pôle positif. Le chlore et ses similaires, dans les conditions rapportées pour ces derniers à leurs chapitres respectifs, le séparent d'abord et l'oxydent ensuite. De plus, les sulfures alcalins précipitent les arsénites et arséniates, tellurites, etc., et les soustraient par là à l'action du courant.

Nous verrons, d'autre part, que ce sont d'excellents bains pour l'antimoine, l'étain et l'or.

Mais, dans les dosages, il y a à tenir compte des précipités accidentels que font dans les sulfures alcalins quelques métalloïdes et un très grand nombre de métaux qui se sulfurent et ne se redissolvent pas. L'arsenic, quant à lui, se redissout comme l'antimoine et l'étain.

Ce sont des bains très spéciaux pour les analyses.

110. Caractères et dosage. — Le soufre, déposé sur l'anode, est blanc jaunâtre. Il brûle, à l'état sec, avec une flamme bleue et une odeur suffocante caractéristique : celle de l'acide sulfureux. Il est insoluble dans l'eau et très soluble dans le sulfure de carbone. Il fond un peu au-dessus de 110°, puis devient visqueux en élevant sa température et bout à 447°. Chauffé avec les métaux, il donne des sulfures.

On peut concevoir divers procédés de dosage.

Le procédé qui consisterait à traiter à chaud un sulfure métallique par la soude ou le carbonate de soude, et à décomposer le sulfure de sodium par électrolyse, pour avoir le soufre, puis à reprendre l'oxyde ou le carbonate, à le dissoudre dans un acide et à le doser par un second dépôt électrique, serait très élégant, puisqu'il rendrait le soufre et le métal contenus et représentant le poids du sulfure. Mais cette transformation n'est pas pour tous aussi complète et facile, et notamment pour le sulfure de fer, dans un dosage où il faut en avoir le dernier mot.

M. Riban conseille l'électrolyse à chaud de ces sulfures dans un alcali pour les transformer en sulfates, qu'on dose ensuite à la baryte. Ce n'est pas complètement électrolytique, et ce n'est pas non plus une simplification.

Quant à nous, nous préférons l'eau régale pour les dissoudre, et il y a une eau régale supérieure à tout. Dans un flacon à l'émeri de 100 centimètres cubes, je mets 1 gramme de minerai porphyrisé, et 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, j'y verse quelques centimètres

cubes d'acide chlorique, je referme et j'agite. Toute la partie finement broyée est dissoute presque instantanément ; les petits grains peuvent être lavés, pesés et décomptés. Sinon en quelques jours tout est fondu.

On dose ensuite avec les sels de baryte en liqueur acide. Il n'y a que l'acide sélénique qui partage avec l'acide sulfurique la propriété d'y faire un précipité insoluble. Nous verrons le moyen bientôt de les séparer.

Un second moyen est d'attaquer, sur fond de platine employé comme anode, les sulfures pulvérisés, par le chlore qui se dégage de l'acide chlorhydrique, et qui dissout tous les sulfures et les transforme en sulfates, qu'on peut ensuite doser par les sels de baryte, en liqueur acide.

ACIDE HYPOSULFUREUX :

$$\frac{S^2O^2}{2} = 48.$$

111. — Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfite de potasse ou de soude avec du soufre, le soufre se dissout jusqu'à concurrence d'un équivalent, le reste n'ayant pas varié :

$$NaO.SO^2 + S = NaO.S^2O^2 \quad \text{ou} \quad SO^3Na^2 + S = S^2O^3Na^2.$$

Les hyposulfites, au pôle positif, déposent un équivalent de soufre, tandis que l'acide sulfureux s'oxyde dans les conditions indiquées au chapitre suivant, c'est-à-dire que le courant ne dépasse pas $1^a,5$ par décimètre carré. Les hyposulfites, outre le soufre déposé au pôle positif, auraient, dans les bains galvaniques, les mêmes inconvénients que les sulfites, et déposeraient du sulfure d'argent au pôle négatif dans les bains d'argent.

On peut les doser en oxygène absorbé au pôle positif, d'après la quantité ou la fraction d'ampère qui passe et le temps écoulé jusqu'au dégagement de l'oxygène. On peut peser le soufre, le laver et le sécher. S'il est pur, il donne le même équivalent, soit, pour $0^a,267$ pendant une heure, $0^{gr},08$ d'oxygène ou $55^{cm3},65$ absorbé $= 0^{gr},16$ de soufre déposé.

ACIDE SULFUREUX :

$$\frac{SO^2}{2} = 32.$$

1 ampère-heure $= 1^{lit},19616$ ou 416 centimètres cubes.

112. — L'acide sulfureux se produit dans la combustion du soufre ou des sulfures grillés à l'air ; on l'obtient également en réduisant l'acide sulfurique à chaud par des métaux, comme le cuivre, le mercure et l'ar-

gent, ou des métalloïdes, comme le soufre ou le charbon ; enfin dans la décomposition des sulfates à haute température.

L'acide sulfureux se dégage des volcans en activité.

Électrolysée, sa dissolution absorbe tout l'oxygène, si le courant ne dépasse pas $1^a,5$ par décimètre carré, et dépose du soufre réduit, mêlé d'un peu d'hydrogène sulfuré qui se dégage, au pôle négatif.

113. Préparation. — Ainsi qu'on vient de le voir, l'acide sulfureux est réduit au pôle négatif et oxydé au pôle positif ; il est donc altéré aux deux pôles, et conséquemment il semble impossible de le préparer par le courant, si le mot *impossible* existait en électrochimie. Nous invoquerons donc une première constatation de ses actions secondaires : c'est que l'acide sulfureux est décomposé par l'hydrogène au pôle négatif quand il est libre, et n'est plus décomposé quand il est combiné à une base forte comme la soude. Puis une seconde, c'est que, si nous pouvions le produire dans un milieu acide, ne contenant pas d'hydrogène, il se dégagerait.

Voici comment j'ai réalisé ces deux points : 1° j'ai pris un tube en verre que j'ai coudé à angle droit en forme de V (*fig.* 14), puis j'y ai fait fondre avec précaution du bisulfate de soude, que j'ai chauffé lentement au moyen d'une lampe à alcool, de manière à lui faire perdre son eau de constitution, sans perdre son acide. J'ai eu ainsi une combinaison de sulfate de soude anhydre et d'anhydride sulfurique. Ce dernier, composé d'éléments électronégatifs uniquement, ne conduit pas ; c'est le sulfate de soude seul qui conduit. Il donnera au pôle positif de l'anhydride sulfurique et de l'oxygène, et au pôle négatif du sodium. S'il y avait eu la moindre trace d'eau, l'hydrogène réduit le soufre dans l'acide de Nordhausen ; mais il n'y en a pas. Le sodium ne peut donc porter son action que sur l'anhydride sulfurique, pour se combiner avec l'acide sulfureux restant, et faire du sulfite de soude, quant à lui irréductible :

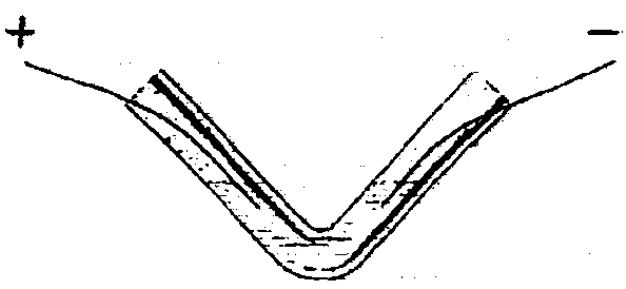


FIGURE 14.

$$\textit{Anciens équivalents}\ Na + NaO,2SO^3 = NaO,SO^2 + NaO,SO^3.$$

Mais le milieu est acide, et l'acide qui se porte au pôle positif en revient sans cesse, de manière que, jusqu'à la dernière trace d'acide anhydre décomposé, l'acide sulfureux en sera chassé par un acide plus fort que lui. Et effectivement, à peine avais-je fait passer un courant au moyen de fils de platine que le papier de tournesol rougissait sur le haut du tube.

du côté du pôle négatif, par une action secondaire réagissant sur une seconde action secondaire. Ne vous extasiez pas ! Il est des cas, comme pour la production du bioxyde de mercure, où nous en réunirons jusqu'à trois. De plus, l'acide avait changé de pôle.

Donnons une idée maintenant de ce que font les formules atomiques modernes :

(*Formules atomiques*) $Na^2 + S^2O^7Na^2 = SO^3Na^2 + SO^4Na^2$.

C'est la traduction en formule atomique de la formule précédente, qui est en équivalents. Le milieu dans lequel j'opère est $S^2O^7Na^2$, ou le pyrosulfate, dans lequel je distingue SO^3 libre, qui peut saisir, dans SO^3Na^2 (le sulfite de soude), l'acide en *eux* SO^2 pour l'expulser. C'est déjà très compliqué. Mais pourquoi Na dans $S^2O^7Na^2$ (le pyrosulfate), comme on dit aujourd'hui, ne se réduit-il qu'en SO^2, alors que, dans le bisulfate normal, contenant de l'eau (SO^4NaH), il se réduirait en S? Qui donc l'eût pressenti? Et pourtant c'est une découverte qui a été faite par la théorie pure, essayée et réussie.

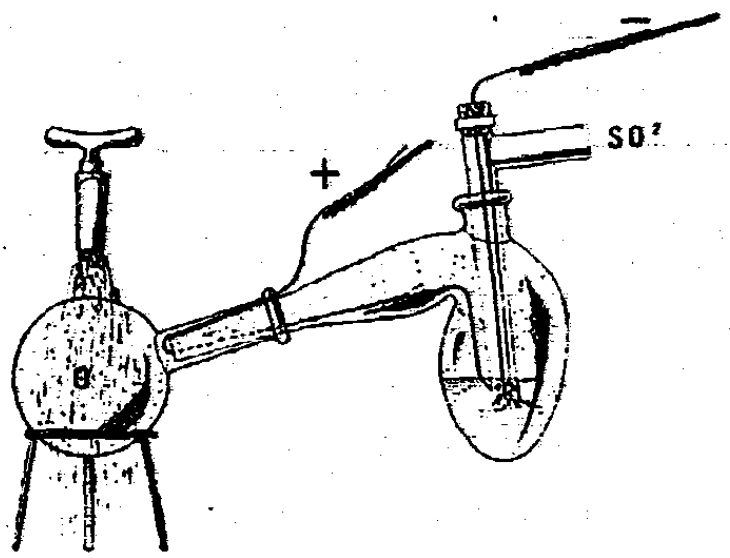


FIGURE 14 *bis*.

Comparez et reconnaissez, en électrochimie, l'avantage des formules en anciens équivalents.

Dans la production en grand, que je ne conseille pas, il faudrait remplacer le tube en V par une cornue tubulée, faire arriver par la tubulure un tube pour recueillir l'acide sulfureux, dans lequel aboutirait le fil de platine négatif ; un second fil passerait par le col où se dégagerait l'oxygène, et aussi, si on surchauffait, l'acide sulfurique anhydre (anhydride). On pourrait y adapter un ballon de condensation pour éviter de le respirer (*fig.* 14 *bis*).

114. Son action dans les bains galvaniques. — On trouvera souvent dans les bains composés pour les dépôts de métaux, comme le cuivrage et la dorure, des bains complexes, où l'on a accumulé un grand nombre de sels pour les rendre conducteurs, sans une connaissance suffisante de leurs actions secondaires, et à tort bien souvent, car les simples sont ceux qui travaillent le mieux, et dont on peut le plus aisément recueillir leur métal précieux, quand ils sont vieux. Il n'est donc

pas mauvais d'étudier leurs propriétés galvaniques pour pouvoir en juger le bien ou le mal fondé.

D'abord l'acide sulfureux exclut l'emploi d'une anode insoluble, dégageant l'oxygène, qui l'oxyderait et le transformerait rapidement en acide sulfurique. Si l'on ajoute du cyanure (mais alors le bain doit toujours être neutre ou alcalin, pour éviter que l'acide cyanhydrique n'en soit chassé, car il est très dangereux à respirer), en raison de la moindre affinité, le cyanogène part le premier, mais il attaque tout, même le platine et le charbon, et l'anode insoluble ne peut pas davantage être employée, sauf dans les questions de haute science où nous prendrons l'iridium, que j'ai payé 12 francs le gramme. Et alors on a le cyanogène, comme on le verra plus loin.

Une anode de zinc forme le sulfite, qui fond si le bain est neutre ou acide, moins bien s'il est alcalin. S'il est neutre, l'acide sulfureux n'est pas réduit au pôle négatif. Si l'on ajoute du cyanure, le cyanure travaille seul.

L'acide sulfureux, réduisant les sels de bioxyde de cuivre partiellement en sels de protoxyde, forme sur l'anode de cuivre un sel en partie cuivreux, difficilement soluble, que le bain soit acide ou alcalin, et ceci marque une altération du bain, car l'acide sulfureux réduit le cuivre en s'oxydant et se change en acide sulfurique. Si le bain est neutre, il n'est pas non plus réduit au pôle négatif. Si l'on ajoute du cyanure, le cyanogène travaille seul, mais le cyanure est un cyanure partiellement réduit à l'état cuivreux, très propre aux dépôts de laiton, et le bain devient incolore.

Les sulfites et hyposulfites alcalins jouissent, à l'égal du cyanure, de la propriété de dissoudre les composés insolubles de l'argent. Donc l'anode d'argent y fond bien, mais l'acide sulfureux se réduit au pôle négatif et donne du sulfure d'argent. Le cyanure ajouté le redissout, mais s'altère en se colorant en jaune. L'hyposulfite travaille plus mal encore.

L'acide sulfureux à chaud est le meilleur réactif pour réduire les sels d'or. Il compose donc un très mauvais bain, qui réduit l'or sur la pièce à dorer, sur le vase et sur l'anode, et que l'on doit déconseiller.

A part le bain de cuivre, dont le cyanure dissout l'anode en cyanure cuivreux et cuivrique, mélange de dépôts blancs et jaunes, et où le sulfite de soude est employé pour donner au bain une composition initiale identique, nous déconseillons tous les bains qui contiennent cet acide, comme trop altérables, d'une durée éphémère, et dont les belles qualités dureraient *l'espace d'un bassin*.

115. Actions secondaires en général. — Cet acide est oxydé par le chlore, le brome et l'iode, par l'oxygène, dégagé à 1°,5 par décimètre

carré au plus, au pôle positif, décompose l'acide azotique et s'empare d'une partie de son oxygène, décolore dans le même but les matières colorantes, réduit les acides sélénieux et tellureux en sélénium et tellure, ramène l'acide arsénique irréductible à l'état d'acide arsénieux réductible par le courant, réduit les bioxydes de manganèse et de plomb, l'acide chromique, et lentement à froid les sels de peroxyde de fer.

Il nous a déjà servi pour réduire les acides bromique et iodique et transformer le brome ensuite en acide bromhydrique, l'iode en acide iodhydrique, et nous en ferons un emploi fréquent.

116. Caractères et dosage. — C'est un gaz incolore, d'une odeur vive et pénétrante, très soluble dans l'eau, qui se liquéfie à — 10° et, par une évaporation rapide, peut produire de grands froids.

Dans la chimie ordinaire, son dosage le plus facile est par la teinture d'iode titrée. En chimie électrolytique, on peut le doser par l'absorption de l'oxygène au pôle positif. $0^{a},267$ pendant une heure $0^{gr},08$ d'oxygène $= 0^{gr},32$ d'acide sulfureux. S'il y avait un dépôt de soufre, c'est que le sulfite dosé contiendrait de l'hyposulfite.

117. Usages. — Nous nous sommes abstenus pour le soufre de donner ses divers emplois : pour la poudre commune, le traitement de l'oïdium de la vigne, etc., qu'on trouvera dans les autres *Chimies*, n'ayant aucun intérêt à le produire, car il est à trop bas prix pour cela, sauf si la France était un jour bloquée, et ne pouvait plus aborder en Sicile pour se le procurer.

Quant aux hyposulfites, employés par les photographes comme fixateurs et pour les bains de virage, on ne pourrait les obtenir que par une habileté scientifique, qui ne serait pas rémunérée.

Il en est de même de l'acide sulfureux, obtenu économiquement par la combustion du soufre ou le grillage des pyrites, et qui a de nombreuses applications, dont la principale sera pour nous la production de l'acide sulfurique pur, sans chambres de plomb, ni acide azotique, ni appareils distillatoires en platine, en l'oxydant par le courant, et nous n'aurons besoin pour cela que d'un bac, d'un vase poreux et d'une lame de platine.

Ajoutons que l'acide sulfureux, qu'on obtient dans le grillage des pyrites, par ses propriétés, nous donnerait un nouveau moyen de préparer le soufre, qu'il dépose au pôle négatif, en même temps qu'il se forme de l'acide sulfurique au pôle positif.

ACIDE SULFURIQUE :

$$\frac{SO^3}{2} = 40.$$

1 ampère-heure = 1gr,49320.

118. Équivalent. — L'équivalent de l'acide sulfurique normal est $SO^3.HO = 49$. C'est ce qu'on écrit élégamment aujourd'hui $SO^4H^2 = 98$, et, comme il est bivalent, $\frac{98}{2}$. Tous les acides étant de nos jours supposés hydratés, c'est un des hydrates les mieux définis. *Pelouze* et *Frémy* disaient qu'au maximum de concentration il retenait toujours 2 0/0 d'eau de plus que la formule, et j'avais pris pour équivalent 50. *De Marignac* déclare que c'est un douzième; on peut le lui rendre en acide sulfurique anhydre, mais chauffé il ne le garde pas.

Dans cette étude, on est prévenu que l'acide combiné avec les bases est compté pour 40, et monohydraté pour 50. 1 ampère-heure = 1gr,86900 dans ce dernier cas.

119. État naturel. — On trouve des mines de sulfate de soude en Espagne et en Hongrie : celles d'Espagne ont comme impuretés de la magnésie et de la chaux, celles de Hongrie un peu de chlore qui disparaîtrait en quelques minutes au pôle positif, et, en sus des bases déjà énoncées, du fer et du manganèse. On peut séparer toutes ces bases, après dissolution, par du carbonate de soude : sinon la chaux se rendrait au pôle négatif ainsi que la magnésie, le fer, et nous y ferions rendre le protoxyde de manganèse.

Pelouze et *Frémy* ont signalé un moyen de retirer le sulfate de soude par refroidissement des marais salants.

Il y a de plus, dans la nature, du sulfate de chaux (plâtre), du sulfate de baryte, etc.

120. Préparation. — Nous nous faisons forts, dans ce chapitre, de donner le moyen d'extraire l'acide sulfurique *chimiquement pur* :

1° Du sulfate de soude naturel ;

2° De l'acide sulfureux oxydé par le courant ;

3° Des minerais contenant du soufre, et dont le soufre est oxydé par action secondaire.

Nous prions nos lecteurs d'y fixer la plus grande attention, parce que nous y posons les règles pour la fabrication irréprochable de tous les oxacides. C'est, après un contrôle absolu de tous les buts à atteindre, une

fois les inconvénients de l'électrolyse ordinaire connus, que nous les avons tracées.

Pour cela, nous avons cinq inconvénients à éviter ou points à fixer :

α. L'électrolyse pure et simple d'un sel, surtout alcalin, laisse, dans les meilleures conditions, quelques centièmes de base dans l'acide recueilli.

β. Un courant trop fort ou un liquide trop peu conducteur au pôle positif chasse le liquide du pôle positif au pôle négatif, et entraîne une perte de l'acide produit.

γ. Un courant trop faible laisse rentrer par osmose un peu de base isolée et qui rend l'acide impur.

δ. Dans les mêmes conditions, la soude ou la potasse ont tout le temps de se carbonater à l'air : l'acide carbonique part en premier, et le rendement en acide diminue. Surtout l'acide et la base en contact se recombinent, et le courant doit recommencer de les séparer.

ε. La limite maxima et minima une fois tracée pour le courant, quel est celui qu'on doit employer pour le meilleur rendement, celui-ci n'étant jamais entièrement théorique?

Voici comment j'ai résolu ces cinq difficultés :

1° Sulfate de soude. — J'ai opéré dans un cristallisoir, pouvant contenir 500 centimètres cubes, avec un vase poreux contenant 100 centimètres cubes, une couronne de fils d'argent au pôle négatif et une lame de platine de $0^{mm},1$, donnant sur ses deux faces 1 décimètre carré, enroulée en forme de S; mais, à cause de cette forme, j'ai constaté qu'en dépôt métallique elle ne travaillait que pour $0^{dm^2},4$. Tous les chiffres, pour être ramenés au décimètre carré, devront donc être multipliés par 2.5 (*fig.* 15).

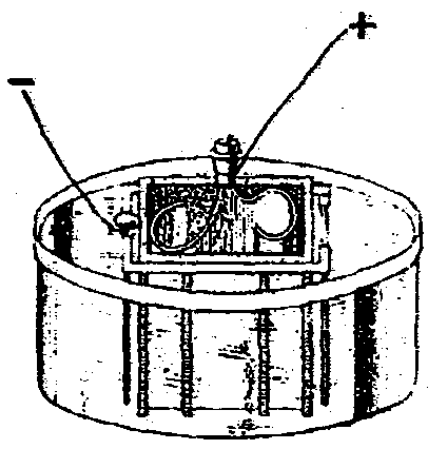


Figure 15.

α. On résoud ce premier point en mettant tout le sel dissous au pôle négatif. La conductibilité tombe au tiers, même en amorçant la conductibilité dans le vase poreux, comme au β; mais de cette façon, à moins d'endosmose, on comprend qu'il n'y aura plus trace de base dans l'acide.

β. On acidule à 5 0/0 d'acide pur dans le vase poreux; le courant peut le concentrer jusqu'à 15° B. et même 20° maximum, mais à 20° le courant, qui avait rendu 60 0/0, ne rend plus que 12 0/0. On ne peut donc faire que de la concentration continue. L'acide à 15° peut être chauffé et porté à 22° pour accumulateurs ou 66° pour l'industrie, dans des capsules de porcelaine.

γ. Je n'ai eu, par ce moyen, d'endosmose de la soude qu'à $0^a,15$, mais pas à $0^a.2$ et au-dessus. Minimum du courant, $0^a,5$ par décimètre carré.

δ. De 3ª,6 à 6ª,7 j'ai eu 60 0 0 du rendement théorique; de 1 à 3 ampères, 80 0/0; de 0ª,8 à 0ª,15, 10 0 0.

ε. Le meilleur rendement est donc de 1 à 3 ampères, soit, par décimètre carré, 2ª,5 à 7ª,5. Calcul fait pour un vase poreux d'un décilitre [1].

Opération en grand. — L'opération en grand se fait comme à la figure 7 (Voir 40). On a l'acide pur, l'oxygène et l'hydrogène, et une soude impure. Si on y mêle du sulfate de magnésie, en sel double, celle-ci n'adhère jamais à la cathode, et on a la magnésie. Si on remplace le tout par de l'alun, on a l'alumine, et on isole le sulfate de potasse qui sert à le refabriquer.

Qualité de cet acide. — Il est clair comme de l'eau de roche, ne peut contenir aucune base; le chlore, quand il y en a, s'échappe avec une rapidité incroyable; le sulfate de soude naturel ne contient ni azotate ni phosphate, l'acide carbonique s'en va dans l'atmosphère. Il est chimiquement pur.

2° Acide sulfureux. — L'acide sulfureux est décomposé au pôle négatif, s'il n'est pas uni à une base forte, qui augmente ses calories de constitution.

α. Je mets au pôle négatif du sullite de soude.

β. Je mets au pôle positif de l'acide sulfureux.

γ. J'ai soin de ne pas laisser le courant tomber en dessous de 0ª,5 par décimètre carré.

δ. Je suis limité pour le maximum, puisqu'au-dessus de 1ª,5 cet acide laisse échapper l'oxygène.

ε. J'augmente la surface du platine, de manière à avoir cinq fois plus d'étendue, en lui donnant la forme de grillage pour ne pas diminuer la contenance utile des vases poreux.

Dans l'opération en grand, la soude peut indéfiniment servir ; il suffit d'un courant d'acide sulfureux pour reconstituer les liquides. L'oxygène est absorbé. On ne peut recueillir que l'hydrogène, mêlé au commencement d'acide carbonique de l'air, fixé par la soude et chassé par l'acide sulfureux. En laissant un peu acide, on évite cet inconvénient. D'ailleurs on peut couvrir le pôle négatif.

Qualité de cet acide. — L'acide sulfureux contient quelquefois des vapeurs de soufre; s'il était en trop grand excès par rapport à la soude, et dépassait notamment le niveau du bisulfite, il s'y réduirait en soufre, malgré la soude qui s'y produit sans cesse, et serait insuffisante pour le préserver; celui-ci peut, dans le sullite, faire un peu d'hyposulfite, qui dépose du soufre au pôle positif. Si cet inconvénient se produit, on verse

1. Dans des opérations ultérieures, j'ai constaté que le meilleur rendement était à 1 ampère et demi, soit 3ª,75 par décimètre carré, où il atteint son maximum.

quelques gouttes d'acide chlorhydrique, dont le chlore se dégage avant et en quelques minutes part comme une fusée. Le soufre et au besoin les matières organiques, s'il y en a, sont brûlés instantanément : l'acide est clair comme de l'eau de roche et chimiquement pur.

La teinture d'iode ne m'a donné aucune décoloration ; l'acide sulfureux avait totalement disparu.

3° Sulfures métalliques. — Les sulfures métalliques, attaqués par le chlore d'un chlorure au pôle positif, se changent en sulfates mêlés d'un peu de chlorure, car le chlore se perd en partie. On verra, à l'Electrométallurgie du zinc, que j'ai profité de cette propriété pour attaquer le sulfure de zinc par le chlorure de sodium. Si l'on introduit un vase poreux contenant de l'eau et un peu d'acide étendu pour la rendre conductrice, ce sulfate peut ensuite être électrolysé pour en retirer de l'acide sulfurique ; quant au chlore, on en serait vite débarrassé.

On obtient, dans l'électrolyse du sulfate de soude formé : 1° un acide sulfurique très pur ; 2° de l'oxygène mêlé d'un peu de chlore ; 3° de la soude un peu sulfatée.

Une opération connexe me donne le zinc pur.

121. Actions secondaires. — L'acide sulfurique, dans les bains galvaniques, chasse les corps volatils, comme le chlore, l'acide carbonique, qui peuvent se rencontrer au pôle positif, et donne des composés insolubles avec la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde de plomb, d'argent, etc. ; de plus il précipiterait les acides insolubles : arsénieux, silicique, etc.

122. Caractères et dosage. — L'acide, au maximum de concentration et pur, est incolore, inodore, très caustique, bouillant à 338° et se congelant à — 34°. Il est très avide d'eau, sert à dessécher les gaz et produit une grande chaleur quand on le mêle à ce liquide.

Il donne avec les sels de baryte un précipité insoluble en liqueur acide. C'est ainsi qu'on en fait presque tous les dosages.

123. Emploi. — L'industrie en consomme une quantité si considérable qu'il faut renoncer à en donner tous les emplois : fabrication des acides, des sulfates, de l'hydrogène, des sels de soude, des engrais ; emploi dans les piles, etc., etc. L'acide pur est très recherché pour les accumulateurs.

ACIDE PERSULFURIQUE :

$$\frac{S^2O^7}{2}.$$

124. — *Berthelot a produit l'acide persulfurique anhydre au moyen* de l'effluve électrique agissant sur un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène secs. Dans l'électrolyse d'un mélange d'un volume d'acide sulfurique et de 2 volumes d'eau, à froid, il s'en produit. Par l'addition de sulfate de soude, puis de carbonate, on obtient le persulfate. Il faut éviter l'échauffement des liquides par un courant d'eau froide, et mettre un vase poreux pour éviter l'action de l'hydrogène, en amorçant le pôle négatif par une dissolution de sulfate de soude.

Les persulfates alcalins sont des agents d'oxydation, servent au blanchiment, comme antiseptiques, pour la préparation des couleurs, comme le noir d'aniline (Voir *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*).

ACIDE SULFHYDRIQUE :

$$\frac{H^2S}{2} = 17.$$

125. État naturel. — La matière azotée contient une petite quantité de soufre dans sa constitution. Quand elle est en décomposition putride, ce dernier forme de l'acide sulfhydrique ou hydrogène sulfuré : c'est lui qui, *libre ou combiné à l'ammoniaque*, lui donne son odeur nauséabonde. Les sulfates naturels peuvent être réduits en sulfures également par les matières organiques, et en dégager ensuite par l'acide carbonique de l'air. C'est probablement grâce à cette réduction que les acides végétaux permettent l'assimilation de la potasse, même à l'état de sulfate.

Un certain nombre d'eaux minérales, comme les eaux d'Enghien, de Barèges, dites sulfureuses, contiennent de l'acide sulfhydrique.

126. Production. — Cette production, qui se fait en chimie ordinaire par le sulfure de fer et l'acide sulfurique à froid, ou le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique à chaud, est accidentelle en électrochimie. Elle est due à la production d'un acide dans un électrolyte contenant un sulfure alcalin. Ce cas est rare, à moins de courant un peu fort ; sinon le soufre part avant l'oxygène et la formation d'acide. L'électrolyse du fluorure de sodium mêlé de sulfure nous en a donné.

Les sulfates de baryte et de strontiane, pour être transformés en pro-

duits de laboratoire, doivent être calcinés avec du charbon, pour être convertis en sulfures. En les dissolvant dans l'acide chlorhydrique ou azotique étendu, on a leur chlorure ou azotate, avec dégagement d'acide sulfhydrique. En produisant l'acide chlorhydrique, par la méthode indiquée **70** et **71**, et en le faisant arriver dans ces sulfures, on peut l'obtenir.

127. Électrolyse de l'acide sulfhydrique. — En électrolyse, cet acide donne du soufre au pôle positif et de l'hydrogène au pôle négatif. On peut le doser ainsi, même à l'état de sulfure. Si l'on craint de décomposer un peu d'eau, on recueille les gaz et on décompte l'oxygène recueilli de l'hydrogène produit; ou bien on recueille et on pèse le soufre. L'hydrogène est le double de l'oxygène en volume; il faut donc doubler le volume de l'oxygène pour la soustraction. Il n'y a que le cas où on aurait le chlore et ses similaires qui fausserait l'analyse, mais il est facile de les reconnaître.

128. Emploi dans les laboratoires. — L'acide sulfhydrique joue un très grand rôle pour reconnaître et doser les métaux. En chimie ordinaire, on les classe : 1° en métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide; 2° non précipitables, mais qui le sont en liqueur neutre par le sulfure d'ammonium ; 3° qui ne le sont ni par l'un ni par l'autre, mais qui le sont par le carbonate d'ammoniaque ; 4° enfin ceux qui ne le sont par aucun de ces réactifs. Ce sont : 1° les métaux des dernières sections; 2° des sections intermédiaires ; 3° les alcalino-terreux ; 4° les alcalis.

Une fois ce classement opéré, on les distingue ensuite, en cherchant ceux qui jouent le rôle de sulfacides, et dont les sulfures sont solubles dans le sulfure d'ammonium, ou quelque autre de leurs propriétés est mise à profit. On les sépare et on les dose.

Cette méthode, où l'on fait surtout intervenir les composés ammoniacaux, a l'avantage de pouvoir les volatiliser et les faire disparaître des liquides de dosage par l'évaporation au-dessous de 100°, pour éviter les projections. Les filtrations et les eaux de lavage arrivent à des volumes énormes, qu'il faut ainsi évaporer pour les réduire, filtrer pour les séparations et pour enlever un peu de soufre réduit par suite de l'instabilité de cet acide, qui constamment et sous différentes formes doit toujours être employé presque à satiété, et finalement on arrive aux alcalino-terreux et aux alcalis, sur lesquels se reportent toutes les erreurs.

C'est moins parfumé que les plantations de roses d'Alphonse Karr, long, dispendieux et peu sûr.

129. Supériorité de la méthode électrolytique pour le dosage des métaux. — Dans la chimie électrolytique, chaque métal vient se déposer à son rang, avec des caractères indiscutables qui le révèlent instantanément. L'ampèremètre indique la quantité, la pesée sert de contrôle; on peut redissoudre par le courant après la séparation et traiter par le réactif qui convient au métal déjà connu, et en faire un second contrôle. L'acide sulfhydrique est détrôné.

Les métaux précipitables par l'acide sulfhydrique sont ceux qui se déposent en liqueur acide en électrochimie ; ceux qui le sont par le sulfure d'ammonium sont ceux qui se déposent en liqueur neutre, sauf quelques variantes que nous indiquerons. Ceux qui sont précipités par le carbonate d'ammoniaque sont ceux qui ne donnent que des bases insolubles ou à peine solubles. Ceux qui ne le sont par aucun de ces réactifs sont ceux qui donnent des bases solubles.

Nous adopterons cette classification dans l'analyse des métaux.

SÉLÉNIUM :

$$\frac{Se}{2} = 39,55.$$

1 ampère-heure = 1gr.47838.

130. État naturel. — Ce métalloïde, isomorphe du soufre, lui est fréquemment uni dans la nature. On le trouve dans un certain nombre de pyrites, dans lesquelles il brûle et forme de l'acide sélénieux, qui est réduit par l'acide sulfureux. Aussi l'a-t-on découvert d'abord dans les chambres de plomb.

On trouve, dans la nature, des séléniures de cadmium, de plomb, de cuivre et d'argent, etc. La *zorgite*, en République Argentine, séléniure de cuivre et de plomb, contient 30 0/0 de sélénium.

131. Curieuses expériences électrolytiques avec le sélénium. — Si l'on opère avec le *séléniure de potassium*, qu'on peut se procurer en traitant les séléniures naturels par le carbonate de potasse et le charbon, on a le *sélénium en dépôt rouge cinabre au pôle positif*.

Si on l'oxyde par l'acide azotique, on a l'acide sélénieux : SeO^2, qui est entièrement *réduit au pôle négatif*.

Si on le peroxyde par le chlore électrolytique, il suffit pour cela d'ajouter un chlorure, dont le chlore part toujours en premier, il devient irréductible par le courant, comme la plupart des métalloïdes portés au maximum d'oxydation. Nous avons alors l'acide sélénique : SeO^3.

Si on fait bouillir l'acide sélénique avec de l'acide chlorhydrique, du

chlore se dégage, l'acide sélénique est réduit à l'état d'acide sélénieux, et le sélénium reparaît au pôle négatif.

On dessèche le sel, en ajoutant du carbonate de potasse si le sel est acide, et on calcine avec du charbon : on a le séléniure de potassium, et le sélénium retourne au pôle positif.

Et cela, que l'acide sélénieux soit libre ou combiné à la potasse.

De manière que voilà un métalloïde que nous pouvons envoyer au pôle positif, au pôle négatif, ou faire disparaître à volonté.

Plus ou moins tous les métalloïdes ont à peu près ces propriétés, de façon qu'en faisant les analyses avec les chlorures qui dégagent du chlore, nous pouvons les rendre irréductibles, et nous en débarrasser dans les dosages.

132. Caractères et dosage. — En chimie ordinaire, on le dose à l'état d'acide sélénieux, dont on précipite le sélénium par l'acide sulfureux.

En électrochimie, s'il est pur, on peut le doser à l'un ou l'autre pôle. Mais, si la dissolution d'un séléniure ou d'un tellurure alcalin contient en même temps un sulfure soluble, le soufre les précipite à l'état de sulfure de sélénium ou de tellure ; il vaut donc mieux les amener à l'état d'acide sélénieux ou d'acide tellureux, et le soufre à l'état d'acide sulfurique, par une ébullition avec l'acide azotique. L'acide sélénieux se réduira ainsi que l'acide tellureux, à l'exclusion de l'acide sulfurique. En le peroxydant ensuite par le chlore électrolytique, on le précipitera par la baryte en liqueur acide : l'acide tellurique n'est pas précipité.

Le sélénium est rouge cinabre, brûle avec une flamme bleue. Ses propriétés le rapprochent du soufre.

Lorsqu'on le sépare par réduction de l'acide sélénieux, sa formule étant SeO^2, il faut le double d'électricité, en supposant qu'il ne se dégage pas d'hydrogène. Or, il s'en dégage, et l'équivalent électrochimique absolu est bien rare en électrochimie, quand il s'agit d'une action secondaire de l'hydrogène.

TELLURE :

$$\frac{Te}{2} = 63.5.$$

1 ampère-heure = 2gr.51184.

133. État naturel. — Le tellure est très rare. On l'a découvert d'abord dans les mines d'or de Transylvanie. On le trouve uni à l'or et à l'argent, plus communément à l'état de tellurure de bismuth en Hongrie. Il y a du tellurure d'or en Australie.

134. Préparation et propriétés. — On l'extrait généralement du tellurure de bismuth, en le chauffant avec du carbonate de potasse et du charbon. On a ainsi le tellurure de potassium, que l'on fait dissoudre; l'oxygène de l'air le décompose en potasse et tellure. Porté à l'ébullition, ce dernier est ensuite additionné de cyanure de potassium, qui redissout le sélénium et le soufre.

Ses propriétés sont presque identiques à celles du sélénium. Il brûle avec une flamme bleue, en donnant de l'acide tellureux.

La dissolution de tellurure de potassium, exposée à l'air, dépose une poudre grise de tellure, dont le courant achève la décomposition au pôle positif. Elle est rouge vineux, et celle du sélénure de potassium rouge cinabre.

L'acide azotique transforme également le tellure en acide tellureux, qui se réduit également au pôle négatif.

Le chlore électrolytique le transforme peu à peu en acide tellurique, irréductible par le courant, et qui ne précipite pas la baryte. Nous avons indiqué ce moyen de le séparer du sélénium, au chapitre précédent.

Cet acide, en bouillant avec l'acide chlorhydrique, reforme également de l'acide tellureux, réductible au pôle négatif ou par l'acide sulfureux.

Les tellurures, comme les sulfures et les séléniures, peuvent être attaqués, dissous et rendus irréductibles par le chlore électrolytique, que dégage l'acide chlorhydrique au pôle positif, dans le dosage des métaux.

TROISIÈME CATÉGORIE DES MÉTALLOÏDES

LA FAMILLE DU PHOSPHORE

AZOTE. PHOSPHORE. ARSENIC. ANTIMOINE

AZOTE :

Az = 14.

1 ampère-heure = 0gr,32332 ou 416 centimètres cubes.

135. Son rang dans la nomenclature. — Nous traitons ici l'azote, pour le laisser dans la famille du phosphore, mais nous avons prévenu que son inertie ne permet de le ranger ni dans les corps électronégatifs ni dans les corps électropositifs. Uni à l'oxygène dans l'acide azotique, au carbone dans le cyanogène, il va au pôle positif; à l'hydrogène, dans l'ammoniaque ou plutôt l'ammonium, il se rend au pôle négatif. En conséquence, nous examinerons ici les composés oxygénés de l'azote; après le carbone, le cyanogène, et, parmi les métaux, l'ammonium.

136. Son équivalent. — Ordinairement, son équivalent est donné pour le tiers du chiffre ci-dessus, quand on n'envisage que la décomposition de l'ammoniaque par le chlore pour le produire; mais, dans une chimie générale, il faut tout considérer, aussi bien l'azote qui se rend avec l'oxygène au pôle positif, dans l'électrolyse de l'azotate de cuivre par exemple, que la réduction de l'acide azotique en ammoniaque, dans l'électrolyse de l'azotate de nickel, et qui précipite de l'oxyde de nickel très pur. Dans l'acide azotique, comme dans l'ammoniaque, l'azote compte pour sa valeur entière. Sinon nous ne pourrions plus formuler ces deux produits.

137. État naturel. — L'air, à l'état sec, est un mélange d'oxygène, d'azote, qui y figure environ pour $\frac{79}{100}$, mêlé d'environ $\frac{1}{100}$ d'argon, de

krypton, de néon, de métargon et de quelques dix-millièmes d'acide carbonique. On y rencontre de plus, à l'état naturel, de la vapeur d'eau, qui, saturée, peut s'élever jusqu'à 0,0167 à 15° C., des traces d'ammoniaque, etc. L'azote se rencontre dans la matière organique azotée : fibrine, gélatine, caséine, etc. Pour l'électrolyse, on le trouve dans les salpêtres, le nitrate de soude très abondant au Chili, et l'ammoniaque.

138. Préparation. — Le chlore, le brome, l'iode et le fluor le produisent dans l'électrolyse du chlorure, bromure, iodure ou fluorure d'ammonium; le chlore et ses similaires se rendent au pôle positif, et décomposent l'ammoniaque, en dégageant de l'azote. Chaque équivalent d'agent réducteur donne $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'azote, ce qui fait que, 14 étant l'équivalent de l'azote, nous ne mettons en liberté, par un équivalent d'électricité, que 4gr,666 et, par ampère-heure, que 138cc,66. C'est donc une pure fantaisie de le fabriquer ainsi.

Encore est-on exposé, avec le chlore, à produire du chlorure d'azote, avec l'iode de l'iodure d'azote, détonants tous deux ; avec le fluor, il faudrait recourir aux vases inattaquables en gutta ou platine, et le fluor décompose l'eau et donne des masses d'oxygène. Avec le bromure d'ammonium, pas de bromure d'azote à craindre.

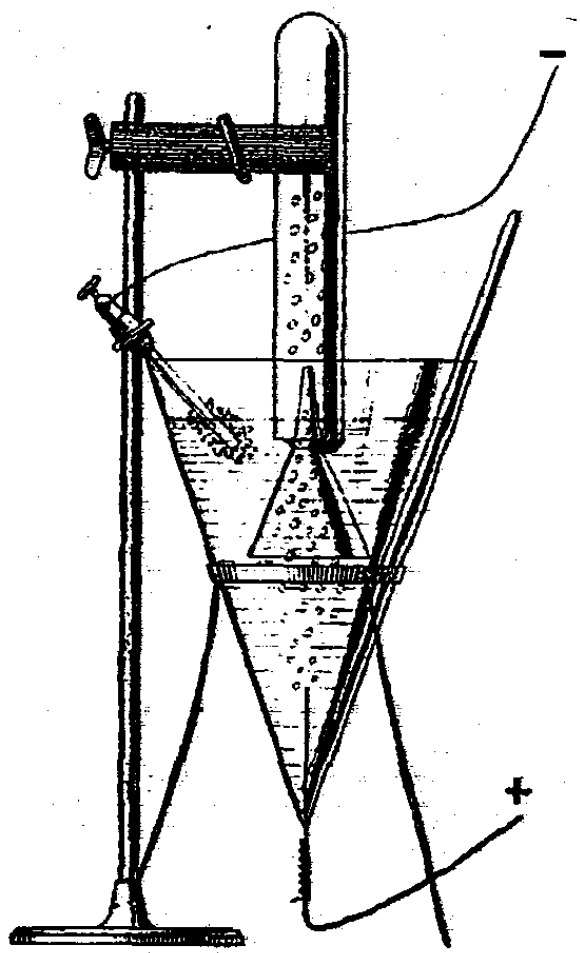


FIGURE 16.

Si on veut opérer par ce moyen, voici comment on doit s'y prendre (*fig.* 16) : On effile au chalumeau l'extrémité d'un entonnoir en verre, et on y soude un fil de platine de 1 millimètre de diamètre, car tous les mastics seraient mis en lambeaux par le brome en très peu de temps. Le brome est un liquide lourd, dont une partie réduit le sel d'ammonium sur l'électrode positive et l'autre se répand dans le fond. Puis on colle à chaud, au moyen de cire et colophane (mastic des physiciens), un petit entonnoir à l'éprouvette sur l'un des côtés, de manière à la tenir suspendue, en y ménageant un petit orifice d'écoulement, et à ne rien laisser perdre des bulles d'azote, qui s'échappent surtout quand on remue le fond avec un agitateur très léger. L'électrode

négative est une lame de platine, mise dans le haut et laissant échapper l'hydrogène. Il se forme de l'acide bromhydrique, et il faut renouveler l'ammoniaque, qui forme seule les frais de cette fabrication.

En mettant l'ammoniaque en excès, il est vrai qu'elle peut détruire le chlorure d'azote, si j'avais pris de préférence le chlorure d'ammonium pour cette préparation, mais j'ai voulu donner cette fantaisie à l'abri de toute critique. En transportant l'éprouvette sur l'eau, on lui enlève le peu d'ammoniaque qu'elle a pu garder.

139. Production en grand de l'azote continu. — Dans certains cas, on a besoin dans l'industrie de production d'azote en grand ; nous en aurons besoin pour la fabrication des cyanures. Généralement on se contente de faire passer de l'air sur du charbon au rouge, on le prive d'oxygène, et on a l'azote mêlé d'acide carbonique, ou, si le charbon est en excès, d'oxyde de carbone, plus souvent des deux, et en plus des gaz inertes de l'air, et d'un peu d'hydrogène venant de la réduction de la vapeur d'eau.

Pour l'avoir pur, ou du moins ne contenant plus que les gaz inertes, il faut trois cylindres ; dans le premier, on fait passer l'air sur le charbon ; dans le second, sur de l'oxyde de cuivre très divisé ; tous les deux doivent être portés au rouge ; dans le troisième, on met de la chaux, et on ne le chauffe pas.

L'oxyde de carbone et l'hydrogène, qui ont pu se former dans le premier, sont transformés dans le second en acide carbonique et en vapeur d'eau, et arrêtés ainsi par la chaux dans le troisième. L'azote est aussi pur qu'on peut le désirer.

Quand on juge, par la quantité d'air mise en activité, qu'il y a assez de cuivre réduit dans le second, on y fait arriver l'air directement, et on réoxyde le cuivre, qui s'était réduit dans l'opération précédente, l'oxygène se fixe sur le cuivre réduit, et l'acide carbonique et la vapeur d'eau, dont l'air est chargé naturellement, s'arrêtent sur la chaux. L'azote est encore très pur.

Pendant ce temps, le premier cylindre se refroidit, et on le recharge de charbon, qui forme avec celui de la combustion les seuls frais de l'opération.

Quand la chaux est chargée d'eau et d'acide carbonique, on la revivifie au rouge. Avec un cylindre de rechange, l'opération ne serait jamais arrêtée. Il suffit d'une prise de gaz sur le parcours pour pouvoir en suivre au besoin les diverses péripéties : l'absorption par la potasse dans une éprouvette graduée indique la proportion d'acide carbonique ; on ajoute de l'acide pyrogallique, et on a celle de l'oxygène ; puis, au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal, celle de l'oxyde de carbone.

140. Caractères et dosage. — L'azote, à l'état de gaz, se fait remarquer surtout par son inertie. Aucun des réactifs qui absorbent les autres gaz, comme la potasse pour l'acide carbonique, les composés du plomb pour l'acide sulfhydrique, le phosphore pour l'oxygène, etc., n'exerce d'action sur lui.

Cependant, sous l'influence des effluves ou des étincelles électriques, on a pu *le combiner* soit à l'hydrogène, soit à l'oxygène; Berthelot l'a combiné à divers produits organiques avec son appareil à effluves.

C'est en faisant disparaître l'azote de l'air, par une longue série d'étincelles, et en le combinant en entier à l'oxygène, qu'ont été découverts les *gaz inertes de l'air*.

De plus, dans les hautes températures, l'azote se combine. On a pu ainsi *le combiner avec le lithium, le bore, le magnésium, le titane*, le calcium, etc. Le carbure de calcium absorbe l'azote, pour former un corps nouveau : la cyanamide, qui a donné de bons résultats comme engrais. On a fait, dans les fours électriques, des expériences pour combiner l'azote avec l'oxygène de l'air et pour fabriquer ainsi de l'acide azotique et des nitrates. Nous en rendrons compte au CH. DE L'ACIDE AZOTIQUE.

AIR

141. — L'air est un mélange, principalement d'oxygène et d'azote, et non une combinaison. Pour de faibles voltages, il est généralement considéré comme isolant. Il n'en est pas de même pour les voltages élevés, principalement en temps humide. Les machines à plateaux, en électricité statique, qui donnent des volts élevés et presque zéro comme ampères, ne fonctionnent plus par ces temps-là. Si donc on transporte à distance de très forts voltages, il sera utile de les isoler de l'air ambiant. Bien des Compagnies, comme les Compagnies de tramways, du Métropolitain, des chemins de fer électriques, ne le font pas, parce qu'il faut assurer la liberté du contact pour les conducteurs ambulants. Ils sont même souvent très mal isolés au point de vue de la terre et de la pluie; c'est une nécessité de leur service; mais on ne peut considérer que comme imprudent et onéreux de transporter l'électricité, par exemple, à 30 kilomètres, ce qui ne peut se faire que par de forts voltages, sans un isolement suffisant, tant pour la sécurité du public que pour éviter des pertes considérables.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

142. Instabilité et changement perpétuel des composés de l'azote. — Il est remarquable que c'est dans un des corps les plus inertes de la nature que se trouve un des éléments les plus précieux de la vie végétale et animale. L'azote n'entre pas seulement dans la constitution des engrais ; il met en activité les autres éléments qui n'agiraient pas sans lui. Il n'entre pas seulement dans la composition des aliments, mais il donne aux hydrates de carbone la propriété de brûler leur carbone pour entretenir la chaleur vitale. Il est à la base de toutes les transformations de la matière organique, et tous les ferments sont azotés.

Ce sont eux qui transforment le sucre en alcool et acide carbonique, puis l'alcool en acide acétique au contact de l'air.

Le carbone donne en brûlant la chaleur vitale, l'azote donne l'effort musculaire, le mouvement, et tous deux, dans un ordre différent, entretiennent la vie.

Les composés oxygénés de l'azote ne sont pas à l'abri de ces variations continuelles.

Leur point de départ est dans l'acide azotique, le seul qui se rencontre dans la nature, doué d'une force d'acidité assez grande, mais dont les éléments ont peu d'affinité entre eux.

Les métaux des dernières sections eux-mêmes s'oxydent en présence d'un excès d'acide azotique et aux dépens de cet acide, pour former des azotates ; il oxyde le soufre, les sulfures et une masse de métalloïdes qu'il porte généralement au maximum d'oxydation (en négligeant toutefois les peracides nouvellement découverts et très instables). Il en est de même en chimie organique, pour l'amidon, le sucre, la cellulose, etc.

Lorsqu'on le décompose à chaud, comme dans la calcination des azotates, l'acide azotique anhydre se change en peroxyde d'azote ; celui-ci, en présence de l'eau, si elle est alcaline, en acide azoteux et azotique ; le premier de ces acides est très instable à l'état libre, et, en présence de l'eau seule, sans base alcaline, se transforme en acide azotique et en oxyde azotique ; ce dernier s'oxyde à l'air et redevient peroxyde d'azote, de manière que le dernier mot du peroxyde d'azote en présence d'air et d'eau est la transformation complète en acide azotique.

Mais d'autres actions peuvent se produire encore. Le zinc réduit, par sa présence, l'oxyde azotique en oxyde azoteux. Certaines influences, comme en versant de l'acide azotique dans le flacon où on prépare l'hydrogène, transforment l'acide azotique en ammoniaque. Il s'en produit

dans l'attaque d'un certain nombre de métaux par l'acide azotique, comme le séjour d'un métal dans son azotate peut produire des azotites, pour le plomb et l'argent par exemple.

Tous les composés de l'azote sans exception sont soumis à des changements continuels. Les plus stables sont l'acide azotique dilué, les azotates et l'ammoniaque.

PROTOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTEUX :

$$\frac{Az^2O}{2} = 22.$$

1 ampère-heure = 0gr,82236 ou 416 centimètres cubes.

143. Équivalent. — C'est l'équivalent *électrochimique* : celui de l'oxygène = 8, celui de l'azote = 14. Total 22. En formule atomique, on l'écrit Az^2O, dont O a été doublé, au moment de l'établissement des formules atomiques, ce qui oblige à mettre Az^2. Par là, il est devenu bivalent, et, pour nous électrochimistes, ferait :

$$\frac{Az^2O}{1} = 22.$$

Le bioxyde d'azote devient ainsi Az^2O^2 : on le simplifie, et on l'écrit AzO, ce qui le ramène à être monovalent :

$$AzO = 30.$$

L'acide azoteux devient Az^2O^3 bivalent, ou AzO^2H (monovalent) = 38 pour l'anhydride.

Le peroxyde d'azote devient AzO^2 (monovalent) = 46.

L'acide azotique Az^2O^5 (bivalent) ou AzO^3H (monovalent) = 54 pour l'anhydride.

N'est-il pas plus simple, en électrochimie, comme chaque équivalent d'électricité dégage 14 d'azote ou 8 d'oxygène, de marquer 1 pour l'azote chaque fois qu'il y a 14, et pour l'oxygène qu'il y a 8, ou 2 pour ce dernier quand il y a 16, 3 quand il y a 24, 4 quand il y a 32, 5 quand il y a 40?

On me dira : mais à quoi reconnaissez-vous qu'il y a plutôt 32 que 16? *Cela ne dépend-il pas de la façon de formuler uniquement ?* Je réponds : il y a trois de ces composés qui se combinent avec les bases. Il faut un équivalent d'acide pour un équivalent de base, et, comme je peux enlever un équivalent de base par équivalent d'électricité, il faut que l'équivalent électrochimique, tel qu'il se combine ou se sépare, figure dans les composants.

Quant à l'équivalent 14,04 pour l'azote, que je trouve dans l'*Annuaire des Longitudes de* 1906, ces légères fractions varient d'année en année, d'un auteur à l'autre, et, comme voilà quinze ans que je travaille à cette chimie, ne serait-ce pas le cas de dire, en variant un peu le vers du poète :

« Cessez de formuler, ou je cesse d'écrire » ?

Mes lecteurs sont assez intelligents pour prendre la dernière retouche du jour, au moment où ils me liront.

144. Production. — Si l'on veut bien se reporter au 13, figure 5, où je mentionne les essais d'une pile à grand débit, qui m'a servi d'acheminement vers la pile parfaite, ou du moins, soyons modeste, la plus parfaite possible, en connaissant le moyen d'en satisfaire tous les *desiderata*, le premier liquide avec lequel je l'essayai ne fut pas le liquide au bichromate. Sachant que le zinc, en se dissolvant dans l'acide azotique, donne du bioxyde d'azote mêlé de protoxyde, et que le séjour du premier avec des rognures de zinc ramène le bioxyde à l'état de protoxyde, je me dis que, si je lui composais un liquide d'attaque qui l'incitât à ne produire que du protoxyde, il ne produirait pas autre chose. Quant à la production accidentelle d'ammoniaque, le liquide, dégageant du chlore, en exclut la présence. Je pesai donc 10 grammes d'acide azotique, que je fis tomber dans un verre d'eau placé sur la balance, et dans un autre, dans les mêmes conditions, 10 grammes d'acide chlorhydrique. Dans chacun, je mis un morceau de marbre blanc, que je laissai séjourner vingt-quatre heures. Le lendemain, je constatai la diminution de poids de l'un et l'autre en milligrammes.

L'équivalent électrochimique du marbre étant 50 ou $\frac{100}{2}$, car il est bivalent dans les formules nouvelles, je n'avais qu'à diviser 50 par la diminution de poids, pour savoir le chiffre par lequel je devais multiplier les 10 grammes pour avoir l'équivalent. Ainsi je suppose la perte dans l'acide chlorhydrique = $4^{gr},762$, je multiplie les 10 grammes par $\frac{50}{4,762}$, et j'ai équivalent = 105. Je suppose celle dans l'acide azotique = $4^{gr},032$, je multiplie les 10 grammes par $\frac{50}{4,032}$, et j'ai équivalent = 124.

Puis je les mêle pour satisfaire à la formule :

En anciens équivalents $4Zn + 8HCl + AzO^5 = 4ZnCl + 4H^2O + AzO$;

ou :

En formules atomiques $4Zn + 8HCl + 2(AzO^3H) = 4ZnCl^2 + 5H^2O + Az^2O$;

mais, le zinc y étant bivalent, je dois multiplier HCl par 2, ainsi que AzO^3H, je retrouve en plus l'équivalent d'eau qui entre obligatoirement dans les formules nouvelles, et Az^2O étant devenu bivalent, j'obtiens le double de gaz.

Le liquide, une fois composé, était étendu de 3 fois son volume d'eau.

Prenons la première formule : j'y dissous 4 Zn pour avoir AzO; donc, par équivalent d'électricité, je n'aurai que le $\frac{1}{4}$ de 22 grammes pour

$$AzO = 5^{gr},5 = 2^{lit},78.$$

et, comme j'y dissolvais 250 grammes de zinc à chaque charge $= 7^{fois},64$ l'équivalent, j'aurais eu, sous une cloche à dégagement, $21^{lit},23$ de protoxyde d'azote.

Ce protoxyde se dégage sur les charbons comme l'hydrogène. Mais peut-on l'avoir pur par ce moyen ? Le gaz, que je dégageai dans une éprouvette, ne contenait d'hydrogène que s'il y avait excès d'acide chlorhydrique, et de bioxyde d'azote que s'il y avait excès d'acide azotique ; sinon le protoxyde d'azote seul. Mais, dans des expériences de contrôle définitif, j'essayai le gaz dans l'eudiomètre à mercure, en le mêlant d'une partie et demie d'hydrogène, dont il brûle un volume égal au sien, en y faisant passer l'étincelle électrique. J'opérai avec de la grenaille de zinc, il y eut une vive effervescence, puis le dégagement se calma : il ne se dégageait plus que de l'azote seul ; le volume après l'étincelle ne fut pas changé. Je remplaçai la grenaille de zinc par des lingots, et laissai dégager un peu de gaz pour balayer l'air de l'appareil : j'eus deux tiers de protoxyde d'azote et un tiers d'azote. Je coupai le mélange acide de moitié eau en plus : je n'eus plus que de l'azote seul. Il ne se produisit pas d'ammoniaque : le chlorure de platine, même mêlé d'alcool et d'éther, ne me donna, après l'attaque du zinc, aucun précipité.

La production, bonne au début, malgré quelques vapeurs nitreuses faciles à faire disparaître par la présence du zinc, en était donc aléatoire.

Si j'avais eu le protoxyde d'azote pur, la préparation n'en eût peut-être pas été complètement électrolytique. Elle provenait pourtant des réactions électrolytiques qui se font dans l'intérieur d'une pile. Mais on peut l'obtenir par réduction du bioxyde d'azote, au moyen du zinc.

Dans l'*Analyse des métaux par électrolyse*, MM. *Hollard* et *Bertiaux* déclarent avoir vérifié que, dans l'attaque du cuivre par l'acide sulfurique mêlé d'acide azotique, ils n'ont obtenu que de l'oxyde azoteux.

145. Emploi et caractères. — Ce gaz a été employé par les dentistes comme anesthésique. Le protoxyde d'azote se reconnaît à ce qu'une

allumette, présentant quelques points en ignition, s'y rallume, comme dans l'oxygène, mais il ne forme pas de vapeurs rutilantes, en y dégageant du bioxyde d'azote, ce qui le distingue de l'oxygène. Les corps combustibles chauffés y brûlent et le distinguent de l'azote.

BIOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTIQUE :

$$AzO = 30.$$

1 ampère-heure = 1gr,12140 ou 832 centimètres cubes.

146. Production. — Le bioxyde d'azote (Az = 14, O = 16 en électrochimie) se produit en chimie ordinaire dans l'attaque par l'acide azotique des métaux qui ne donnent pas d'hydrogène avec les acides. Ainsi, le cuivre, l'argent, le plomb en dégagent avec l'acide azotique. Tour à tour réduit en peroxyde d'azote, acide azoteux, le composé oxygéné de l'azote ne trouve de stabilité qu'à l'état de bioxyde d'azote, où il se dégage. Mais, dans l'acide concentré, les premiers peuvent exister dissous en petite quantité ; ils communiquent à froid leur odeur au liquide et, à chaud, donnent des bulles déjà rutilantes avant le contact de l'air.

En électrochimie, l'électrolyse de l'acide concentré ne donne que du bioxyde d'azote, principe des piles de Bunsen, et celui de l'acide étendu que de l'hydrogène, ce qui fait que l'acide en dessous de 28° B. ne peut plus fournir de dépolarisant dans les piles.

L'hydrogène s'y comporte donc comme un véritable métal, comme le cuivre qui, dans l'électrolyse de l'azotate de cuivre acide, et l'argent dans l'électrolyse de l'azotate d'argent acide, se redissolvent à la cathode et dégagent du bioxyde d'azote.

Quant au plomb, son action est plus complexe. L'azotate de plomb est peu soluble, à moins d'en faire un sel double : il y fond plus difficilement, mais d'autre part forme avec l'azotate incolore un azotite jaune, que le milieu acide décompose lentement en donnant du bioxyde d'azote en dehors de la cathode.

147. Caractère et dosage. — Son caractère principal est de former avec l'oxygène des vapeurs rutilantes absorbables par l'eau. On dégage, dans l'éprouvette, de l'oxygène, en la transportant sur le voltamètre : tout le gaz est absorbé.

ACIDE AZOTEUX :

$$\frac{Az^2O^3}{2} = 38.$$

1 ampère-heure = 1gr,42044.

148. Formation. — L'acide azoteux (Az = 14, O = 24) se forme en électrolyse toutes les fois qu'il y a réduction d'un azotate par le métal au pôle négatif. Ainsi électrolysez un azotate alcalin, avec vase poreux, il ne se dégagera aucun gaz, et l'alcali formé précipitera le sulfate de cuivre en jaune : Cu^2O, par la réduction du bioxyde de cuivre au moyen de l'azotite. A ce pôle, se forme l'alcali, par oxydation du métal alcalin, et c'est lui et non pas l'hydrogène qui opère cette réduction, car si on étend d'eau l'acide azotique de façon que l'hydrogène ne le décompose plus et qu'on sature par une base alcaline pour augmenter encore les calories d'affinité, le métal alcalin décompose quand même l'azotate pour former un azotite qui, en raison de l'excès de base, est polybasique. Par un courant inverse, l'acide azoteux se réoxyde et on n'en trouve plus trace.

Tels sont les faits sur lesquels je me suis appuyé, pour en inaugurer la fabrication par électrolyse à froid.

149. Fabrication des azotites à froid. — Pour cela, j'ai remplacé le vase poreux par un tube de verre ouvert dans le bas (Voir *fig.* 17), dans lequel passe un fil de platine. L'oxygène pris au sel se dégage par le haut, et l'acide azotique descend par le bas, pour entretenir la neutralité et s'utiliser en entier. Il descend équivalent pour équivalent, et je me suis assuré que, jusqu'à la neutralisation, l'oxygène et le bioxyde d'azote eux-mêmes étant toujours retenus par ces bases pour former des azotites, le bioxyde d'azote ne se dégageait pas et l'acide azoteux ne se décomposait pas.

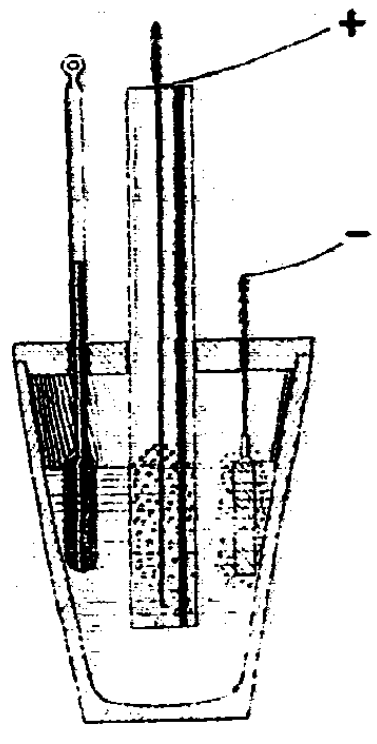


FIGURE 17.

Pourtant la liqueur a une tendance à devenir alcaline. Cela provient de gouttelettes infinitésimales d'acide enlevées par l'oxygène au pôle positif sans interruption. On y pare jusqu'à un certain point, en donnant au tube une hauteur double en dehors du liquide, pour qu'elles retombent.

De plus, on est exposé à trouver, au pôle négatif, des carbonates. C'est l'acide carbonique de l'atmosphère qui s'unit

à la base alcaline devenue libre. Or l'acide azoteux, chassé par la rentrée de l'acide azotique, reprend bien la base alcaline quand elle est libre, mais non quand elle est carbonatée. Dans ce cas, on sent le dégagement de produits nitreux qui ne sont plus absorbés. Donc couvrir le pôle négatif.

Au-dessus de 50° C., on a des vapeurs rutilantes par décomposition des azotites. Il faut donc régler le courant pour qu'il n'amène pas cette température et opérer par la pile, en évitant les électrodes trop fines qui s'échaufferaient. Mes fils de platine ont 1 millimètre de diamètre.

Le plus facile à préparer par sa solubilité, sa conductibilité et sa moindre résistance de polarisation est celui d'ammoniaque, puis vient celui de soude et enfin celui de potasse. Mais on est loin de les avoir exempts entièrement d'azotate. J'ai rechargé trois fois une pile, calculée de façon à faire en une fois la réaction complète, sans avoir plus de 67 0/0 d'azotite formé. C'est qu'en effet la réduction de l'azotate au pôle négatif est combattue par la réaction inverse : la réoxydation de l'azotite au pôle positif.

On peut le démontrer par l'expérience suivante : J'ai mis sur la même ligne un voltamètre ordinaire chargé d'eau acidulée avec l'acide sulfurique, et un second voltamètre chargé avec une dissolution d'azotate de soude. Dans le début, j'eus autant d'oxygène dans les deux, et pas d'hydrogène dans le second, le sodium portant son action réductrice uniquement sur l'azotate.

Je remplaçai l'azotate de soude par un azotate déjà partiellement électrolysé. L'hydrogène commença de se dégager; le sodium, rencontrant de l'azotite sur lequel il est sans action, se rejeta alors sur l'eau partiellement et partiellement sur l'azotate. Il forma donc : 1° de l'hydrogène; 2° de l'azotite, mais en moindre quantité. D'autre part, l'oxygène diminua, ce qui ne peut s'expliquer que par la réoxydation de l'azotite formé.

Tout concourt ainsi vers un *point-limite*, qu'on ne peut dépasser. Pour les avoir purs, on ne peut recourir à l'azotite de plomb, obtenu par double décomposition avec les précédents, car il est beaucoup trop soluble, mais on le peut par l'azotite d'argent. On a dû employer des dissolutions très concentrées, à cause de la faible conductibilité de l'appareil préparatoire, par exemple l'azotate de soude saturé à la température ordinaire : 80 0 0. On y verse, au moyen de la burette graduée, après l'électrolyse, de l'acide azotique, jusqu'à l'apparition du bioxyde d'azote, pour éviter l'excès de base, qui donnerait un azotite polybasique. Puis on le traite par l'azotate d'argent, qui produit un azotite monobasique, et qui ne perd qu'un quart de la quantité produite dans un bon lavage, car il est peu soluble. Par double décomposition avec le chlorure correspondant, on a tous les autres.

J'ai pu obtenir de beaux échantillons d'azotite de soude et d'azotite d'ammoniaque, mis à cristalliser sous une cloche en présence de l'acide sulfurique, qui en enlevait l'eau à l'état de vapeur.

Nous verrons, à chacun des métaux, quelle est l'action secondaire qu'il exerce sur son azotate, et nous arriverons ainsi jusqu'au plomb, avec lequel il faudra opérer à chaud, en fusion ignée pour la réduction de l'azotate de soude ou de potasse. Malheureusement, par l'électricité, c'est un peu délicat, et on obtient aussi bien par ce métal et sans courant la réduction de l'azotate en azotite.

150. Caractères et dosage. — L'acide sulfurique étendu en dégage immédiatement des vapeurs rutilantes; additionné de sulfate ferreux, il brunit aussitôt la liqueur où il est dissous.

Le dosage se fait par la chimie ordinaire. Quant aux essais pour suivre cette préparation, on se sert de la burette graduée et de l'acide azotique; jusqu'au dégagement de bioxyde d'azote, on a l'alcalinité; la quantité qui sert à faire dégager le bioxyde d'azote n'en donne que les deux tiers, un tiers étant transformé en acide azotique : il faut donc multiplier le résultat par 1 1/2. De cette façon on n'a introduit aucun autre acide, et la dissolution peut servir à nouveau.

PEROXYDE D'AZOTE

151. — Ce sont les vapeurs rutilantes qui se dégagent dans la calcination des azotates, dans la préparation de l'acide azotique sans laisser à sa disposition une suffisante quantité d'eau, dans l'attaque de certains corps par l'acide concentré. L'acide étendu et à froid donne, quant à lui, du bioxyde d'azote, qui, à l'air, se change en peroxyde.

En électrolyse, il n'est appelé à rendre aucun service, bien que, dans l'industrie chimique, ses oxydations et désoxydations successives permettent, grâce à lui, d'oxyder l'acide sulfureux, au moyen d'un courant d'air, dans les chambres de plomb, et que son oxydation totale en présence d'oxygène et d'eau permette par ce moyen d'obtenir l'acide azotique.

Electrolyser des azotates métalliques en fusion ignée serait bien inutile, puisque le peroxyde d'azote s'en dégage tout seul, ainsi que l'oxygène. Quant aux azotates alcalins, qui, sans courant, donneraient des azotites, avec le courant ils fourniraient en réalité le peroxyde d'azote et l'oxygène; mais bien peu de vases pourraient résister, tant à la potasse ou à la soude devenue libre qu'à l'oxygène au rouge, et où serait l'utilité?

Ce composé, qui portait autrefois le nom d'acide hypoazotique, ne

forme pas de sels par lui-même ; mis en présence des bases, il forme un azotate et un azotite :

$$2AzO^4 (Az = 14 \text{ et } O^4 = 32) = AzO^5 + AzO^3.$$
$$(\textit{Formule atomique})\ 4AzO^2 = Az^2O^5 + Az^2O^3.$$

ACIDE AZOTIQUE :

$$\frac{Az^2O^5}{2} = 54.$$

1 ampère-heure = 2gr,01852.

152. Équivalent électrochimique. — L'équivalent donné ci-dessus est celui que l'équivalent d'électricité engage ou déplace par rapport aux bases. Mais l'acide, dont nous nous servons communément, est l'acide à 36°, dont l'équivalent est 124, ou à 40° : équivalent 108. Ce dernier est donc à peu près $AzO^5,6HO$ ou :

$$\textit{En formule atomique}\ \frac{Az^2O^5 + 6H^2O}{2}.$$

Notons que, quel que soit le point de départ, l'acide monohydraté, autrefois AzO^5,HO et aujourd'hui Az^2O^3H, et qu'on n'obtient pur qu'avec beaucoup de soins et non sans difficulté, ou l'acide très dilué provenant de l'électrolyse, tous deux, par une ébullition prolongée, arrivent au même point : l'acide qui bout à 123°, quadrihydraté, donc supérieur aux acides communément employés dans le commerce, ce qui justifiera pleinement notre préparation.

153. État naturel. — L'acide azotique se forme dans les plâtras, à l'état de salpêtre, dans les endroits humides, ou par la nitrification des produits azotés dans le sol, uni aux différentes bases en présence : chaux, magnésie, potasse, etc. Industriellement, on le trouve dans le nitrate de soude du Chili.

154. Préparation par la combinaison de l'oxygène et de l'azote de l'air. — Déjà on savait, depuis l'expérience de Cavendish, reprise sous des formes diverses par plusieurs savants, que les étincelles électriques et les effluves combinent ces deux gaz. Aujourd'hui où la *houille blanche* met à notre disposition des forces considérables, il était intéressant de savoir s'il ne serait pas possible d'en tirer parti, soit pour la production d'acide azotique, soit, en le combinant aux bases, pour augmenter la quantité de nitrate, que l'agriculture tire du Chili, dont les uns estiment la réserve qui s'y trouve accumulée pour vingt ans de con-

sommation, les autres pour quarante, en tous cas limitée. Des expériences avaient déjà été tentées, dans ce but, de divers côtés, sans grand espoir. Elles ont été reprises à Notodden (Norvège) avec des forces élevées. Au moyen d'un arc très puissant, et d'électro-aimants qui ont permis d'en étendre le jet, de manière à former un disque éblouissant et étendu, l'air qu'on y a fait passer s'est chargé de 4 0/0 d'oxyde azotique, immédiatement refroidi par la vitesse communiquée à l'air, pour en éviter la décomposition par dissociation à chaud, et, grâce à l'excès d'air et en lui fournissant de l'eau, on a pu faire de l'acide azotique, reconnu très pur dans les laboratoires, et qu'il suffit de combiner aux bases pour avoir les nitrates. L'eau qui circule dans un four de granit se charge ainsi d'acide jusqu'à 36° Baumé. On le combine à la chaux (Voir CH. DU CALCIUM). Il en a été rendu compte à l'Académie des Sciences et au Conservatoire récemment.

On peut se demander si des préparations de ce genre sont possibles en France, et si nous disposons de forces naturelles suffisantes. Bien que notre pays soit moins bien partagé, on estime à 1 million de chevaux la force dont nous disposons par la *houille blanche*, et à 8 ou 9 en y ajoutant la *houille verte*. Que serait-ce, si on y ajoutait la *houille bleue*, c'est-à-dire tout le littoral de la Manche, où la poussée de l'océan Atlantique est si considérable, comme je l'établis dans la PARTIE PRÉLIMINAIRE de cet ouvrage (Voir § 20), et qui sera vraiment le triomphe des développements électriques en France ?

155. Préparation par le nitrate de soude. — Je conseille de relire le paragraphe 120, où j'ai tracé les bases pour toute opération de ce genre, les cinq points à observer, α, β, γ, δ, ε, et la manière dont je m'y suis pris pour y parvenir. La conduite de l'opération est absolument la même, mais le nitrate offre deux particularités. Alors que le sulfate de soude est très peu soluble à froid, le nitrate l'est à 80 0 0 d'eau à la température ordinaire. On peut donc réduire le volume du vase extérieur (*fig.* 18). En outre, il ne faut pas oublier que l'azotate de soude, au pôle négatif, se change en azotite, en sorte que, pendant l'opération de plusieurs heures de contrôle que j'en ai fait, je n'ai pas vu le moindre dégagement d'hydrogène. Il est vrai que cette fabrication est un peu différente de celle des azotites, car,

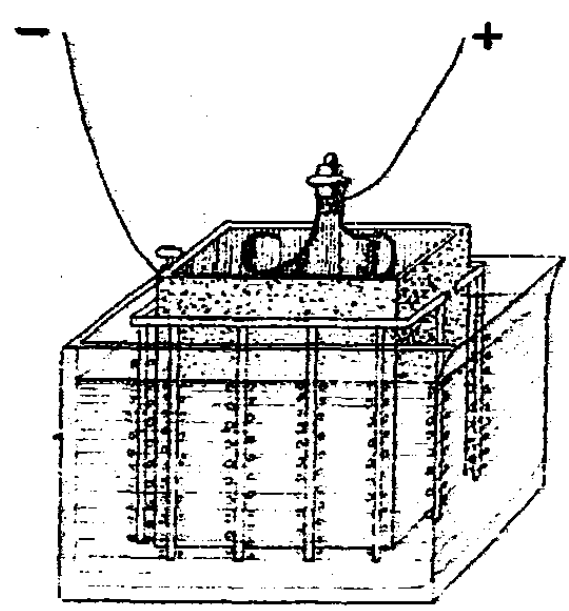


FIGURE 18.

au lieu du mélange continuel des deux sels, l'acide azotique resté à son pôle, le positif, et, en raison de la moindre affinité, l'acide azoteux est plus disposé à s'élancer du pôle négatif que l'acide azotique restant, et se perd quand l'acide azotique acquiert assez de force pour le chasser, et c'est alors l'acide azotique resté au pôle où se rend le sodium qui travaille. D'ailleurs la forme adoptée du vase rectangulaire en verre de Bohême m'a permis, dans l'intervalle plus étroit qui le sépare du vase poreux, de mettre un liquide plus concentré, contenant moins d'eau et donnant moins de prise au sodium pour la décomposition de celle-ci.

Du moment qu'il y a des azotites, il faut absolument éviter que la température ne monte à 50° C. qui les décomposerait, ce qui du reste n'est pas très à craindre dans les densités de courant indiquées, car le liquide est très conducteur et n'arrête pas les volts. Il en prend très peu pour s'échauffer.

Quant à l'acide azoteux, en pénétrant dans le milieu acide, bien qu'il y soit un peu soluble, il court le risque d'en être chassé en répandant de l'oxyde azotique dans l'atmosphère. Effectivement on sent légèrement les vapeurs nitreuses se dégager. Malgré cela, le rendement n'a pas été mauvais et seulement un peu inférieur à celui donné par le sulfate. Naturellement je n'ai fait que de la concentration avec un acide initial renforcé par le courant.

Qualité de cet acide. — Dans mes premiers essais, avant ceux de contrôle définitif que je donne aujourd'hui, je mettais l'azotate de soude aux deux pôles, il me restait ainsi un peu de soude dans l'acide. De plus j'avais pris celui du commerce. Il contenait des matières organiques insolubles qui, après filtration, n'eurent plus aucun effet sur le chlorure d'or; des chlorures précipitables par l'azotate d'argent : le chlore disparut à l'état de gaz et il n'en resta aucune trace; le chlorure de baryum, le tannate d'ammoniaque n'y précipitaient ni acide sulfurique, ni fer. Il était clair comme de l'eau de roche. Tout au plus donna-t-il dans les premiers temps un peu d'iode sur la lame positive, que le chlore aurait pu oxyder, de façon qu'il eût pu contenir un peu d'acide iodique. Si cela est, il faudrait traiter le nitrate pour l'extraire d'abord, comme on a vu au Ch. de l'Iode, car, à ce pôle, il ne se réduit pas.

En grand, il ne faut pas compter recueillir d'hydrogène, et seulement un oxygène diminué et impur contenant quelques produits nitreux.

156. Caractères et dosage. — Ses actions secondaires, que nous avons fait pressentir, sont si considérables que nous les traiterons à chacun des chapitres intéressés : oxydations dans les bains galvaniques, formation d'azotites, de bioxyde d'azote ou d'ammoniaque.

Cet acide est surtout un oxydant énergique et un dissolvant pour les métaux. Il nous sera précieux, mais moins que l'acide chlorhydrique, dont l'action est plus nette et plus régulière pour l'oxydation, par le courant, des métalloïdes qui gêneraient une analyse, pour les séparations de métaux, pour le nettoyage même des électrodes quand on y ajoute l'acide chlorique ; il fait d'ailleurs plus de composés solubles : antimoine, étain, etc., que l'acide azotique précipiterait, platine et ses similaires, qu'on n'aurait à l'état d'azotates que par des tours de main et des pertes possibles.

On le reconnaît à ce que, rendu acide au besoin par l'acide sulfurique, il dégage avec la tournure de cuivre de l'oxyde azotique, qui brunit un cristal de sulfate ferreux. On peut le doser par ce procédé : l'oxyde azotique qui se forme dans l'oxydation d'un sel ferreux par l'acide azotique peut être ensuite dégagé par la chaleur et dosé.

157. Emplois. — Ses emplois sont très nombreux : fabrication des azotates, de l'acide sulfurique ; il sert dans le dérochage des métaux, l'affinage de l'argent et de l'or, la gravure à l'eau-forte, la fabrication du coton-poudre, de la nitrobenzine, de la nitroglycérine, etc., et la confection de l'eau régale.

ACIDE PERAZOTIQUE ANHYDRE

158. — Nous signalons seulement pour mémoire l'existence de l'anhydride perazotique, dont on a pu constater la présence, après le passage dans l'appareil à effluves, au moyen du spectroscope, et qui n'est doué que d'une très faible stabilité.

CHLORURE D'AZOTE

159. — Nous n'avons pas parlé des chlorures de soufre, qu'on obtiendrait en dirigeant le chlore recueilli sur la fleur du soufre, mais qu'on ne pourrait électrolyser, car, étant composés uniquement d'éléments électronégatifs, ils ne pourraient s'orienter sous l'influence du courant et ne conduiraient pas.

Quant au chlorure d'azote, on peut l'obtenir sans danger dans les cours, en mettant dans le voltamètre une dissolution de chlorure d'ammonium, avec un peu d'essence de térébenthine à la surface du liquide, où les petites gouttelettes de chlorure d'azote viendraient détoner au fur et à mesure de leur production.

PHOSPHORE :

$$\frac{P}{2} = 15,5.$$

1 ampère-heure = 0gr,57039.

160. Équivalent électrochimique du phosphore. — Si Gay-Lussac, s'appuyant sur ce que, dans les sels neutres, l'acide phosphorique s'unit à 2 équivalents de soude, le formula $PO^{2\,1/2}$, où P vaudrait 15,5 et $O = 8 \times 2\,1/2$, et s'uniraient à $Na = 23$ et $O = 8$, personne ne s'en étonnera parmi ceux qui ont fait de l'électrolyse, car c'est la proportion dans laquelle l'acide phosphorique entre en combinaison ou s'en dégage, dans un bain galvanique.

Mais les partisans des doctrines atomiques, en germe à cette époque, se récrièrent, et, pour éviter des moitiés d'atomes, il fallut doubler la base : 2NaO, porter l'équivalent du phosphore à 31, au lieu de 15,5, et lui attribuer 5 équivalents d'oxygène. Le phosphore en électrolyse devint bivalent.

On s'appuya sur ce que ce sel gardait 1 équivalent d'eau jusqu'au rouge et que l'acide phosphorique cristallisait avec 3 équivalents d'eau, dont il perdait 2 équivalents au rouge, et à 3 équivalents d'ammoniaque, dont il pouvait en perdre 2 également par la calcination, pour le proclamer, tel qu'il était ainsi formulé, tribasique ; bien que l'électrolyse se prononçât à l'inverse de ces conclusions, car il y travaille toujours pour moitié de cet équivalent artificiellement doublé, et on eût pu faire des réflexions identiques sur les acides antimonique et stannique. Quant à l'eau, dont on fait un si grand cas, elle ne joue pas en électrolyse.

Lors de l'établissement définitif des formules atomiques, O fut porté de 8 à 16, sans que P ni Na fussent changés. On eut ainsi P^2O^5, devenu tétravalent, et uni à $2Na^2O$, qu'on groupa ainsi $P^2O^7Na^4$, en ajoutant toujours H^2O, s'il n'avait pas été calciné, soit $P^2O^8Na^4H^2$. Et, comme dans une équation algébrique, on divisa chaque membre par 2, puisqu'on avait des nombres pairs, sans changer la relation entre eux, passant avec une facilité étonnante d'un tétravalent à un bivalent, sans s'inquiéter des résultats électrolytiques qu'ils pouvaient fournir : PO^4Na^2H.

De même, PO^5, devenu P^2O^5 et tétravalent, s'unit dès lors à $3H^2O$, et on les groupa de même : $2PO^4H^3$; ayant des nombres pairs, on les divisa également par 2, et on eut PO^4H^3, qui n'était plus que bivalent. Mais d'autres combinaisons oxygénées du phosphore, comme le pyrophosphate de soude, $P^2O^7Na^4$, avaient des nombres impairs ; on ne les divisait pas, et ils restaient tétravalents.

Voilà le dédale où nous sommes entrés! Maintenant voici la route pour en sortir :

Que ce soit en pyrophosphate ou en phosphate ordinaire, l'eau ne joue pas dans la décomposition ou la combinaison électrolytique. Nous n'avons qu'à nous occuper de ce qui s'unit à l'équivalent de soude dans les sels neutres, 35,5 d'acide contenant 15,5 de phosphore et 20 d'oxygène, et 23 de sodium uni à 8 d'oxygène, dans les pyrophosphates ou les phosphates ordinaires. Seulement il y a des phosphates acides et des phosphates basiques, comme il y a des sulfates acides ou basiques, des carbonates acides ou basiques. Voilà la vérité! Et l'acide phosphorique rentre ainsi dans la catégorie des acides ordinaires.

161. Recherche de l'équivalent électrochimique. — L'acide phosphorique ordinaire s'unit aux bases, à raison d'un équivalent : phosphate acide soluble; de deux équivalents : phosphate neutre, soluble pour les alcalins seulement; de trois équivalents : phosphate basique, moins soluble, et dans les alcalins seulement. En électrolyse se forme-t-il des biphosphates, des phosphates neutres ou basiques? et combien isole-t-on d'acide phosphorique dans les bains?

1° *Il ne se forme pas de phosphate acide.* — Je dissous du zinc dans l'acide phosphorique jusqu'à disparition de l'hydrogène, et j'électrolyse : le zinc fond à l'anode, et se dépose longtemps, sans apparition de sel insoluble. Il semble donc que le phosphate travaille comme monobasique, mais le zinc fond difficilement dans l'acide phosphorique, il est resté un peu d'acidité qui peut le redissoudre, et l'expérience n'est pas concluante. L'essai du phosphate neutre de soude, par lequel je remplace ce phosphate acide de zinc, et qui donne sur l'anode des dépôts blancs insolubles, ne l'est pas non plus, car il a pu se former un phosphate acide de zinc, que le phosphate de soude y a précipité. Alors je mêle les deux liquides jusqu'à l'apparition du précipité : je suis en ce moment à la limite de solubilité. Je filtre pour mieux apprécier, et, s'il se forme sur l'anode du phosphate insoluble, il ne se redissoudra plus.

Il se forme, sur l'anode de zinc, des plaques de phosphate insoluble.

Je précipite du sulfate de cuivre par du phosphate de soude; j'obtiens du phosphate à 3 équivalents de cuivre; je le redissous par l'acide phosphorique, puis j'ajoute du précipité jusqu'à refus de dissolution, et je filtre.

Il se forme, sur l'anode de cuivre, des plaques de phosphate insoluble.

J'ajoute du phosphate de soude jusqu'à l'apparition du précipité, et je filtre. *J'obtiens un résultat identique.*

2° *Il ne se forme pas de phosphate basique.* — Je précipite l'azotate d'argent par le phosphate de soude : le phosphate d'argent est toujours

tribasique. Je le réduis par le courant avec anode de zinc, et j'amorce le courant avec du phosphate neutre de soude. Si l'oxyde de zinc prend un demi-équivalent pour faire un phosphate bibasique, l'oxyde d'argent n'en abandonne qu'un tiers; le surplus sera pris au bain qui deviendra alcalin.

Après la réduction du phosphate d'argent, le bain est devenu alcalin.

Le phosphate de zinc est en plaques sur l'anode; en le triturant, je me suis aperçu, au moyen d'un papier de tournesol, qu'il renfermait un peu d'acidité. J'ai délayé le tout dans le bain : le bain est resté alcalin. Il y a là un phénomène que j'ai constaté déjà avec le nickel, qui a laissé dégager l'oxygène à froid sans prendre l'acide. Le zinc, sali par les plaques de phosphate, a pu agir de même, mais, dans le mélange total, le bain est devenu alcalin.

Donc le zinc a pris plus d'acide phosphorique que l'argent n'en a donné.

Donc aussi le phosphate de zinc formé n'est pas tribasique. Il n'est pas non plus monobasique. *Donc il est bibasique forcément.*

3° Nous verrons, à la préparation de l'acide phosphorique, que, par équivalent d'électricité, ce n'est pas le double de base que nous recueillons, mais moitié acide. Il en est de même pour les acides phosphoreux, arsénique et arsénieux.

Conclusion. — Dans les anciens équivalents, $2NaO$, HO, PO^5, nous n'aurons que $\frac{1}{2}PO^5$ ou $\frac{P = 31}{2}$, et $\frac{O^5 = 40}{2}$. Total 35,5.

Dans les formules atomiques, PO^4Na^2H, P a gardé sa valeur : 31 ; il aurait été doublé, d'après la formule P^2O^5, si l'on n'avait pas trouvé dans l'expression définitive tous nombres pairs pour le réduire. Pour cette circonstance accidentelle, il ne l'a pas été. Il est bivalent, à l'égal du premier. Donc $\frac{PO^{2\,1/2} = 71}{2} = 35.5$. Et, si les atomistes se récrient, $\frac{P^2O^5 = 142}{4}$; alors il est tétravalent, car la base de séparation dans un bain est 35.5. C'est la seule chose que je ne puisse jamais changer. Donc, en anciens équivalents, $\frac{PO^5}{2} = 35.5$; en formule atomique, $\frac{P^2O^5}{4} = 35,5$, dans lesquels le phosphore figure pour 15,5.

162. État naturel. — Le phosphore est très répandu dans la nature. C'est un des principes essentiels de la vie végétale et animale. Sous forme de phosphate de chaux, il augmente la teneur en grains des céréales, en durcit la tige et prévient la verse ; il produit le sucre dans la betterave et les fruits. L'azote donne à la plante le volume ; l'acide phosphorique, la qualité. Comme l'a prouvé G. Ville, aucune culture ne peut avoir lieu sans phosphate.

Aussi en cherche-t-on de tous côtés : on l'a trouvé abondamment dans les couches crétacées de la Somme, de l'Oise et de l'Aisne, en poudre disséminée dans la craie ou l'argile. Quelques dents de squales, quelques ossements de mastodontes ont fait croire à une origine animale. Mais il est certain que le phosphate a dû préexister, pour permettre de constituer l'ossature de ces animaux ; il est possible aussi qu'ils se soient plu là où étaient les gisements, parce que les plantes y étaient plus friandes.

On le trouve à l'état de grès vert dans le Pas-de-Calais et les Ardennes, de coprolythes et d'apatites un peu partout.

Depuis que l'on dirige des recherches pour l'agriculture en tous pays, on en a trouvé en Angleterre, en Floride, en Algérie, en Tunisie, en Tarn-et-Garonne, etc. J'ai moi-même constaté, dans les sondages, que le phosphate était diffusible ; on le trouve en augmentant à mesure qu'on s'approche des minerais, et, comme la culture, tout en le renforçant pour les rendements intensifs, n'en a jamais absolument manqué, je crois que des découvertes de gisements se feront de plus en plus nombreuses.

Chez l'homme et les animaux, il entre dans la composition des os, mêlé d'osséine que l'ébullition transforme en gélatine, d'eau et de carbonate de chaux. Il forme 90 0 0 des ossements calcinés. Il entre dans la composition des nerfs et du cerveau, et se trouve en partie réduit dans l'acide cérébrique. L'homme ne peut donc vivre sans phosphate ; la stérilité peut être causée par un manque de phosphate. Il en faut pour la croissance, après fracture des os. Les animaux à qui on donne du phosphate ont plus de nerfs, du lait de meilleur qualité, engraissent mieux.

Or le phosphate disparaît du sol qui nous nourrit, et nous en éliminons encore dans les urines. Là où nous en trouvons le plus aujourd'hui, c'est dans les poissons de mer, pour l'alimentation humaine.

L'acide phosphorique forme aussi des pierres spéciales, comme la waweline, la turquoise. On en trouve aussi dans les minerais de fer. Quant aux phosphures, on les trouve dans les aérolithes.

163. Préparation. — L'opération ancienne, qui consistait à traiter les os calcinés par l'acide sulfurique, et le phosphate acide de chaux que l'on en retire après dessiccation, en le mêlant à du charbon de bois, pour le distiller et en retirer le phosphore, et encore usitée en France et dans quelques pays, est lente et d'un rendement insuffisant.

On a obtenu de meilleurs résultats par le four électrique fermé, à circulation de gaz d'éclairage, au moyen d'un mélange de phosphate de chaux, de sable et de charbon : l'acide silicique déplace l'acide phosphorique que le charbon réduit, comme l'opération se fait à Francfort. Les

vapeurs de phosphore sont ensuite condensées dans l'eau. On peut du reste y faire quelques variantes, comme de remplacer le sable par du kaolin, ou même de ne rien mettre à la place : on a le carbure de calcium (Voir *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*).

Ce n'est pas du reste que l'électrolyse soit désarmée et qu'il n'y ait que le four électrique. Par électrolyse des phosphures, je n'y crois pas ; les alcalins ou alcalino-terreux seront toujours traités plus facilement par le sable qu'en faisant intervenir l'électrolyse à la température de l'arc électrique, et l'acide silicique supprime une difficulté énorme : il se combine avec les bases pour former des silicates, au lieu d'avoir à préserver des métaux très oxydables des vapeurs de phosphore, qui feraient détoner celles de sodium, par exemple, si elles se rencontraient et se trouvaient à l'état libre.

J'ai moi-même préparé du phosphure de cuivre, et, en petit, j'ai eu, en l'électrolysant à chaud, un dépôt de cuivre à l'un des pôles et du phosphore qui a brûlé dans l'air à l'autre. Donc la séparation se fait bien. Il en est autrement en grand, où il eût fallu observer les règles pour un dépôt de cuivre adhérent, par exemple d'un ampère par décimètre carré de surface de dépôt, et, ne les ayant pas observées, dans une préparation très bien montée : circulation de gaz inerte, isolement des conducteurs, etc., le cuivre déposé au pôle négatif y fit une végétation qui rejoignit l'autre pôle, et le courant atteignit le maximum, ce qui eût paru excellent à un conscrit en électrochimie, mais ne me donna qu'un peu de phosphore rouge dans le col de la cornue. Je m'étais si peu trompé qu'à froid le courant indiquait une conductibilité parfaite, quoique le phosphure de cuivre ne conduisît pas. Les deux pôles s'étaient reliés simplement.

On réussit mieux en prenant l'acide phosphorique que nous allons préparer, en l'épaississant sur le feu, en en faisant des boulettes avec du charbon, et en les portant au rouge. Le phosphore s'en dégage immédiatement et là donne la plénitude du rendement au lieu qu'un tiers de l'acide reste combiné avec la chaux, comme dans le procédé originaire.

164. Actions secondaires. — Ces actions sont plutôt celles de la chimie ordinaire. C'est un désoxydant énergique, qui réduit l'acide sulfurique en soufre, même la chaux pour former du phosphure de calcium : l'acide phosphorique s'unit à la chaux excédante. C'est un phosphurant énergique : la moindre cause, comme de chauffer dans du platine la matière cérébrale ou un phosphate de bismuth, par exemple, en présence d'une matière organique ou d'un feu de réduction, peut altérer ce métal lui-même. Quant à l'action électrolytique à chaud, nous en avons donné une idée : il est particulier toutefois que le charbon puisse déplacer le phosphore uni au calcium. N'est-ce pas encore

une victoire de Berthollet, à cause de sa fixité et de la vaporisation du phosphore à haute température ?

165. Caractères et dosage. — Le phosphore est un corps très inflammable et dangereux, longuement étudié dans tous les livres de chimie : combustion dans l'oxygène, le chlore, etc., avec production d'acide phosphorique ou de chlorure de phosphore, combustion à froid avec production surtout d'acide phosphoreux, inflammation dans l'oxygène à 30° C., dans l'air à 60° ou par le frottement ; même à froid, s'il est très divisé, ainsi : une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone, versée sur un papier-filtre, en produit au bout de quelques instants l'inflammation. C'est aussi un poison violent, et ses brûlures sont dangereuses. Le phosphore et les phosphures, oxydés par l'acide azotique, sont toujours dosés à l'état d'acide phosphorique.

166. Emploi. — Les usages du phosphore tendent à se réduire. On réclame aujourd'hui les allumettes sans phosphore : les suédoises sont amorcées avec du soufre ou des sulfures combustibles et le chlorate de potasse. On n'use presque plus de pâtes phosphorées pour la destruction des animaux nuisibles. Mais les pharmaciens emploient le phosphore pour la fabrication des hypophosphites, par exemple dans l'émulsion Scott.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX

167. — Cet acide, malgré ses équivalents d'eau, ne prend qu'un équivalent de base. Ayant par le courant les alcalis et le phosphore, il suffit de les chauffer ensemble pour avoir les hypophosphites avec dégagement d'hydrogène phosphoré. On peut remplacer les alcalis par les sulfures alcalins ; les émanations alors contiennent en plus l'acide sulfhydrique. Les alcalino-terreux ou leurs sulfures donnent les mêmes résultats.

Si on les électrolyse, l'acide se rend au pôle positif, et on peut l'isoler ainsi. Mais ce qu'il y a de particulièrement intéressant, c'est qu'en le mettant dans un voltamètre, l'oxygène qui se dégage est rigoureusement proportionnel à l'hydrogène. De manière que cet acide, qui réduit à l'ébullition les sels d'or, d'argent et de mercure, décompose l'eau et déplace le soufre dans l'acide sulfurique, n'absorbe pas même l'oxygène, comme l'acide sulfureux le fait en faible débit. Donc l'oxygène n'est pas du côté de l'acide, ai-je dit dans la PARTIE PRÉLIMINAIRE, § 21. Sinon, l'électricité, en l'orientant vers le même pôle, ne fût jamais parvenue à les séparer, étant donné cette grande affinité si remarquable, et la tendance du courant à les réunir et non à les dissocier.

Une autre anomalie, bien extraordinaire aussi, mais explicable pourtant, est que, si l'on ajoute aux autres sels de l'acide chlorhydrique, c'est le chlore qui part avant l'oxygène. Je l'avais fait pour oxyder l'acide, mais il ne diminua ni le dégagement d'oxygène ni sa pureté ; aucune odeur de chlore ne se manifesta. Ici l'affinité de l'acide et de l'oxygène étaient plus faibles que celle du chlore, et ils furent séparés en premier.

Quant à la préparation de l'acide libre, elle n'a pas assez d'utilité pour la conseiller.

ACIDE PHOSPHOREUX

168. — Cet acide non plus n'est pas de ceux dont nous conseillerons la fabrication. Il a cependant un emploi, c'est pour précipiter le bichlorure de mercure à l'état de protochlorure insoluble et le doser. Et, pour cet usage, on conseille plutôt de faire oxyder lentement le phosphore à l'air humide, bien qu'on l'ait moins pur.

Quant à l'acide phosphoreux pur, qu'on obtient par les chlorure, bromure ou iodure de phosphore, on part de l'acide pour faire les sels. Quelle utilité y aurait-il à remonter à l'acide?

Comme l'acide hypophosphoreux, il se sépare d'une base alcaline et donne, dans le voltamètre, un dégagement d'oxygène rigoureusement proportionnel à l'hydrogène. Ainsi, lui qui réduit le bioxyde de mercure, les sels d'or et d'argent, qui ramène l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux, ne s'empare pas de l'oxygène, à l'état naissant, ozonisé, alors qu'exposé à l'air il se change peu à peu en acide phosphorique! Donc l'oxygène n'est pas du côté de l'acide.

ACIDE PHOSPHORIQUE :

$$\frac{P^2O^5}{4} = 35,5.$$

1 ampère-heure = 1gr.32699.

169. Équivalents des acides du phosphore. — Mon intention n'était pas de m'étendre, comme je l'ai fait, sur l'équivalent du phosphore. Encore faut-il que les lecteurs comprennent. Voici les principes à retenir : 1° jamais l'eau ne joue en électrolyse, ni les équivalents d'eau donnés aux acides phosphoreux, phosphorique, hypophosphoreux, ni ceux donnés à la potasse et à la soude. Voilà pourquoi je n'indique que les anhydrides, sauf à rajouter l'eau pour ce que les acides commerciaux en contiennent ; 2° l'acide qui se rend au pôle positif est toujours ce qui, pour former

un sel neutre, se combine à une base monovalente, comme NaO, KO, AzH^3 (ancien style O = 8, ou nouveau $O = \frac{16}{2}$ en électrochimie).

Or, avant de doubler l'oxygène, l'hypophosphite de soude était formulé NaO,2HO,PO. Ce qui s'unissait à NaO (HO ne comptant pas), c'était P = 31 et O = 8. Total 39. Or P n'a pas changé. Donc toute formule contenant P sera monovalente dans l'hypophosphite.

Et le phosphite étant bibasique, P = 31, $O^3 = 8 \times 3$ ou 24, total 55, devra être divisé par 2 pour redevenir monovalent = 27,5. Donc toute formule contenant P sera bivalente dans l'acide phosphoreux. Ainsi l'acide PO^3H,H^2 est bivalent et, si on le formule P^2O^6, l'anhydride, octovalent.

J'avoue que la plume me tombe des mains en écrivant ces choses. Prenez donc nos anciens équivalents :

$$PO^3\ (31 + 24)\ \text{prenait}\ 2NaO\ (2 \times 31) ;$$

il était bivalent : phosphite.

$$PO\ (31 + 8)\ \text{prenait}\ NaO\ (31) ;$$

il était monovalent : hypophosphite.

$$PO^5\ (31 + 40)\ \text{prenait}\ 2NaO\ (2 \times 31) ;$$

il était bivalent : phosphate.

Et continuons de travailler sur ces bases.

170. Préparation. — Comprenons bien ce que j'ai visé au paragraphe **120**. Ou bien nous ne nous inquiétons pas de quelques centièmes de soude, qui restent dans l'acide produit, et alors il suffit, ainsi que je l'ai fait la première fois, de mettre la dissolution du sel alcalin dans le vase électrolytique et dans le vase poreux, comme si on veut employer l'acide phosphorique produit pour faire du phosphore.

Ou bien on veut des produits purs de laboratoire, et alors on ne met dans le vase poreux que de l'acide pur et on fait de la concentration continue, en prélevant de l'acide de temps en temps et remplissant avec de l'eau la partie enlevée, et, dans le vase extérieur, en enlevant la soude épuisée d'acide et rajoutant un volume égal de dissolution à traiter.

J'ai fait la première expérience, sans chercher la pureté absolue. Voici les règles à observer. Le phosphate de soude (bivalent) en sel desséché égale 142 grammes, contient en eau, pour ce qui a cristallisé au-dessus de 30° C., 126 grammes, et au-dessous de 30° C., 216 grammes; ordi-

nairement celui du commerce contient les deux, moyenne 171 grammes, ce qui porte à 142 grammes de sel desséché + 171 d'eau de cristallisation = 313 grammes pour un sel bivalent, soit 156,5 pour l'équivalent.

Maintenant, pour le dissoudre à froid, il faut plus d'un litre. A 20°, il se troublerait, et, si on ne veut pas chauffer, il faut au moins 1^{lit},2 pour recueillir 35^{gr},5 d'acide phosphorique supposé anhydre dans le vase poreux, ou 78^{gr},8 d'acide à 45 0/0. L'opération conduite, comme pour l'azotate de soude, en dosant l'acidité, m'a rendu sensiblement le même chiffre, avec le carbonate de soude et le tournesol. Mais, en desséchant l'acide pour le doser en acide métaphosphorique, je n'ai plus eu que moitié, ce qui tient à ce qu'on lui compte 2 équivalents de base. J'ai même eu un peu moins, car il s'est dégagé quelques vapeurs blanches d'acide sulfurique, avant la température rouge, mais la différence était peu importante.

Effectivement l'acide, essayé avec les réactifs du chlore et de l'acide azotique, ne contient pas ces impuretés, mais, avec le chlorure de baryum, il m'a donné un précipité de sulfate de baryte, indiquant la présence de l'acide sulfurique.

Il provient du mode de préparation du phosphate de soude, qu'il faudrait faire soi-même pour l'avoir pur.

On attaque le phosphate de chaux par l'acide sulfurique étendu d'eau. Il se forme du phosphate acide de chaux soluble et du sulfate de chaux qui se précipite.

Quand le liquide est éclairci, on y verse du carbonate de soude qui forme d'une part du phosphate de soude, de l'autre du carbonate de chaux.

Or, si l'acide phosphorique s'empare de la soude et l'acide carbonique de la chaux, l'acide sulfurique qui a pu rester suit l'acide phosphorique pour faire de son côté un sulfate de soude, qui se mêle au phosphate de soude.

Et il en reste : 1° parce que le sulfate de chaux n'est pas tout à fait insoluble ; 2° parce que les impuretés du phosphate attaqué : alumine, oxyde de fer, ont donné un peu de sulfates de ces bases, qui, quant à eux, sont parfaitement solubles.

Il faudrait donc traiter le phosphate acide de chaux par du chlorure de baryum, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'acide sulfurique ; quant au chlore, il disparaît très bien à l'électrolyse ; ou traiter le phosphate de soude par le même réactif, rendu acide par un peu de HCl, si on le préfère : puis il faudrait une décantation à la suite, pour l'avoir clair.

Une fois l'acide phosphorique produit, on concentre par la chaleur jusqu'à 45 0 0 pour la vente. Cet acide est excellent et peut, comme nous l'avons vu, servir à préparer le phosphore, de manière qu'autrefois

on faisait l'acide phosphorique avec le phosphore, et aujourd'hui on ferait le phosphore avec l'acide phosphorique.

1.000 ampères-heure domeraient la valeur de $1^{kg},831$ d'acide cristallisé selon la formule *ancienne* $PO^5,3HO$, ou *nouvelle* PO^4H^3, au bout d'une heure, et $18^{kg},316$ pendant dix heures. A 80 0/0 de rendement, ce qui est à peu près l'idéal, soit $14^{kg},653$. A chacun d'apprécier, selon le prix auquel lui revient l'électricité, et les facilités qu'il a pour la fabrication ou pour la vente, s'il y a profit.

Dans cette fabrication, on peut recueillir : 1° l'acide phosphorique pur ; 2° l'oxygène ; 3° l'hydrogène ; 4° de la soude impure, qui, après avoir été carbonatée, peut servir à nouveau.

171. Action du phosphate de soude dans les bains galvaniques. — Le but poursuivi par ceux qui donnent des formules de dépôts métalliques, pour recouvrir les métaux oxydables ou leur procurer un lustre particulier, est de rassembler quelquefois un grand nombre de sels pour rendre le bain conducteur. A ce point de vue : 1° le phosphate de soude est très peu soluble : on ne peut donc en mettre qu'une quantité limitée, qui encore dépose généralement à froid et ne peut s'employer qu'à chaud ; 2° il conduit mal et est très résistant.

Ajoutons qu'il ne travaille pas dans les bains ; s'il travaillait, il ferait des précipités sur l'anode, mais généralement on le mêle à des sels qui, en raison de la moindre affinité entre leurs éléments, se décomposent avant lui. Ainsi, faites passer un courant dans une dissolution de phosphate de soude avec anode de cuivre : elle verdira. Ajoutez du cyanure de potassium : elle jaunira, ou de l'ammoniaque : elle bleuira. Le phosphate n'est donc là que pour augmenter la conductibilité du bain, et il n'a guère cette qualité.

Mais, quand le bain s'épuise, sa tendance est de faire des phosphates insolubles que les autres éléments du bain doivent redissoudre, et, à un moment donné, cette faculté s'épuise, et le traitement pour retirer des métaux précieux du bain épuisé est plus onéreux.

En conséquence, nous n'approuvons pas intrinsèquement cette addition, sauf des cas qui la justifient et que nous réussirons généralement à écarter par une étude plus complète des propriétés de tous les bains, comme pour le platine.

172. Actions secondaires. — Ses actions secondaires proviennent généralement de ce fait que les phosphates acides sont solubles, et les autres, à l'exception des phosphates alcalins, tous insolubles. Dans l'électrolyse avec vase poreux, nous aurions donc des précipités au pôle négatif ; ces précipités entraînent l'acide phosphorique : ainsi phosphate

de chaux, d'alumine. Les métaux, qui se déposent en liqueur acide, pourraient à la vérité se déposer à l'état métallique; mais, cette acidité perdue, tout précipité entraînerait l'acide phosphorique, aussitôt qu'il se formerait, comme pour le peroxyde de fer et l'oxyde de bismuth. Sur une anode attaquable, nous l'avons vu, il se fait un phosphate insoluble.

D'autre part, tout ce qui dissout l'oxyde dissout le phosphate correspondant, comme la potasse pour le phosphate d'alumine, l'ammoniaque pour le phosphate de cuivre, le cyanure de potassium pour le phosphate d'argent.

173. Caractères et dosage. — L'acide phosphorique ordinaire est un liquide sirupeux, donnant au maximum de concentration des cristaux qui retiennent 3 équivalents d'eau. Lorsqu'on le prive de 1 ou de 2 équivalents, il subit une transformation complète de ses propriétés et forme l'acide pyrophosphorique ou métaphosphorique.

L'acide orthophosphorique, le seul dont nous nous occupions ici, se reconnaît à trois caractères principaux : 1° l'ammoniaque ne forme dans les sels de magnésie qu'un précipité partiel ; une fois le sel double formé — et il suffit pour cela d'ajouter un sel d'ammonium. — elle ne précipite plus, si ce n'est en présence de l'acide phosphorique ou arsénique ; 2° l'acide phosphorique précipite les sels d'urane en présence de l'acide acétique ; 3° il précipite le molybdate d'ammoniaque.

Mais ces réactions, faciles quand on n'a que de l'acide phosphorique, deviennent beaucoup plus compliquées devant les produits de la nature, qui peuvent contenir tout, comme sont les analyses agricoles.

Aussi m'a-t-on demandé si j'avais trouvé quelque chose pour les simplifier. Simplifier, ce n'est peut-être pas très commode, mais contrôler : oui !

Si l'on dissout le phosphate dans un acide, il faudrait, pour l'envoyer au pôle positif, des flots de cet acide, et c'est lui surtout qu'on y enverrait, et, pour le mettre au pôle positif et envoyer les bases au pôle négatif, je n'ai jamais réussi pour les bases fortes à les envoyer complètement de ce côté, et, en présence d'un acide inondant tout pour maintenir la solubilité, ce serait plus délicat encore : l'hydrogène serait déplacé en premier.

Le dissoudre dans une base au rouge, comme la soude ou le carbonate de soude, serait se trouver en présence de bases alcalino-terreuses, qui se décarbonateraient ou seraient à l'état libre, et reprendraient aisément la moitié de l'acide phosphorique dans les lavages.

Peut-on davantage le fixer, sur une anode d'argent par exemple? Il fait du phosphate d'argent très facilement, mais il faut le dissoudre dans un acide : l'acide sulfurique ferait en même temps du peroxyde d'argent, l'acide azotique de l'azotate d'argent et l'acide chlorhydrique du chlorure

d'argent. Nous entraverions le travail du courant pour avoir un produit très hétérogène.

CONTROLE SCIENTIFIQUE DE LA MÉTHODE JOULIE. — M. Joulie faisait dissoudre le produit à analyser, dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, dans un matras portant une graduation à 100 centimètres cubes. Puis il versait de l'eau distillée, pour le remplir, quand il était refroidi. On traitait, après dépôt, 20 centimètres cubes par la liqueur citro-magnésienne; on inondait d'ammoniaque et on laissait reposer vingt-quatre heures dans un endroit chaud.

Le lendemain on filtrait, on lavait le filtre et le précipité adhérent au vase, on redissolvait dans l'acide azotique au $\frac{1}{10}$, et on lavait à l'absolu; puis on neutralisait exactement par l'ammoniaque au $\frac{1}{10}$; on ajoutait quelques gouttes d'acide azotique au $\frac{1}{10}$, puis de l'acétate de soude; on faisait bouillir, en faisant tomber goutte à goutte d'une burette graduée de l'azotate d'urane, et, quand la précipitation était finie, quelques gouttes portées par un agitateur sur des gouttes de cyanoferrure de potassium, qui se teignaient en rouge brique, indiquaient la fin de la réaction.

J'abrége, car les liqueurs étaient un peu plus compliquées, mais je ne veux voir que le côté scientifique à discuter.

C'était long, minutieux, et il n'y fallait rien changer.

J'ai demandé à M. Joulie s'il ne pouvait pas se former d'apatite par le mélange des chlorures et des phosphates. Non, m'a-t-il dit, à cause de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Soit, mais s'il s'en formait par des liquides évaporés, il ne se redissoudrait plus ensuite.

Il en est qui ont remplacé par l'eau régale. Alors c'est peroxyder l'arsenic, s'il y en a, et dès lors il suivra l'acide phosphorique dans tous les systèmes de dosage, et sera dosé avec lui.

C'est peu à craindre : ce ne sont pas les mêmes genres de minerais. Mais enfin, dans sa méthode, s'il y en avait, à l'état d'acide arsénieux plutôt : 1° une partie se volatiliserait à l'état de chlorure d'arsenic, et 2° il y a assez de sels ammoniacaux et d'eaux de lavage pour l'enlever.

L'acide silicique est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique et formerait du silicate de magnésie.

Quant aux bases, c'est là le triomphe de sa méthode. L'acide citrique prend trois équivalents de base, mais, même inondé d'ammoniaque, il n'en prend que deux d'ammoniaque : le papier de tournesol, qu'on y trempe, aussitôt celle-ci évaporée, rougit. Il conserve donc une faculté dissolvante vis-à-vis des autres bases et de leurs phosphates, assez pour

en empêcher la précipitation, si tout le minerai dissous a été touché par lui, mais non pour les redissoudre, s'ils sont déjà précipités.

Enfin, par exception, s'il y a de la baryte, il se fait un précipité ammoniaco-barytique, et, s'il y a de la strontiane, ammoniaco-strontianique, dont le poids diffère essentiellement de celui du précipité ammoniaco-magnésien.

L'ensemble de tous ces précipités est redissous dans l'acide azotique. S'il y a un peu de terre entraînée, elle ne l'est pas. L'acide arsénieux a dû disparaître; l'acide arsénique sera redissous, et, en présence des bases surtout, l'acide azotique dissout un peu d'acide silicique.

La baryte et la strontiane, s'il y en a, seront redissoutes, et les oxydes qui auraient échappé au contact de l'acide citrique, avant de verser l'ammoniaque.

Que pourra-t-il rester dans le précipité en liqueur acide par l'urane? 1° l'acide arsénique, s'il y en a; 2° un peu d'acide silicique, mais plus de bases. Et dire qu'il y a des chimistes qui abrègent la méthode!

Ma méthode. — Le minerai, étant bien pulvérisé et mélangé, de manière à présenter un tout homogène, on en prélève un échantillon, que l'on dissout dans l'acide azotique étendu; on ajoute de l'acide sulfureux, et on fait passer un faible courant. Tout l'arsenic est réduit sur la cathode, à l'état de sulfure, plus ou moins sulfuré, de couleur jaune rougeâtre, d'un aspect bigarré, selon qu'il y a plus ou moins de soufre dans l'arsenic. On s'arrête, quand le dépôt est d'un blanc jaunâtre : soufre pur.

Généralement il n'y en aura pas, car la main du chimiste prépare plutôt ces mélanges que la nature. Mais, s'il y en a, on redissout par le chlore électrolytique, en transportant à l'anode, dans l'acide chlorhydrique étendu, et on dose à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien ou autrement, puis on fait bouillir pour chasser l'acide sulfureux, on filtre pour enlever le soufre, on lave au besoin, on fait diminuer le volume sur le feu et on continue le dosage.

S'il n'y en a pas, pour éviter ces lenteurs, on dissout un second échantillon dans l'acide azotique étendu, puis on ajoute de l'azotate d'argent, de façon que l'acide phosphorique en trouve suffisamment, puis on précipite en rendant neutre par du carbonate d'argent. Le phosphate d'argent est toujours tribasique, mais soluble dans l'acide azotique en excès; les autres le sont tant qu'ils restent à l'état de biphosphates. Le phosphate d'argent part en premier, entraînant tout l'acide phosphorique, et l'isolant de toutes ses bases.

On filtre et on lave. Puis on traite dans le filtre même par l'acide chlorhydrique étendu, qui attaque le phosphate et le carbonate d'argent, et on repasse les premières parties de la filtration jusqu'à ce qu'on obtienne

un liquide clair. Celui-ci, traité par le sulfate de magnésie et l'ammoniaque en excès, donne le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, qu'on laisse déposer, qu'on filtre, qu'on lave à l'eau ammoniacale et qu'on calcine. Quand il ne perd plus de poids, on a le pyrophosphate de magnésie, qui, multiplié par 0,640, donne celui de l'acide phosphorique. On peut aussi traiter la dissolution chlorhydrique par l'acétate d'ammoniaque et doser par la liqueur d'urane (Carnot).

S'il y a du silicate de magnésie, on reprend le précipité par le bisulfate de potasse au rouge, qui dissout tout, sauf la silice, qu'il rend insoluble, puis par l'eau bouillante, pour l'isoler et la doser. Cependant un peu de silice reste dissoute, si l'on ne prend soin de neutraliser l'acide avant la filtration, mais très peu d'ailleurs.

Quant au liquide filtré, qui contient toutes les bases, on le traite par l'acide chlorhydrique pour précipiter l'oxyde d'argent, on le verse dans le filtre qui contient déjà du chlorure d'argent. On le lave, on le réduit par l'acide sulfurique et le zinc, en arrêtant l'acide par un petit tampon de cire au bas de l'entonnoir. On retrouve l'argent pour refaire l'azotate et le carbonate. Par l'ammoniaque à chaud, on a l'alumine et le fer, que la potasse sépare. Par l'acide sulfurique dilué, la baryte et la strontiane; par l'oxalate d'ammoniaque, la chaux. On peut, au besoin, en faire le dosage très exact, si on le désire, par l'électricité (Voir Ch. des Analyses).

174. Usages. — Aujourd'hui l'acide phosphorique en a peu : il sert aux dentistes pour composer des masties dentaires, et aux galvanoplastes pour quelques bains de dépôt. Mais qui peut énumérer ce qu'un produit mis dans les mains du public peut donner d'applications pour la confection des luts, des émaux, des décorations à chaud!

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE

175. Équivalent. — Malgré toute la distinction apportée dans les livres de chimie à cet état allotropique de l'acide phosphorique, qui ne prend que deux équivalents d'eau au lieu de trois, mais toujours deux équivalents de base, son équivalent de combinaison et de décomposition en électrochimie est le même.

176. Son emploi dans les bains galvaniques. — Le phosphate de soude, calciné au rouge, perd un dernier équivalent d'eau, et devient pyrophosphate.

Le pyrophosphate de soude jouit de la propriété de dissoudre les pyrophosphates métalliques, de dégraisser les pièces; ses propriétés sont presque identiques à celles du cyanure.

Je l'ai donc étudié, comme on le verra, par des essais sur chaque métal dans les différents bains. Voici les effets de plusieurs de ces pyrophosphates doubles :

Celui de nickel, comme le cyanure double du reste, a tout redissous à la cathode, et je n'ai eu aucun dépôt.

Celui de zinc a mal travaillé, seul ou mêlé au cyanure.

Celui d'étain a donné des résultats remarquables.

Celui de cuivre m'a donné un dépôt de mauvaise qualité.

Celui d'argent est à peine soluble, je n'ai eu qu'un dépôt noir; en ajoutant du cyanure, le dépôt était bon.

Je conclus qu'à part quelques cas particuliers son emploi ne vaut rien, charge inutilement les bains de produits altérables, et où il est plus difficile de récupérer un métal précieux.

ARSENIC :

$$\frac{As}{2} = 37,5.$$

1 ampère-heure = 1gr,10175.

177. Équivalent. — Il y a une telle similitude entre le phosphore et l'arsenic que je me suis demandé si l'équivalent ne serait pas de moitié également. Et, en effet, il faut 2 équivalents de base pour former des sels neutres avec ses acides : ils forment à peu près les mêmes précipités, prennent à peu près les mêmes équivalents d'oxygène, etc.

Pour le savoir, je refais les mêmes expériences, voir paragraphe 161.

1° Je prépare de l'arséniate neutre de potasse, que je précipite par du sulfate de zinc ; je redissous l'arséniate de zinc dans l'acide arsénique (biarséniate) ; puis je fais apparaître le précipité par de l'arséniate alcalin, et je suis à la limite de solubilité de l'arséniate de zinc. Je filtre, et je fais passer le courant avec une anode de zinc.

Il se forme un arséniate insoluble ; donc à 2 équivalents au moins.

Je recommence, en substituant le sulfate de cuivre, et en lui faisant subir les mêmes transformations, de manière à l'amener à l'état d'arséniate de cuivre et à la limite de solubilité. Puis je fais passer un courant avec anode de cuivre.

Même résultat ; donc il ne se forme pas de biarséniate soluble ou monobasique.

2° Je prépare alors de l'arséniate d'argent, que je mets dans une capsule de platine, j'amorce le courant avec de l'arséniate de potasse abso-

lument neutre et une anode de zinc. L'arséniate d'argent se réduit sans une seule bulle d'hydrogène ; de l'arséniate de zinc solide se dépose au pôle positif ; je triture le tout dans la capsule : le bain est devenu alcalin. Or l'arséniate d'argent ne contient qu'un tiers d'acide arsénique par rapport à l'oxyde d'argent ; donc le zinc en a pris moitié par rapport à l'oxyde de zinc, et le bain en a perdu un sixième.

Donc il ne se forme pas d'arséniate tribasique ; sinon le bain serait resté neutre.

3° Il ne reste qu'une solution : il s'est formé un arséniate bibasique. Dans ce cas, le bain a dû perdre un sixième d'acidité. C'est ce que je vérifie au compte-gouttes avec l'acide chlorhydrique : il a perdu un sixième. *Donc il était certainement bibasique.*

M. *Riban* dit que ce qui règle l'équivalent électrochimique d'un acide, c'est ce qui se combine à un équivalent électrochimique de base dans les sels neutres. Or l'équivalent électrochimique de la potasse est 39 pour K et 8 pour l'oxygène. Donc 37,5 pour As et 20 pour $O = 8 \times 2\frac{1}{2}$.

178. État naturel. — A cause de la similitude de réactions des phosphates et des arséniates dans les analyses, il importe de savoir où l'on trouve l'arsenic.

L'arsenic natif se rencontre quelquefois dans la nature ; on trouve de l'arsenic natif en gros mamelons à Sainte-Marie-aux-Mines (Haut-Rhin).

L'acide arsénieux accompagne souvent les minerais arsénifères ; il est considéré comme un des produits de leur décomposition.

Le réalgar, ou bisulfure, se trouve dans certains gisements de Hongrie, de Saxe, de Bohême ou de Transylvanie. Il est d'une couleur orangée et sert comme matière colorante.

L'orpiment ou trisulfure d'arsenic, ordinairement en masses lamelleuses, jaunes et brillantes, se trouve principalement en Perse et en Chine. Il sert également de matière colorante.

On rencontre divers arséniates de chaux dans la nature : la pharmacolite à Andreasberg au Hartz, à Neustadt en Saxe, à Joachimsthal en Bohême : elle contient du cobalt et du fer ; la picropharmacolite à Andreasberg et Riechellsdorff, contenant de la magnésie ; la berzélite à Langsbanshitta (Suède), contenant de la magnésie et du manganèse.

Le fer en contient souvent. On trouve, dans la nature, un *proto*, un *sesqui* et un *bi*-arséniure de fer (ancien style, car le fer a été doublé dans les formules atomiques). Le mispickel est un arséniosulfure.

Le nickel en contient, à l'état de proto et de biarséniure (même remarque), d'arséniosulfure, d'arséniate et d'arsénite. Le cobalt également.

L'acide stannique naturel contient des pyrites arsenicales.

On rencontre, dans la nature, de l'arséniure d'antimoine.

Le cuivre est uni à l'arsenic dans le cuivre gris à Mouzaïa (Algérie), à Sainte-Marie-aux-Mines, à Cornouailles et dans le Tyrol. On trouve même de l'arséniate de cuivre, et aussi de l'arséniate de plomb.

Un grand nombre de métaux et de sources minérales renferment de l'arsenic. Citons les eaux de la Bourboule, du Mont-Dore, de Levico et de Ronseigno en Tyrol, de Court-Saint-Etienne en Belgique (arséniates ou arsénites).

179. Préparation. — Dans l'industrie, on l'obtient aisément par la calcination du mispickel, qui est un arséniosulfure de fer; l'arsenic distille et il reste du sulfure de fer. Le grillage à l'air des minerais arsénifères donne à bas prix de l'acide arsénieux, qu'il suffit de chauffer dans un courant d'hydrogène pour faire distiller l'arsenic.

Y a-t-il lieu, en électrolyse, de chercher un arséniure fusible et pur, pour l'électrolyser à chaud, à l'abri du contact de l'air, et chercher à le recueillir ou en distillant les vapeurs? Je ne le pense pas, car il faudrait d'abord lui trouver un débouché, et la complication du procédé est évidente.

Mais, dans l'électrolyse d'une dissolution d'arsénite de soude, on en obtient au pôle négatif : dépôt de poudre noire. Ce n'est pas seulement le sodium, qui le réduit comme il réduit l'azotate de soude en azotite dans des conditions où l'hydrogène n'opérerait plus : l'acide arsénieux dissous dans l'eau à 100° C. en donne. Ce n'est pas non plus parce que c'est son pôle : j'ai dosé l'arsenic réduit, il ne représentait qu'un seizième du courant, le reste était fourni en hydrogène dégagé : c'était une action secondaire. Une autre action secondaire se manifestait : mon arsénite précipitait l'azotate d'argent en jaune avant le courant; il y avait un précipité rouge après : formation d'acide arsénique au pôle positif, mais pas complète non plus, avec dégagement d'oxygène.

Il est facile de prouver que ce n'est pas à la manière des métaux.

1° L'arséniate de potasse, électrolysé dans un tube en V, m'a donné un acide rougissant le papier de tournesol au pôle positif, et de la potasse le bleuissant au pôle négatif; l'acide arsénieux, dissous dans l'hydrate de soude à 100° C. jusqu'à refus, a déposé dans les mêmes conditions l'acide arsénieux insoluble au pôle positif.

2° Le chlorure d'arsenic anhydre, formé d'éléments uniquement électronégatifs, n'a pas conduit et ne m'a donné ni chlore ni arsenic; additionné d'eau et d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'acide arsénieux déposé, il m'en a donné immédiatement : c'était donc bien l'action secondaire de l'hydrogène qui réduisait l'acide arsénieux. Pas d'hydrogène : pas de dépôt.

3° L'arséniure de potassium et celui d'étain m'ont donné un dépôt d'arsenic au pôle positif.

4° *Tous les métaux se déposent à leur rang. L'arsenic fait des combinaisons* avec beaucoup d'entre eux, et dépose des arséniures dans un grand nombre de bains métalliques: c'est ainsi que nous obtenons des arséniures de nickel, d'étain, de bismuth, de plomb, de cuivre et jusque dans les dépôts de zinc, de mercure, d'argent et de platine nous trouvons de l'arsenic, mais pas toujours combiné au métal. On peut produire un effet semblable avec une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique : elle attaque le nickel à 100° et le noircit : arséniure, donne avec le zinc un arséniure d'hydrogène solide, un arséniure avec le cuivre, etc. *Donc l'arsenic se combine avec les métaux pour la plupart*, et n'occupe aucun rang de dépôt parmi eux. Or c'est là un caractère absolu pour tous les métaux.

Donc l'arsenic est électronégatif, va au pôle positif, et n'est réduit au pôle négatif que par action secondaire.

Le dépôt contient-il de l'hydrogène? Le dépôt, séché à froid, introduit dans une cloche courbe, longue et étroite, a distillé au rouge sans aucun dégagement de gaz ni augmentation de volume. Or on sait que la chaleur les dissocie. Il n'y en avait donc pas.

180. Art nouveau ou irisation des métaux. — On trouve dans *Roseleur* ce principe de l'irisation des métaux par un plombite alcalin au pôle positif. L'arsénite de soude m'a donné les mêmes effets au pôle négatif. Ces reflets, surpris d'abord sur l'étain, l'argent, le cuivre et le platine, dans des *conditions un peu aléatoires, m'ont donné, sur l'or et* la dorure, les coloris les plus remarquables, comme on le verra au CHAPITRE DE L'OR *dorure*.

Voici les teintes successives que j'ai pu produire : le rouge, le violet, le bleu, le vert, le jaune. Ces couleurs, d'une belle venue, avec des teintes bien tranchées, valent largement celles données par l'acide plombique et sont plus à l'abri des décompositions que le temps peut entraîner avec lui.

Vous qui aimez les objets d'art, et vous, charmantes lectrices, si j'en ai, qui aimez les parures d'un goût exquis, vous avez vu, aux étalages et dans les salons, ces jolis bijoux en or, teintés de rose sur les pétales d'une rose, en vert sur ses feuilles, comme on peut teinter le lilas en violet, le jasmin en jaune, le myosotis en bleu: ce n'est ni de l'émail ni de la peinture. Voilà un moyen de les reproduire. Avec ce qu'on appelle une épargne ou un vernis à chaud, on réserve les parties des pièces d'orfèvrerie qui ne doivent pas recevoir la couleur désirée, on fait défiler lentement les teintes et on s'arrête au moment où elles atteignent leur

perfection. Aux artistes de s'exercer avec ces données : une chimie n'est pas un cours des Beaux-Arts.

181. Caractères et dosages. — L'arsenic est un corps solide, couleur gris de fer, qui passe de l'état solide à l'état gazeux vers 400°. Projeté sur des charbons allumés, il répand une odeur d'ail ; les substances réductrices, comme le charbon ou le cyanure de potassium, donnent avec ses composés, dans un tube de verre chauffé, un anneau miroitant d'arsenic ; dans les mêmes conditions, un acétate alcalin en dégage une odeur caractéristique de cacodyle ; il est décelé par l'appareil de Marsh ; l'acide sulfhydrique le précipite en jaune dans une liqueur acide.

Son dosage se fait à l'état d'acide arsénique.

182. Usages. — A l'état de corps simple, l'arsenic n'en a pas. Nous venons de voir le parti admirable qu'on peut en tirer dans l'ART NOUVEAU.

ACIDE ARSÉNIEUX :

$$\frac{As^2O^3}{4} = 49,5.$$

183. Se trouve abondamment dans le commerce. — C'est le résidu de la calcination à l'air des arséniures et arséniosulfures. C'est la forme sous laquelle on le trouve en abondance dans le commerce.

On peut le préparer en brûlant l'arsenic, ou en réduisant l'acide arsénique par l'acide sulfureux.

L'acide arsénieux est soluble dans l'eau bouillante et dans les alcalis. Les arsénites alcalins seuls sont solubles ; les autres le sont dans l'acide chlorhydrique ou azotique ; l'arsénite de soude ne précipite pas en général les bains formés par les cyanures ou l'ammoniaque.

ACTIONS SECONDAIRES. — Quand il est dissous, il s'oxyde partiellement au pôle positif et se réduit en partie au pôle négatif.

Le chlore, le brome, l'iode et le fluor le changent en acide arsénique.

Les sulfures alcalins le précipitent et masquent son effet, mais le sulfure d'arsenic joue le rôle de sulfacide, et se dissout dans l'alcali ou le sulfure d'alcali en excès. Dans ce cas, on a du soufre au pôle positif et de l'arsenic au pôle négatif.

Les séléniures et tellurures opèrent de même.

L'acide sulfureux produit des sulfures d'arsenic au pôle négatif, ainsi que les sélénites et tellurites, des séléniures et telléniures.

CARACTÈRES ET DOSAGE. — L'hydrogène sulfuré en liqueur acide le précipite en jaune foncé, les sels de cuivre en vert sombre, l'argent en jaune.

Pour le distinguer de l'acide arsénique, la teinture d'iode titrée, à la burette graduée. Puis on le dose à l'état d'acide arsénique.

Pour le séparer de l'acide phosphorique, on traite par l'acide sulfureux, qui réduit tout à l'état d'acide arsénieux, et dépose du soufre au pôle négatif, en entraînant tout l'arsenic, sous forme de couleurs bigarrées. Quand il n'y a plus que la couleur du soufre, la séparation est finie. On le réoxyde et on le dose à l'état d'acide arsénique.

Emploi. — L'acide arsénieux a quelques emplois en médecine. Il sert avec les sels de cuivre à faire des couleurs vertes, comme le vert de Scheele et le vert de Schweinfurth, très dangereuses, car l'acide arsénieux est un poison violent.

ACIDE ARSÉNIQUE :

$$\frac{As^2O^5}{4} = 57,5.$$

1 ampère-heure = 2gr.14935.

184. Préparation. — La préparation de l'acide arsénique, en oxydant l'arsenic ou l'acide arsénieux par l'acide azotique, est si facile que je me demande s'il est utile d'en chercher une nouvelle. Il est certain que l'acide arsénieux, mêlé d'acide chlorhydrique, s'oxyderait sous l'influence du chlore dégagé au pôle positif, pendant que l'arsenic se réduirait partiellement au pôle négatif. L'acide arsénique étant devenu irréductible, le chlore reprendrait l'arsenic réduit et finalement le transformerait en acide arsénique. On terminerait à chaud pour chasser les dernières traces de chlore. Ce système, possible avec l'acide arsénieux ou les arsénites alcalins et alcalino-terreux, amènerait des inconvénients pour les métaux qui se déposent à l'état métallique et constituent des arséniures avec les métaux déposés. Il faudrait les redissoudre, par exemple en employant l'eau régale : où serait la simplification ? Je la signale tout de même, non pour s'en servir, mais pour savoir ce qui se passe dans un bain d'électrolyse. Ce moyen ne pourrait servir pour le dosage, et causerait des pertes en chlorure d'arsenic évaporé avec le chlore au pôle positif.

Actions secondaires. — L'acide arsénique, étant au maximum d'oxydation, est irréductible par le courant, mais, si on le mêle d'acide sulfureux, il repasse à l'état d'acide arsénieux, devient réductible, et, pour un excès de cet acide, forme des dépôts de soufre et d'arsenic, de composition variable, puisque c'est une action secondaire, au pôle négatif. On peut par là le séparer de l'acide phosphorique.

Mais, si on le transforme en sulfure, qu'on redissout dans le sulfure de sodium, il garde sa faculté irréductible, et on peut le séparer de l'acide

antimonique. Cette méthode a donné lieu à des objections ; l'acide arsénique, qui est irréductible par le courant, est sans doute réduit par ce mélange, car un peu d'arsenic se dépose à la cathode et fausse l'analyse.

J'ai un jour dosé l'arsenic, en dissolvant instantanément, dans mon mélange chlorhydrochlorique, du minerai porphyrisé, contenant principalement du cobalt, du nickel, du bismuth, et quelques traces de soufre et de fer, avec 65 0/0 d'arsenic, que l'eau régale avait, dans un premier essai, volatilisé ; l'acide chlorhydrique concentré qui restait ne permettait, par un courant d'hydrogène sulfuré, à aucun sulfure métallique de se former, et j'obtins le dosage des 65 0/0 d'arsenic en pentasulfure d'arsenic. J'avais opéré au moyen d'un flacon à émeri à froid, et n'avais perdu aucune trace de chlorure d'arsenic. Mais, quand il y a de l'antimoine, on ne réussit pas (Voir CH. DES ANALYSES).

CARACTÈRES DISTINCTIFS ET DOSAGE. — L'acide arsénique est soluble, ainsi que les arséniates alcalins : les biarséniates sont tous solubles. Aussi tous le sont-ils dans les acides et dans les dissolvants des bases dont ils sont constitués : ammoniaque pour le cuivre et le zinc, cyanure pour l'argent, etc.

Il précipite les sels de cuivre en bleu et d'argent en rouge brique. Il a de plus les caractères indiqués plus haut (Voir ARSENIC).

Le dosage peut se faire à l'état de précipité ammoniaco-magnésien. On peut le doser aussi à l'urane. Il forme un précipité d'arséniomolybdate, comme les phosphates.

USAGES. — L'acide arsénique est un poison plus dangereux encore que l'acide arsénieux : aussi le danger des couleurs qu'il peut former en limite considérablement l'emploi. La médecine ne s'en sert qu'à dose infinitésimale.

AUTRES COMPOSÉS DU PHOSPHORE ET DE L'ARSENIC

185. — Je n'ai pas traité des sulfures et chlorures de phosphore, pas plus que je ne traiterai de ceux de l'arsenic. Ayant les éléments, on pourra presque tous les produire directement avec les précautions indiquées dans les livres. Étant formés uniquement d'éléments électronégatifs, ils seront rebelles à l'électrolyse. Nous avons indiqué dans quelles circonstances l'hydrogène phosphoré se produisait, dans la fabrication des hypophosphites. Nous indiquerons aussi dans quelles conditions l'hydrogène arsénié se produit, mais plutôt pour l'éviter, car il est très dangereux à respirer : en dissolvant les arséniures alcalins dans l'eau et les autres dans l'acide chlorhydrique.

ANTIMOINE :

$$\frac{Sb}{2} = 59,98.$$

1 ampère-heure = 2gr,24205.

186. Explication sur l'équivalent. — Le travail que je présente au public est absolument nouveau. On a pu voir jusqu'ici que toute la chimie était refaite en entier par des procédés électrochimiques et sans lacune, si ce n'est pour des produits que je néglige, comme dénués de toute valeur.

Les livres de sciences, qui se flattent d'en avoir étudié quelques points isolés, publient aujourd'hui des tables d'équivalents électrochimiques, où nous lisons par exemple : Arsenic = 24,97. Ils partent pour cela de l'ancien équivalent : As = 75 et O^3 = 24. Comme, pour absorber 3 équivalents d'oxygène, il faut H^3, ils n'en marquent que $\frac{1}{3}$ d'isolé = 25, et ils poussent la précision jusqu'à corriger de 0,03 = 24,97.

Cela, c'est une action secondaire, et tellement une action de l'hydrogène sur l'acide arsénieux que nous avons vu plus haut qu'au lieu d'en recueillir 24,97, je n'avais eu que le $\frac{1}{16}$ de ce chiffre, et les $\frac{15}{16}$ restants en hydrogène dégagé. Or cela n'équivaut pas, et ne peut s'appeler un équivalent (**179**).

Mais tout à l'heure nous transporterons l'acide antimonique au pôle positif. Combien en transporterons-nous? Nous peroxyderons l'acide antimonieux par le chlore. Comment en écrirons-nous la formule? Ne faut-il pas qu'elle retombe avec la chimie ordinaire?

Nous réduisons l'acide antimonieux : on nous donne $\frac{Sb}{3}$ = 40, en négligeant pour l'instant la petite fraction signalée.

Et, si nous réduisons l'acide antimonique, il nous faudra un second équivalent, parce que H, pour réduire Sb^2O^5 en poids atomique bivalents (ou SbO^5 anciens équivalents), pour s'emparer de O^5 (bivalent) exigera 10 H et n'en réduira par H seul (1 équivalent) que 24, ou de O^5 monovalent exigera 5H, soit $\frac{Sb}{5}$, au lieu de $\frac{Sb^2}{10}$, et n'en réduira encore que 24 pour un seul équivalent de H.

Comment pouvons-nous avoir 2 équivalents ou 2 poids atomiques? C'est impossible. Alors vous marquez Sb = 120; Sb^2O^5 = 240 + 48 = 288 bivalents : moi, électrochimiste, je marque Sb^2 = 120 et O^5 = 24. Si donc

je veux produire H^3 pour absorber O^3, il me faut 3 équivalents, donc, par équivalent $\frac{Sb^2}{3} = 40$.

Vous marquez $Sb^2 = 240$ et $O^3 = 80$ (bivalents), et moi, électrochimiste, $Sb^2 = 120$ et $O^3 = 40$. Si je veux produire H^3 pour absorber O^3, il me faut 3 équivalents, donc, par équivalent, $\frac{Sb^2}{3} = 24$.

Mais je distingue l'action secondaire de l'action directe, et ainsi je n'ai pas 2 équivalents, l'un en *ique*, l'autre en *eux*, d'une équivalence tellement douteuse que l'acide arsénieux ne m'en a donné que le $\frac{1}{16}$. Or il en est ainsi des trois quarts des équivalents en *ique* : ferrique, stannique, etc. Au lieu que l'électrochimie confirme l'ancien équivalent ; c'était si simple, on en a fait un dédale scientifique, inaccessible aux profanes qui ne sont pas encore initiés.

187. Sa place dans la nomenclature : métalloïde ou métal ? — On s'appuie aujourd'hui sur certaines similitudes entre le phosphore, l'arsenic et l'antimoine pour ranger celui-ci parmi les métalloïdes. Elles existent en effet, bien qu'à ce titre on pût en trouver aussi dans le bismuth, et, pour peu qu'on insiste, dans l'étain, dans l'or qui ne fait que des acides, et un peu dans la dernière catégorie des métaux tout entière. Pour nous, nous ne chercherons que les raisons électrolytiques.

Première vérification. — Chaque fois que nous avons essayé d'électrolyser un corps composé de deux éléments électronégatifs : sulfure ou chlorure de carbone, chlorure d'arsenic ou de silicium, acide sulfurique anhydre, il ne conduisait pas.

J'ai donc refait l'expérience de Faraday, en prenant un tube ouvert par le bas, en l'effilant et y soudant au chalumeau un fil de platine d'un millimètre de diamètre, afin d'y électrolyser du protochlorure d'antimoine (trichlorure aujourd'hui : $SbCl^3$, *nouv. form.*), comme il avait électrolysé le protochlorure d'étain et constaté que l'étain était déposé selon le même équivalent que l'hydrogène dégagé sur la même ligne dans un voltamètre, mais en remplaçant le voltamètre par un ampèremètre très précis (*fig.* 19).

Ce chlorure est très hygrométrique. En quelques instants il tombe à l'air en déliquescence, et sous une tension de 10 volts, fournie par 5 d'accumulateurs, avec anode d'antimoine ou de charbon (crayon de 3 millimètres), ne laisse passer que $0^a,1$. J'en prépare de nouveau aussi anhydre que possible ; il ne passe plus que $0^a,001$. Une seule goutte d'eau fait monter pour 3 ou 4 centimètres cubes de sel à $0^a,06$, et quelques instants d'ébullition font tomber à $0^a,005$, en chassant l'eau à l'état de vapeur.

Je prépare alors un bromure complètement anhydre, en dissolvant du brome dans le sulfure de carbone, puis en le faisant réagir sur l'antimoine en poudre. La moindre trace d'humidité forme un oxybromure insoluble, et le bromure dissous y est complètement anhydre. *Bien que toute la ligne conduisît admirablement, le courant ne passa pas.*

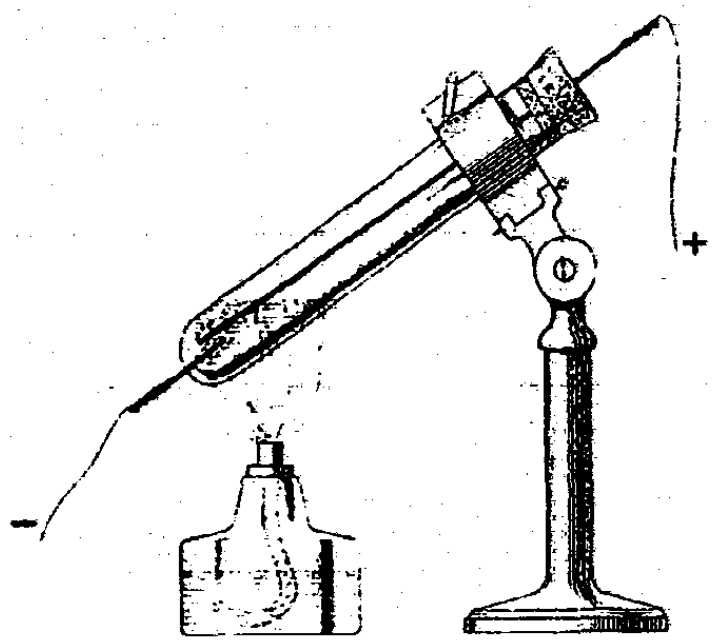


FIGURE 19.

Inutile d'ajouter que l'addition d'eau permettait de faire passer dans les deux un assez fort courant. Donc, à l'état anhydre, ils ne conduisent pas.

Nous allons avoir un résultat tout contraire avec le sulfure d'antimoine. Je prends d'abord du sulfure naturel, puis du sulfure chimiquement pur. *J'obtiens dans les mêmes conditions* 2°.2. Je coude alors un gros tube de verre de 3 centimètres de diamètre en forme de V, j'y maintiens en fusion 30 grammes de sulfure d'antimoine au moyen d'un bec de Bunsen, puis j'y dirige, par deux crayons de charbon de 5 millimètres de diamètre, le courant de ma petite dynamo : *Il passe 7 ampères pendant trois quarts d'heure.*

Un peu de vapeur de soufre s'est dégagé des deux côtés, ainsi que de l'acide arsénieux : c'est un simple effet de grillage.

A l'intérieur je retrouve, après l'opération, le sulfure d'antimoine intact. Pas la plus petite trace d'antimoine sur la cathode ; quant au persulfure, il en est resté une trace accusatrice. Si le sulfure conduisait sans se décomposer, ce serait un exemple bien rare en électrolyse, mais l'antimoine réduit fond dans le sulfure, dans la proportion de 13,5 0/0.

Le persulfure l'a rencontré, a reformé du protosulfure et, instable lui-même, j'avais peu de chance de le retrouver. Pourtant il y avait dans le centre une belle tache rouge de persulfure, qui n'avait pas disparu.

Cette expérience, dans le tube de Faraday, avec le sulfure d'antimoine, avait rongé la cathode en platine, qui n'avait plus au palmer que $0^{mm},6$ au lieu de 1 millimètre de diamètre. Quant au chlorure aqueux, il m'avait donné du pentachlorure qui distillait de la partie chaude à la partie froide.

En tous cas, les deux résultats sont contradictoires.

DEUXIÈME VÉRIFICATION. — Les acides en *eux* formés par les métalloïdes sont réductibles par le courant, les acides en *ique* sont irréductibles. Ainsi les acides sulfureux, sélénieux, tellureux, chloreux, arsé-

mieux sont réduits ; les acides sulfurique, sélénique, tellurique, chlorique, arsénique ne le sont pas.

Il n'en est pas de même pour les acides chromique, manganique, etc., formés par les métaux, et qui sont partiellement réduits : on le verra plus loin. Je prépare donc du métaantimoniate de potasse en chauffant de l'antimoine en poudre avec de l'azotate de potasse, et du pyroantimoniate en versant du pentachlorure d'antimoine dans l'eau, lavant et faisant bouillir avec de la potasse dans une capsule d'argent.

Tous deux, mis dans un tube en V, m'ont donné de l'antimoine au pôle négatif.

J'ai alors repris l'expérience du tube de Faraday, au moyen du pentachlorure d'antimoine anhydre : le courant ne passa pas ; nous aurons du reste le même résultat avec le bichlorure, aujourd'hui tétrachlorure d'étain. Étendu d'eau et d'un peu d'acide chlorhydrique, il devint conducteur et déposa de la poudre d'antimoine, mais il pouvait contenir un peu de protochlorure, l'ayant eu par décantation des deux. Je traitai par l'acide azotique : *le dépôt cessa*, ce qui n'a pas lieu avec le sel d'étain.

Résultat encore contradictoire. — Tout ce chapitre de l'antimoine d'ailleurs donne des résultats de ce genre, mêlés de propriétés métalloïdiques et de propriétés métalliques diverses.

Troisième vérification. — Dans un tube en V, comme celui où j'ai mis l'antimoniate de potasse plus haut, les acides arsénieux et silicique dissous dans la soude, l'acide borique dissous dans l'ammoniaque, se sont rendus au pôle positif et y ont formé un dépôt insoluble. L'acide antimonique, dissous dans la potasse, opère de même.

Première présomption en faveur d'un métalloïde.

Quatrième vérification, concluante cette fois en faveur de l'antimoine métalloïde. — Cette chimie, au point de vue des analyses, est surtout remarquable en ceci : c'est que tous les métaux se séparent et se déposent à leur rang, dans mon procédé d'analyse générale. L'antimoine n'en a aucun, mais forme des antimoniures avec les métaux déposés.

Cette expérience est délicate, car il faut complètement éviter le perchlorure : 1° il est irréductible ; 2° l'antimoine déposé à la cathode s'y redissout à l'instant même ; 3° l'antimoine fait trop de composés insolubles pour y risquer un vase poreux.

Pour des densités de courant convenablement réduites, tous les métaux se séparent et se déposent à leur rang déterminé. Je me sers de lames plongeant de 4 centimètres carrés, avec des courants de 0ᵃ.004, et dans les conditions des analyses de métaux que l'on trouvera à chacun d'eux.

Cuivre et antimoine. — J'opère avec une anode d'antimoine pur dans une dissolution de chlorure de cuivre et d'acide chlorhydrique. Au moyen de 90 volts et 6 ampères, je constitue en quelques instants le sel d'anti-

moine. J'essaye tour à tour de produire le dépôt avec un accumulateur et mon rhéostat variable de 100 ohms maximum : courant 0ᵃ,010, puis 0ᵃ,008, puis 0ᵃ,004. Je redissous chaque fois dans une capsule de verre avec mon mélange chlorhydrochlorique, ce qui se fait instantanément, puis je traite par l'ammoniaque : j'ai toujours eu de l'eau céleste, et, en réacidifiant, puis traitant par le sulfure d'ammonium, un précipité orangé : *cuivre et antimoine*. Le dépôt, au lieu d'être rouge comme le cuivre, était gris sur la cathode de platine.

Étain et antimoine. — J'opère avec une anode d'antimoine pur dans une dissolution de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique. Au moyen d'un courant de 90 volts et 6 ampères, je constitue de même le sel d'antimoine. Je fais le dépôt comme plus haut : sa couleur est encore grise. Je redissous dans l'acide chlorhydrochlorique et je verse avec de l'eau dans un verre à pied, où j'ajoute du sulfure de sodium en légère proportion. J'obtiens un précipité jaune de bisulfure d'étain et un précipité orangé très distinct du premier : *étain et antimoine*.

Bismuth et antimoine. — J'opère de même avec du chlorure de bismuth et d'antimoine dissous à la faveur d'un peu d'acide chlorhydrique et le courant très réduit de 0ᵃ,004 dont j'ai parlé plus haut. J'opère le dépôt, je redissous de même, puis j'ajoute de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium. Il se forme un précipité noir que ni ce dernier ni la chaleur ne peuvent faire dissoudre, et un liquide rouge orangé : *bismuth et antimoine*.

Dans toute cette étude, nous trouverons ces propriétés mêlées de métalloïde et de métal. Mais cette dernière vérification pour nous est concluante : dans toutes nos analyses, il faudra considérer l'antimoine comme un métalloïde et nous en débarrasser dans l'analyse des métaux.

188. État naturel. — L'antimoine se trouve quelquefois à l'état natif ou combiné à d'autres métaux, comme dans la discrase ou argent antimonial. Le plus souvent il est combiné avec le soufre, Sb^2S^3, en dépôt et en filons dans les granits, dans les schistes micacés et les terrains de transition. En le chauffant dans des creusets ouverts par le bas, on réussit à le faire couler et à le débarrasser de sa gangue. Si l'opération est bien faite, il doit alors affecter une belle forme cristalline, grise et miroitante. On l'exploite en France, dans le Puy-de-Dôme, l'Ariège, le Gard et la Vendée ; en Angleterre, en Ecosse, en Suède, dans le Hartz, au Mexique, en Sibérie, à Bornéo, etc. L'acide antimonieux se trouve aussi dans la nature, entre autres à Sensa près de Constantine, et à Bornéo.

189. Préparation. — La préparation industrielle consiste à griller le sulfure d'antimoine pour le convertir en grande partie en antimoniate

d'antimoine, puis à décomposer ce dernier par du carbonate de soude et du charbon. Une autre méthode consiste à le décomposer par le fer, au moyen du mélange suivant : 100 parties de sulfure d'antimoine, 42 de fer, 10 de sulfate de soude anhydre et 3,5 de charbon.

L'antimoine, dans la première méthode, peut retenir un peu d'arsenic ou de métaux étrangers. On le fond avec du nitrate et du carbonate de soude pour l'en débarrasser.

Dans la seconde, le fer enlève l'arsenic, mais laisse comme impuretés du fer et du sulfure de fer, qu'on enlève par des grillages méthodiques répétés.

Restent à voir les procédés électrolytiques. En faisant des essais d'antimoniage, j'ai essayé 3 bains, l'un obtenu en faisant bouillir le sulfure d'antimoine dans du carbonate de soude, l'autre dans l'hydrate de potasse et le dernier dans le sulfure de sodium. Comme le liquide saute, je me suis servi d'un matras à long col, pour que le liquide retombe.

Le premier bain, conseillé dans *Roseleur*, n'est clair qu'à 100°, à froid donne un dépôt de kermès, mais même à l'ébullition n'a fourni qu'un dépôt noir et sans qualité. Le second, antimonite et sulfantimonite de potasse, n'a pas mieux travaillé, car l'antimonite travaille toujours mal dans les bains. Le troisième, sulfantimonite, a très bien réussi.

M. *Riban*, pour la séparation de l'arsenic et de l'antimoine, conseille de les peroxyder, puis de les traiter par le sulfure de sodium : l'acide arsénique est irréductible[1] et l'acide antimonique est réductible (propriété métallique); ces qualités sont transférées même aux sulfacides.

Je fais digérer mon sulfantimonite pendant quelques jours avec du soufre, pour le transformer en sulfantimoniate : de noir il devient jaune clair, et travaille admirablement sur anode inattaquable.

Voilà pour moi le vrai bain! D'autre part il doit retenir l'arsenic en dissolution et ne doit pas déposer de fer. Aux industriels de peser la question d'économie. Le sulfantimonite donnerait par équivalent électrochimique environ 40 grammes d'antimoine $\frac{Sb^2S^3}{3}$; le sulfantimoniate, 24 grammes pour $\frac{Sb^2S^5}{5}$. En électrolyse Sb = 59,98 et S = 16.

190. Manière dont se comporte une anode d'antimoine dans les différents bains. — A l'origine, j'avais étudié l'antimoine parmi les métaux, et j'y fais toujours cette étude, qui me servira pour le reste de ce chapitre. Les actions secondaires de l'antimoine se manifestent à chaque expérience particulière, car ses prétendus sels troublent l'eau et déposent un sel basique, que l'eau épuise ensuite d'acide, et un sel acide, qui reste dissous comme font ceux de bismuth, ou même forment un corps inso-

1. Il s'en réduit un peu cependant. Voir ACTIONS SECONDAIRES DE L'ACIDE ARSÉNIQUE, 184.

luble uniquement. Nous allons retrouver tous ces effets avec les dissolutions suivantes :

Dans l'acide chlorhydrique, l'anode fond bien, sans dégagement de chlore. Pour 0ᵃ,1 par décimètre carré, avec un accumulateur et le courant réglé par un rhéostat, le dépôt d'antimoniage se fait bien sur la cathode.

Dans l'acide tartrique, je réussis un peu moins bien. Le bitartrate de potasse, auquel je fais dissoudre de l'oxyde antimonieux (*émétique*), travaille assez bien en apparence, mais l'antimoniage est mauvais sur la cathode.

L'acide sulfurique fait des dépôts insolubles sur l'anode, fait tomber le courant et ne travaille pas.

Le sulfure de sodium fait un dépôt de sulfure d'antimoine sur l'anode, qui disparaît à chaud, et alors il travaille admirablement.

L'hydrate de potasse ne dissout l'acide antimonieux qu'à chaud. Le dépôt est noir et brillant en dessous. Donc mauvais. La capsule d'argent, dans laquelle j'ai opéré, a été influencée par le courant ; elle a formé, au voisinage des électrodes, cathode du côté du pôle positif, et a reçu un dépôt d'antimoine que j'ai dû redissoudre à froid par un acide convenable ; et, en face du pôle négatif, anode, et il s'est formé du peroxyde d'argent, que j'ai enlevé par l'acide sulfureux.

Le plus bel antimoniage est avec le sulfure alcalin. Si on y laisse un peu de soude libre, il n'a pas d'odeur appréciable. L'aspect est celui de la fonte grise, tirant sur l'oxydé. Ce dépôt sur le cuivre s'altère peu à peu, pour faire un antimoniure. Avec un courant très réduit, j'avais obtenu aussi sur le cuivre un beau dépôt blanc d'arsenic, qui a un peu les mêmes propriétés, que j'ai retrouvées avec le bismuth. Ce métal donne sur le platine un dépôt d'un rouge brun, et blanc sur le cuivre ; à la longue, il noircit et prend un aspect sale et disparate (ce sont donc des propriétés communes).

L'acide azotique attaque l'anode et en fait tomber constamment de l'acide antimonieux, soluble dans le bitartrate de potasse, et que l'ébullition avec l'acide concentré transforme en antimoniate d'antimoine. L'azotate de potasse opère de même, mais, par destruction de l'acide, tend à devenir alcalin et à former de l'antimonite de potasse ; aussi y a-t-il de l'antimoine sur la cathode.

Moyen de nettoyer les capsules et les lames. — Une capsule de platine, tachée par des sels en fusion, se nettoie très bien par le bisulfate de potasse au rouge. Les lames peuvent se nettoyer, pour enlever les dépôts, par l'acide azotique froid, rapidement à chaud, l'eau régale froide, l'acide sulfurique concentré et bouillant, et instantanément par l'acide chlorhydrochlorique à froid.

191. Caractères et dosage. — L'antimoine a l'aspect métallique, conduit bien la chaleur et l'électricité. Il est cassant, au point qu'on peut le pulvériser dans un mortier. Il donne de la rigidité aux métaux, fond vers 430° C. et, sans changer notablement la température de fusion du plomb, lui permet de résister à l'action des presses d'imprimerie. Ses sels sont décomposables par l'eau, comme ceux d'étain et de bismuth, à moins d'y maintenir un excès d'acide ; l'eau même finit, dans le chlorure et le sulfate, par isoler l'acide. Les acides chlorhydrique, tartrique, acétique leur maintiennent leur solubilité.

L'acide sulfhydrique y produit, en liqueur acide, un précipité orangé, soluble dans les sulfures alcalins.

Le fer y précipite l'antimoine, ce qui permet de le séparer de l'étain, en liqueur chlorhydrique. Voir au CH. DES ANALYSES, comment on peut le séparer de l'arsenic.

192. Emploi. — Allié au plomb, dans la proportion de 17 à 20 0/0, il forme le métal des caractères d'imprimerie. Le métal anglais se compose de 10 parties d'antimoine et de 90 d'étain. Les Anglais en font divers alliages, comme le *pewter* (étain 89,3, antimoine 7,1, cuivre 1,81, bismuth 1,8) ; le *métal argentin* (étain 82,5, antimoine 14,5), qui sert à fabriquer des cuillers et des fourchettes ; le *métal d'Asherry* (étain 77,8, antimoine 19,40, zinc 2,8), dont ils se servent pour coussinets de locomotives, de wagons et d'arbres de tours.

ACIDE ANTIMONIEUX

193. Préparation. — Ordinairement, pour les métaux dont je veux isoler l'oxyde, je me sers des chlorures alcalins, mais ici il y a un cas particulier : la solubilité de l'oxyde, qui est un véritable acide, dans la potasse qui se forme au pôle négatif, pendant que le chlore attaque l'anode d'antimoine. Les deux sels, chlorure d'antimoine et potasse, se rencontrent, mais il ne se fait pas un oxyde insoluble : il se fait de l'antimonite de potasse, la cathode est antimoniée, et il n'y a pas trace d'oxyde précipité. L'opération encore n'a pu se faire qu'à chaud.

Il en est autrement avec le chlorure de strontium, dont la base à chaud est assez soluble : là j'ai eu un précipité.

Mais, pour l'antimoine, le véritable réactif, c'est l'ammoniaque. Le chlorure d'ammonium à 100° attaque bien l'anode, forme du chlorure d'antimoine antimonieux), et isole au pôle négatif de l'ammoniaque. Celle-ci en précipite l'acide antimonieux, et se recombine avec l'acide chlorhydrique, pour reformer le chlorure d'ammonium, qui ainsi ne

s'épuise pas. Et ce qu'il y a de remarquable, c'est qu'à 100° l'ammoniaque réagit tellement vite qu'elle ne s'évapore pas : un papier de tournesol rougi par un acide n'y bleuit pas non plus. L'opération est parfaite.

S'il se fait un peu de *sel d'Algaroth* (oxychlorure), il suffit de le laver jusqu'à ce qu'une parcelle, transportée dans l'acide sulfurique pur étendu à 100°, ne donne plus avec l'azotate d'argent de précipité noircissant à la lumière.

ACIDE ANTIMONIQUE

194. Préparation. — Cet acide se prépare par un moyen semblable à celui qui nous servira pour l'étain (**551, 2°**), mais ici je ne réussirais ni avec les sels de potassium ou de sodium, qui donnent des produits solubles, ni avec ceux d'ammonium, qui empêcheraient l'action du chlore ; ceux de baryum sont trop délicats, ceux de strontium à chaud donnent une base soluble, les suivants n'en donnent pas. Le chlorure de strontium, préalablement électrolysé à 100° et chargé de chlorate de strontiane, donne, sur l'anode d'antimoine, du chlorure antimonieux, et, par double décomposition, du chlorate. Tous deux se rencontrent, les acides isolés par l'eau dégagent du chlore, il se forme de l'acide antimonique que la strontiane isolée précipite. Un peu d'acide chlorhydrique, versé dans ce milieu, dégage du chlore, achève la peroxydation de l'antimoniate, redissout le carbonate de strontiane formé au contact de l'air à la surface du liquide, enlève la strontiane qui a servi à précipiter l'acide antimonique, et donne un produit parfait.

Fondu avec *son poids de carbonate de potasse*, le *métaantimoniate de* potasse, produit par l'antimoine et l'azotate de potasse, donne le pyroantimoniate de potasse, pour précipiter les sels de soude. On l'obtient également en décomposant par l'eau le pentachlorure d'antimoine.

Un excès d'eau rend le pyroantimoniate de potasse acide, forme sous laquelle on l'emploie pour doser la soude.

ANTIMONIATE D'ANTIMOINE

195. — Quand on considérait l'antimoine comme un métal, on admettait que l'acide antimonique Sb^2O^5 pouvait se combiner avec l'oxyde Sb^2O^3 pour faire un sel, comme le plombate de plomb (minium). Cet oxyde se produit dans le grillage de l'acide antimonieux, antimonique et même du sulfure d'antimoine. Le bitartrate de potasse en sépare l'oxyde antimonieux, avec lequel il se combine (propriété métallique), et les alcalis l'acide antimonique et en isolent l'oxyde antimonieux.

GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS D'ANTIMOINE

196. — Outre les oxydes, nous avons les sulfures que nous avons traités déjà en partie, et qui s'obtiennent généralement au moyen d'un courant d'acide sulfhydrique, précipitant les oxydes antimonieux ou antimonique. L'électrolyse du sulfure antimonieux dans un sulfure alcalin, avec anode insoluble, donne du sulfure antimonique d'un beau rouge, soluble à chaud dans le sulfure alcalin. Le liquide, de noir, devient jaune clair. Avec anode d'antimoine, le sulfure antimonieux se reforme, soluble à chaud seulement. Le sulfure antimonique, dissous également dans un sulfure alcalin, sur anode insoluble, dégage de l'oxygène et donne un excellent antimoniage sur la cathode. C'est un excellent bain pour les analyses électrolytiques, quand il n'y a pas d'arsenic.

Le chlorure antimonieux s'obtient hydraté par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine. Les deux chlorures anhydres, en combinant directement le chlore et l'antimoine. Le chlorure antimonieux dégage du chlore, sur anode insoluble, accompagné des vapeurs irritantes du pentachlorure. Au pôle négatif, il dépose de l'antimoine, ayant des qualités explosives, et, si la liqueur chauffe un peu, on entend un cliquetis particulier. Cet antimoine, s'il est en poudre, se redissout instantanément dans le liquide qui contient du pentachlorure. Celui-ci s'évapore tellement que j'ai dû le mettre sous la hotte d'aspiration et ventiler le laboratoire. Il disparaît rapidement par l'électrolyse.

Dans cette opération, j'ai eu un peu d'hydrogène à la cathode et également dans l'électrolyse du sulfure. Comme je l'ai dit, la réduction d'antimoine est une action secondaire de l'hydrogène, qui précipite l'arsenic ou l'antimoine, et tout l'hydrogène qui échappe cause une erreur dans l'équivalent électrochimique, pompeusement fourni avec des centièmes à la clé, comme le dernier mot de la précision. Ce fait est bien plus sensible encore avec le silicium, déposé dans les silicates alcalins, comme nous le verrons bientôt.

197. Usages. — La médecine et l'art vétérinaire en ont toujours fait un grand usage. L'émétique est un tartrate double d'antimoine et de potasse, le kermès un oxysulfure d'antimoine, etc. Le chlorure forme sur les canons Damas, où le fer et l'acier sont entrelacés, ces nuances artistiques dues à un *bronzage* qui *brunit le fer et l'acier avec des teintes* différentes, et en fait ressortir les dessins et les fleurs. Il servait, avant les méthodes pasteuriennes, à cautériser les plaies causées par la morsure des chiens enragés. Le pyroantimoniate de potasse acide sert à doser la soude. Les sulfures d'antimoine donnent de belles couleurs pour la teinture. Le caoutchouc, vulcanisé en rouge, l'est avec le sulfure d'antimoine.

QUATRIÈME CATÉGORIE DES MÉTALLOÏDES

LA FAMILLE DU CARBONE

CARBONE, SILICIUM, BORE

CARBONE :

$$\frac{C}{2} = 6.$$

1 ampère-heure = 0gr,22428.

198. Équivalent. — Cet équivalent est extrait de celui de l'acide carbonique. L'ancien équivalent était 6 et s'unissait à 16 d'oxygène pour former cet acide : le poids atomique moderne est 12 et s'unit à 32 d'oxygène ; mais, dans l'électrolyse des carbonates solubles, c'est 22 d'acide carbonique que l'on isole, 6 de carbone et 16 d'oxygène, par équivalent d'électricité.

199. État naturel. — On trouve le charbon dans la nature, sous forme de diamant (carbone pur et cristallisé), de graphite (d'une cristallisation différente et moins pur), de houille ou charbon de terre, de tourbe, de lignite, d'anthracite. Les charbons artificiels sont : le charbon de bois, le coke, le charbon de cornues, le noir animal. Comme charbon pur, on emploie le charbon de sucre, qui, venant d'un produit raffiné, ne contient pas de cendres et donne un charbon ne renfermant que quelques traces d'hydrogène, qu'on peut enlever en le chauffant dans un courant de chlore.

Le carbone est l'un des quatre éléments constitutifs de la matière organique, c'est-à-dire des substances animales ou végétales, avec l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Les hydrates de carbone, comme la cellulose, l'amidon, la fécule, le sucre, la dextrine, etc., sont composés des trois premiers ; les matières azotées, comme le gluten, la légumine, la caséine, la fibrine, la gélatine, les contiennent tous les quatre. On

remarquera que trois éléments : l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, sont volatils, et qu'un seul est fixe : le carbone. A la calcination, les premiers disparaissent, en produisant de la vapeur d'eau, de l'acide pyroligneux, de l'ammoniaque, et, selon que la calcination a lieu au contact de l'air ou en vase clos, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone ou des hydrocarbures volatils. Il reste toujours un résidu de charbon.

Les végétaux et les arbres qui puisent dans l'air l'acide carbonique, pour en assimiler le carbone et, dans le sol, l'acide humique, comme l'a prouvé de Saussure, qui s'assimilent l'azote de l'air ou des engrais, et en composent leurs produits hydrocarbonés ou azotés, peuvent donc servir à la préparation du charbon, comme on fait pour le charbon de bois.

On attribuait autrefois à la houille une origine volcanique ; d'immenses forêts se seraient développées, au temps de la formation du globe terrestre, dans un air chargé d'acide carbonique à l'excès, avec une température et une humidité favorables à la végétation, et en auraient assaini l'air, pour préparer la venue de l'homme sur la terre, comme Louis Figuier l'explique dans *la Terre avant le Déluge*. De temps en temps, des laves volcaniques les auraient englouties, et auraient produit tous ces gisements souterrains de charbon de terre, exploités en grand à notre époque. Des traces de feuilles de fougère, de tiges et de fruits en indiquent suffisamment l'origine végétale. Ce qui semblait l'établir, c'est que le bois chauffé au rouge, en vase clos et sous pression, a pu la reproduire.

Mais *Troost*, dans son *Traité élémentaire de chimie*, semble indiquer qu'aujourd'hui on croit plutôt à une formation lente, analogue à celle de la tourbe.

La houille calcinée produit le coke, qui est un charbon à peu près pur. En la calcinant en vase clos, pour en retirer le gaz d'éclairage, on trouve de plus un charbon à aspect métallique, adhérent aux cornues, et très bon conducteur de l'électricité : le charbon de cornues.

200. Sa production en électricité. — Le charbon est si commun que nous ne sentons nullement l'utilité de le produire par l'électricité. On ne l'obtiendrait d'ailleurs que par des moyens détournés. Les substances organiques, comme le sucre, l'alcool, le pétrole, l'huile ordinaire, même sous une pression de 120 volts, *ne se décomposent* pas et ne laissent passer aucun courant. Pourtant le *Formulaire de l'électricien d'Hospitalier* signalait les petits becs Carto, comme formés d'un fil de platine très mince, sur lequel on avait déposé du charbon par l'électrolyse d'un hydrocarbure lourd. Mais les ressources de l'électricité sont telles qu'on peut l'obtenir par dissociation de l'acétylène, en y faisant

détoner par l'électricité une petite cartouche de fulminate de mercure, ou par décomposition de l'éthylène ou du méthane, au moyen du chlore. Or ces carbures sont obtenus en faisant réagir sur l'eau les divers carbures métalliques obtenus au four électrique.

On l'obtiendrait également par réaction du silicium ou du bore sur les carbonates.

Mais, là où la question est intéressante, c'est dans la production du diamant. M. Despretz l'a essayée autrefois en vaporisant le carbone dans l'œuf électrique, au moyen d'une pile de Bunsen de 600 éléments. *Pelouze* et *Frémy*, qui rapportent cette expérience, disent qu'on n'a jamais obtenu que du graphite.

De nos jours, elle a été essayée par H. Moissan au four électrique. Voici quelles sont ses conclusions : après avoir étudié la dissolution du carbone dans tous les métaux, qui par refroidissement ne lui ont donné que du graphite, et des conditions dans lesquelles on le rencontre dans les terres du Cap, la manière dont il se présente, il concluait que le carbone passe directement de l'état solide à l'état gazeux, que le graphite est la forme sous laquelle il cristallise par sublimation et qu'il est nécessaire, par un refroidissement rapide, de le soumettre à une pression qui lui permette de cristalliser de l'état liquide à l'état solide. Il coula alors du fer saturé de carbone dans l'eau, dans le plomb fondu, dans un tube formé de limaille de fer. L'enveloppe se solidifia, le métal gonfla en se solidifiant à l'intérieur : le but était atteint. Il a fallu 80 petits diamants ainsi obtenus pour réaliser le poids de 0gr,0155, et cependant ils ont été essayés, au point de vue de leur densité, prise au moyen de l'iodure de méthylène ; tous rayaient le rubis, et leur dosage exact et contrôlé a été fait par leur combustion dans l'oxygène.

En substituant l'argent au fer, il a obtenu, au moyen de 30 culots d'argent, 0gr,006 des diamants noirs, essayés de même, après une dissolution méthodique de toutes les scories. Le rendement en acide carbonique était exact des deux côtés.

Plus récemment on a coulé de la fonte très chaude dans des creusets en acier, munis de couvercles fermant à vis et ajustés sur le tour, on ajoutait du charbon de sucre, et on vissait en serrant fortement. Après le refroidissement, on faisait dissoudre le tout dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, renouvelée chaque jour, et en décantant avec soin la dissolution du sulfate de fer produit : au bout d'un temps très long et avec des dépenses considérables, on trouvait, comme résidu, du charbon, contenant un peu de poudre de diamant.

Que les propriétaires de mines, les joailliers et les élégantes se rassurent ! Le diamant conservera longtemps encore son prix.

201. Actions secondaires. — Elles sont nulles à froid, où le charbon n'est attaqué par aucun corps chimique, sauf le fluor pour le charbon très divisé seulement ; le cyanure de potassium l'attaque également à l'anode. Au rouge, elles sont de trois catégories :

1° Les corps oxygénés envoient au pôle positif de l'oxygène. Une anode en charbon y brûle en projetant des étincelles brillantes, comme dans le borate ou le carbonate de soude, dans l'hydrate de potasse porté au rouge. Le charbon brûle en anneau à l'extrémité. Il en est de même dans les sulfures fondus : le charbon brûle dans le soufre. Le fluor l'attaque également.

2° Le charbon, en dehors du courant, réduit, dans des conditions prévues, les corps oxygénés. Exemple : le nitrate de potasse, l'oxyde de plomb, qu'il soit employé comme anode, comme cathode ou comme récipient.

3° Si l'acide isolé est lui-même réductible par le charbon, celui-ci au pôle positif concourra avec le courant à sa réduction. Exemple : l'acide sulfurique. Ainsi le sulfate de soude, fondu au cerise blanc à la lampe-forge, en amenant le courant par un crayon Carré, m'a donné une quantité considérable de sulfure de sodium ; mais le platine, dans lequel j'opérais, a été légèrement sulfuré, car, à chaud comme à froid, le sulfure se décompose toujours avant le sulfate.

Au point de vue théorique, il est curieux de voir que tout ce qui avait été oxydé par le chlore se réduit par le charbon à chaud.

Au point de vue pratique, les températures exceptionnelles auxquelles il faut atteindre, comme pour le pyrophosphate de soude, qui exige la température blanche, le carbonate de soude, le cerise blanc, rendent ces expériences presque irréalisables. Il faut isoler la potasse et la soude à des températures où l'argent fondrait et où le verre, la porcelaine, le fer et le platine seraient attaqués. Le soufre, l'arsenic, le phosphore, le silicium seraient dangereux pour les vases en métal, quel qu'il soit. Aussi, pour l'électrolyse de la cryolithe fondue, dans laquelle nous ferons dissoudre de la bauxite, en faisant la préparation de l'aluminium, devrons-nous nous servir d'un creuset en charbon, et, pour celle du chlorure de magnésium, d'un creuset en fer, avec circulation de gaz inerte et vase poreux. Il y aura un choix judicieux des récipients à chaque opération.

Au four électrique, les sulfates et phosphates sont réduits en sulfures et phosphures par le charbon, qui déplace le soufre et le phosphore dans les sulfures et phosphures alcalino-terreux et alcalins, par une action subséquente.

202. Caractères et dosage. — Le charbon se reconnaît à ce qu'il est complètement inattaquable à froid. A chaud, il brûle dans une capsule de platine au rouge, dans l'acide sulfurique, où il dégage des acides sul-

fureux et carbonique, dans les nitrates, l'oxyde de plomb et ses sels qu'il réduit. Son dosage se fait au moyen de l'oxyde de cuivre dans un tube à analyses organiques, ou simplement de l'oxygène ; l'acide carbonique produit est dosé au moyen de la potasse, de la soude ou de la baryte.

203. Emplois en électricité. — Ses emplois en électricité sont fréquents. Les becs à incandescence sont formés par un filament d'écorce de bambou, passé à la filière, carbonisé dans du poussier de charbon, calculé, selon le courant, pour former la résistance voulue, et ne laisser monter la température qu'à un degré précis, au-dessous duquel il n'éclairerait pas, au-dessus duquel il fondrait. Le produit des volts employés et des ampères qui passent donne les watts ; $3^{w},3$ correspondent à la lumière d'une bougie.

Pour les arcs électriques, on se sert de crayons de charbons de cornues agglomérés, qui se rapprochent au moment de l'allumage, et s'écartent à une distance normale pendant leur fonctionnement. Ces arcs, qui usent généralement près d'un cheval-vapeur, donnent une lumière conséquemment d'au moins 200 bougies.

La lampe Nernst est formée d'un fil de platine d'un dixième de millimètre, entouré d'un filament d'argile cuite au four. Le platine se vaporise et rend l'argile légèrement conductrice. Toutefois cette lampe ne s'illumine que quand l'argile a été déjà chauffée. Son rendement lumineux est supérieur au charbon, et il n'est pas nécessaire de l'enfermer comme ce dernier dans de petites poires en verre, où l'on a fait le vide au moyen de la pompe à mercure, en chassant les dernières traces d'air par une vapeur d'hydrocarbure, sur laquelle on refait un nouveau vide.

Le charbon conduit trois fois plus à chaud, qualité dont il faut également tenir compte dans la fabrication délicate des becs à incandescence, que l'on vend cependant si bon marché.

Quant aux petits becs pour piles, leur filament est constitué par un fil de chanvre carbonisé.

Mais nous avons surtout à examiner les services que le charbon peut rendre, pour former des électrodes inattaquables et économiques en électrolyse.

Le graphite a ordinairement 96 0/0 de pureté, mais l'action du courant, quoiqu'il soit bon conducteur, le dissocie aisément, et il est peu estimé.

Le charbon de cornues, quoique moins conducteur que les métaux, offre des qualités précieuses. C'est une substance dure, cassante, contournée en tous sens, difficile à tailler, et qui, dans les conditions d'économie et de rapidité d'exécution de notre époque, a été trop délaissée.

Aujourd'hui on le pile, on y mêle un agglutinant comme le goudron.

et on l'agglomère à chaud sous pression. On parvient ainsi à lui faire prendre par le moulage les formes les plus délicates.

J'ai reçu de ces charbons, qui dégageaient de l'acide carbonique au pôle positif, de l'hydrogène sulfuré au pôle négatif, et les plus faibles courants des piles (un peu plus d'un ampère par décimètre carré) réussissaient à les couper.

On m'en a fourni, qui avaient été recuits à 1.100° (charbon de bois aggloméré de la Société *Le Carbone* à Levallois-Perret), qui se sont coupés dans les mêmes conditions.

Finalement la même Société m'a fourni des charbons agglomérés, puis passés au four électrique à 2.500°. Ces charbons n'ont pas de pores, et se sont déchargés de leur soufre, qu'ils ont abandonné au four électrique. Leur densité = 1,689. La densité des crayons Carré = 1,62 ; du charbon de cornues = 1,91 ; du coke = 1,66. Or tous ont des pores, et le coke en a 50 0/0. Ce sont donc plutôt des hydrocarbures.

Nous allons voir ce que chacun de ces charbons nous a donné.

Les essais ont été faits dans un bocal d'un litre contenant une dissolution d'azotate de soude, dont l'acide azotique au pôle positif est spécialement mauvais pour les charbons. Après chaque opération, je filtrais le bain pour enlever le charbon, s'il s'était désagrégé, les charbons étaient brossés et lavés, pour juger la moindre trace de désagrégation.

1° Charbons agglomérés recuits a 2.500°. — Deux de ces charbons, plongés de 80 centimètres carrés de surface antérieure, ne se sont pas désagrégés à 120 volts et 28 ampères fournis par des accumulateurs. A 20 volts par dynamo, ils se sont désagrégés à partir de 6 ampères. La limite de résistance par dynamo est donc de $\frac{6}{0,8} = 7^a,5$ par décimètre carré.

2° Charbons dits de cornues. — Deux charbons de piles de Bunsen, plongés de 22 centimètres carrés de surface antérieure, ont résisté à un courant de 120 volts et 21 ampères fournis par des accumulateurs. A 20 volts par dynamo, ils se sont désagrégés à partir de 5 ampères. La limite de résistance par dynamo est donc de $\frac{5}{0,22} = 22^a,7$ par décimètre carré. Ils dataient de 1892.

Mais beaucoup de charbons, dits de cornues, aujourd'hui n'en sont plus. Un électricien m'a recherché d'anciens charbons de cornues véritables ; je les ai soumis à la même expérience.

3° Anciens charbons de cornues véritables. — Plongés de 70 décimètres carrés, ils ont résisté à un courant de 120 volts et 23 ampères fournis par des accumulateurs, puis à un courant de 90 volts et

30 ampères par dynamo. La limite de résistance par dynamo est donc supérieure à $\frac{30}{0,7} = 42^a,8$ par décimètre carré.

J'ai donc fait débiter des charbons de cornues, achetés à l'usine à gaz de la Villette. Mais ces charbons, au lieu d'un grain serré et compact comme autrefois, offraient à la vue des pores très accentués. Leur qualité fut beaucoup moindre.

4° Nouveaux charbons de cornues véritables. — Plongés de 4 décimètres carrés dans un bain à 10 0/0 de chlorure de potassium, et soumis à un courant de 100 volts et 30 ampères pendant une heure, ils ont perdu 765 milligrammes de charbon en poudre; 30 ampères en ont encore détaché une petite quantité : avec 16 ampères, la fabrication du chlorate en eût été à peu près indemne. La limite de résistance par dynamo ne serait donc que de $\frac{16}{4} = 4$ ampères par décimètre carré.

De ces essais, il ressort que l'on n'a pas à s'occuper des volts, puisque les charbons, qui résistaient à 120 volts, se désagrégeaient ensuite pour 20, que la résistance de chaque catégorie de charbon n'a lieu que jusqu'à une densité de courant en ampères déterminée.

Ainsi *le charbon aggloméré* s'est détruit pour 1 ampère par décimètre carré.

Le charbon aggloméré recuit à 2.500° pour $7^a,5$.

Des charbons dits de cornues tels quels pour $22^a,7$.

Les anciens charbons de cornues véritables ont résisté même à $42^a,8$.

Les nouveaux charbons de cornues véritables n'ont résisté qu'à 4 ampères.

L'acide azotique et l'oxygène les ayant particulièrement désorganisés dans mes diverses expériences, je l'ai pris de préférence pour poser une limite. Quant au dernier essai, le courant étant très inférieur à la quantité d'ampères voulus, pour transformer le chlorure de potassium intégralement en chlorate, nous ne pouvons le considérer comme essayé sur un acide similaire. Observation faite en outre que ces charbons, au pôle négatif, réussissent mieux qu'au pôle positif, et pourront supporter un courant plus élevé.

Un fait bien intéressant également, c'est que, par accumulateurs, *le charbon aggloméré recuit à* 2.500° avait complètement résisté à $\frac{28}{0,8} = 35$ ampères, et *le charbon dit de cornues* à $\frac{21}{0,22} = 95^a,4$. La cause de cette anomalie tient à ce que la dynamo fournit une électricité d'induction, dont le caractère est de donner un courant très élevé et instantané au contact des conducteurs, et qui tombe à zéro au contact des isolants, de manière que l'ampèremètre, qui reste fixe avec les accu-

mulateurs, oscille continuellement, et n'indique qu'une moyenne avec les dynamos. Le courant, qui désagrégeait *les charbons agglomérés recuits à* 2.500° à 7ᵃ.5, était donc supérieur à 35 ampères, bien que ne donnant qu'une moyenne de 7,5, et celui qui désagrégeait *les charbons dits de cornues* à 22ᵃ,7 était supérieur à 95.4, bien qu'il ne donnât qu'une moyenne de 22,7.

Mais la résistance aux accumulateurs est aussi limitée, et, dans les essais faits sur des charbons identiques, même taillés dans ceux-ci, avec une faible étendue de superficie, les accumulateurs les ont parfaitement mis en lambeaux.

Chaque nature de charbon a donc sa résistance propre au décimètre carré, jusqu'à une certaine densité de courant. Le plus résistant est le charbon de cornues ancien, compact, provenant de charbons de qualité supérieure à celle aujourd'hui en usage, et auquel il serait bien important de revenir pour avoir de bonnes électrodes. L'aggloméré est coquet, se moule admirablement et ne résiste pas. Recuit à 2.500°, il n'acquiert qu'une qualité peu importante, mais utilisable d'après les calculs. Du reste, il donne du charbon, mais pas de goudron dans les bains, qu'on peut du moins purifier par filtration. Mais les nouveaux charbons de cornues manquent de qualité.

H. Moissan, pour les charbons qui servent au *four électrique*, exigeait des charbons très purs, et rejetait tous ceux qui contenaient des impuretés, comme l'acide borique, pouvant souiller ses produits. Or, il est un agglomérant difficile à éviter dans tous ces charbons, ce sont les silicates fusibles, qui constituent le *mâchefer* quand ils sont réunis en grande quantité.

Hospitalier, dans les *Principales applications de l'électricité*, ouvrage paru en 1884, signalait une préparation très soignée de la maison Carré pour les crayons électriques, au moyen de charbon très pur, aggloméré sous une pression de 100 kilogrammes par centimètre carré et additionné de sirop de sucre, qu'on faisait ensuite recuire, puis on les plongeait à nouveau dans le sirop de sucre, on les faisait recuire, et on opérait ainsi jusqu'à fermeture des pores.

Cette fabrication, lente et coûteuse quand il ne s'agit que de lumière électrique aujourd'hui universellement répandue, offrirait, pour les opérations délicates de l'électrolyse et pour les opérations soignées des fours électriques, un avantage inappréciable, en débarrassant nos bains du goudron, en résistant mieux à ceux qui attaquent les diverses impuretés du charbon, et en éliminant totalement des produits purs, réalisés au four électrique, les substances susceptibles d'en altérer la pureté.

OXYDE DE CARBONE

204. — L'oxyde de carbone est un gaz qui se forme lorsque le charbon brûle avec insuffisance d'air, ou, ce qui revient au même, lorsque l'acide carbonique rencontre le charbon au rouge :

$$CO^2 + C = 2CO.$$

Ce gaz, dont il suffit de quelques centièmes pour une asphyxie rapide, et de beaucoup moins pour l'atrophie progressive des globules du sang, se produit abondamment dans les appareils de chauffage modernes, à colonne de coke montante ou d'anthracite, qui ne se rechargent que toutes les douze ou vingt-quatre heures, et produit dans nos grandes villes, où le tirage dans les cheminées, dans lesquelles il se trouve presque instantanément refroidi, est presque nul et n'est pas surveillé, un grand nombre de victimes tous les ans, dont beaucoup ignorent la cause des vertiges et des malaises qu'elles ressentent, car l'oxyde de carbone n'a pas d'odeur par lui-même; ces combustibles brûlent sans fumée, et ne dégagent, pour déceler la présence des produits de la combustion, qu'un peu d'acide sulfureux, provenant du grillage des pyrites contenues dans certaines qualités de charbon.

Si le tuyau est simplement horizontal, le tirage des gaz, presque instantanément refroidis dans une cheminée vingt-cinq fois plus large comme section, n'est guère que la différence de densité que leur donne la chaleur, pour la hauteur occupée par la partie utile de ces appareils : quelques décimètres de tirage tout au plus, incapables de résister au vent le plus léger, qui règne sur des toits où on ne va jamais, et qu'on ignore totalement, par l'habitude de se promener entre des maisons de cinq étages.

De plus, 12 grammes de carbone, en se combinant à 16 grammes d'oxygène, ne développent que 26c,1, tandis que les 28 grammes d'oxyde de carbone, en se brûlant à leur tour, en eussent fourni 68c,2. Sur les 94c,3 que le charbon eût données avec un bon tirage pour se changer en acide carbonique, 72 0/0 de chaleur sont donc perdus dans ces appareils, avec la simple espérance de finir ses jours plus tôt.

En chimie, nous obtenons l'oxyde de carbone chaque fois que le charbon réduit un oxyde difficilement réductible, comme l'oxyde de zinc :

$$ZnO + C = Zn + CO,$$

et l'acide carbonique chaque fois que nous réduisons un oxyde facilement réductible, comme

$$2CuO + C = 2Cu + CO^2.$$

Nous obtenons les deux dans la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon, plus ou moins selon la température : plutôt le rouge vif pour l'oxyde de carbone.

En chauffant un mélange de chaux et de charbon au four électrique, pour réduire la chaux et former le carbure de calcium, il se dégage de l'oxyde de carbone, qui brûle avec une flamme bleue. Il en est de même pour tous les oxydes difficilement réductibles, ou lorsque le charbon y est appelé à décomposer un carbonate. La réduction de l'acide phosphorique donne aussi de l'oxyde de carbone, tandis que celle de l'acide arsénieux donne de l'acide carbonique.

On dose l'oxyde de carbone mêlé d'acide carbonique, en enlevant l'acide carbonique par la potasse, puis l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux en dissolution ammoniacale ou chlorhydrique.

L'oxyde de carbone rend des services en métallurgie. Nous en verrons une application notamment dans la métallurgie du nickel : *nickel-carbonyle*.

ACIDE CARBONIQUE :

$$\frac{CO^2}{2} = 22.$$

1 ampère-heure = 0^{gr},82236 ou 416 centimètres cubes.

205. Équivalent. — Il n'y a guère que l'acide carbonique, dans les divers composés du carbone, dont je puisse chercher l'équivalent électrochimique. Encore cette recherche présente-t-elle, comme on le verra à la *Préparation de l'Acide carbonique*, des difficultés particulières. Toutefois, l'hydrogène étant pris comme unité en électrochimie, c'est bien 22 grammes que l'on sépare de cet acide, et non 44. Il est donc bivalent, et n'est que la moitié du poids atomique moderne. Conséquemment, c'est encore l'ancien équivalent qui retombe en électrolyse avec l'équivalent électrochimique. Donc :

$$\frac{C}{2} = 6; \qquad \frac{CO^2}{2} = 22.$$

206. État naturel. — Calculez ce qu'il y a d'hommes qui vivent sur la surface du globe, qui brûlent par la respiration l'équivalent de 300 grammes de carbone par jour et le transforment en 1.100 grammes d'acide carbonique, ce qu'il y a d'animaux qui y vivent et y respirent, les foyers d'éclairage et de chauffage dans les maisons et les usines, qui projettent dans l'air de l'acide carbonique, les incendies des bâtiments, des forêts et des mines, les volcans, les eaux minérales et les fissures du

sol qui émettent ce gaz à jet continu, et pourtant la proportion qui en existe dans l'air ne varie guère que de 0,0004 à 0,0006.

C'est que l'eau, qui forme les trois quarts du globe, en dissout pour former des bicarbonates, qui se décomposent avec la même facilité qu'ils se forment, et fait l'office de régulateur, et que la végétation, par ses parties vertes, sous l'influence des rayons solaires, l'absorbe, s'en assimile le carbone et régénère l'oxygène. Les vents, qui soufflent de la partie chaude à la partie froide de la terre, dans le jour ramènent l'oxygène, et, quand les endroits qui se sont échauffés dans le jour se refroidissent, la nuit un vent inverse se produit et emmène l'acide carbonique. L'été, l'air qui s'est purifié dans l'hémisphère nord, et qui s'y est également échauffé, souffle dans l'hémisphère sud et lui ramène l'oxygène, et l'hiver celui-ci nous en pourvoira à son tour, quand nos champs et nos arbres sont dégarnis, et que nous brûlons abondamment le charbon pour réchauffer nos membres engourdis par la température hivernale.

Ainsi, dans le grand mouvement perpétuel de la nature, les jours et les nuits, les saisons concourent à entretenir cette harmonie nécessaire à notre existence, et tout se renouvelle et s'équilibre dans une éternelle jeunesse, où nous sommes les seuls qui passons.

Mais, dans les temps de formation du globe, il y eut assez d'acide carbonique pour saturer cette masse de calcaire qui forme des couches si abondantes, après avoir saturé par voie ignée celle qui forme les marbres de nos montagnes ; pour produire également des carbonates de baryte, de strontiane, de magnésie, de manganèse, de fer, de zinc et de cuivre. Il n'est jusqu'à la soude qui ne se trouve carbonatée dans les eaux gazeuses de Vichy, d'Apollinaris, etc.

C'était l'époque de cette végétation luxuriante, où le globe, qui commençait de se refroidir, emmagasinait ses réserves importantes de houille, comme des accumulateurs de la chaleur primitive pour nous réchauffer, à notre époque de refroidissement, et satisfaire à tous nos besoins industriels.

207. Préparation ou cas de production par l'électricité. — Bien que les cas de production de l'acide carbonique soient fréquents en électricité, sa préparation présente des difficultés à peu près insurmontables.

1° Par les carbonates alcalins a froid. — Une dissolution de carbonate de soude donne de l'oxygène au pôle positif, de l'hydrogène au pôle négatif. Tout l'acide carbonique est retenu pour faire un bicarbonate, et se recombine avec la soude du pôle négatif.

Une dissolution de bicarbonate donne de l'oxygène au pôle positif, l'eau se sature d'acide carbonique, qu'elle perd ensuite d'une manière tumultueuse. Au pôle négatif, elle donne de l'hydrogène et du carbonate

de soude, et, s'il n'y a pas de vase poreux, une grande partie de l'acide carbonique est repris pour reformer le bicarbonate.

Rien ne serait plus facile que d'employer un vase poreux, comme celui qui nous a servi pour le chlore (*fig.* 8), mais un *second problème* subsiste : comment se débarrasser de l'oxygène?

J'ai alors recouru à l'acide sulfureux, versé dans mon voltamètre de 300 centimètres cubes. Mais c'est celui du commerce; les fils n'ont qu'un dixième de millimètre et, comme il ne faut pas dépasser 1 ampère et demi par décimètre carré, il y aura de l'oxygène qui se dégagera. L'introduction de cet acide a amené l'acide carbonique à la limite de sa solubilité dans l'eau. Il y a au pôle positif 26^{cc},5, que l'agitation avec de la soude réduit à 4 centimètres cubes d'oxygène : une allumette présentant quelques points en ignition s'y rallume. Il y a au pôle négatif 23 centimètres cubes que l'agitation avec de la soude amène à 12^{cc},5 d'hydrogène, qui brûle avec une flamme bleue. La moitié de 12^{cc},5 devrait être de 6^{cc},25, dont 2^{cc},25 ont été ainsi absorbés sur 6^{cc},25 d'oxygène théoriquement dégagé. L'acide carbonique, qui inondait les deux gaz, provenait du dégagement que le départ des gaz produit dans une eau gazeuse saturée.

J'ai alors ajouté du sulfate de protoxyde de fer pour avoir un second absorbant de l'oxygène. Quand le sulfite de fer produit par double décomposition se fut dissous, je refis passer un courant, et je trouvai au pôle positif 0^{cc},75 d'oxygène et 20^{cc},25 d'acide carbonique et au pôle négatif 5 centimètres cubes d'hydrogène et 10^{cc},5 d'acide carbonique. L'équivalent de l'oxygène, par rapport à 5 centimètres cubes d'hydrogène, est 2^{cc},5. Une nouvelle quantité d'oxygène avait disparu, puisque je n'avais plus que $\frac{0,75}{2,5} = 0,30$ de l'équivalent théorique, au lieu de $\frac{4}{6,25} = 0,64$, obtenu la première fois.

Voilà les difficultés qu'il faut vaincre pour avoir de l'acide carbonique exempt d'oxygène, et, quand même par l'acide sulfureux seul et une surface d'électrode plus large, j'aurais absorbé tout l'oxygène, ce serait plus onéreux encore que de dégager l'acide carbonique par l'attaque d'un carbonate au moyen d'un acide !

2° Par les acides organiques brûlés au pôle positif. — Sur anode de platine, ces acides se brûlent plus ou moins au pôle positif. Généralement ils conduisent peu et donnent une proportion variable d'acide carbonique dans l'oxygène. Ces essais ont été faits avec ma pile. L'acide carbonique a été dosé en transportant l'éprouvette graduée sur une lessive de soude, jusqu'à ce que le volume reste stationnaire. L'équivalent de l'acide carbonique en volume est 2 et contient 2 volumes d'oxygène. Il suffit donc de prendre la proportion d'acide carbonique pour avoir celle de l'oxygène combiné et partant du carbone brûlé dans l'acide.

L'acide tartrique conduit peu ; neutralisé par la soude, il laisse passer un courant 3,75 fois plus fort. L'éprouvette positive contient 25cc,5 ; la soude la ramène à 23 ; une allumette présentant quelques points en ignition s'y rallume : c'est de l'oxygène. La proportion d'acide carbonique produit est d'environ 10 0/0.

L'acide citrique conduit peu ; neutralisé par le carbonate de soude et de magnésie à chaud, il donne un courant 4,5 fois plus fort. Sur 25 centimètres cubes, recueillis au pôle positif, la soude en absorbe 8 centimètres cubes : le reste vérifié est de l'oxygène. La proportion d'acide carbonique produit est de 32 0/0.

L'acide oxalique conduit bien ; neutralisé par la soude, il donne un courant 2,5 fois moindre. En cela, il se rapproche des acides minéraux, car l'acide sulfurique donne un résultat analogue ; 25 centimètres cubes recueillis au pôle positif sont ramenés par la soude à 23cc,5 ; le reste est de l'oxygène. La proportion d'acide carbonique produit est de 6 0/0.

L'acide acétique conduit peu, mais conduit bien à l'état d'acétate de soude. Sur 26 centimètres cubes recueillis au pôle positif, la soude en a absorbé 9cc,5, et le résidu a été de 16cc,5 de gaz inflammable, qui a brûlé au contact d'une allumette enflammée, et qui est de l'oxyde de carbone mêlé d'un carbure d'hydrogène. Il y avait donc 36,5 0/0 d'acide carbonique et 63,5 d'oxyde de carbone et de carbure d'hydrogène gazeux.

Le tannate d'ammoniaque, contenant une proportion exagérée d'ammoniaque, ne m'a donné que 4cc,5 au pôle positif contre 26cc,5 d'hydrogène au pôle négatif. Je continuai à recueillir jusqu'à 9cc,5 au pôle positif, mais la soude ne les a ramenés qu'à 8 centimètres cubes. Il est évident qu'une partie de l'acide carbonique avait disparu dans l'excès d'ammoniaque. Les 8 centimètres cubes restants étaient formés également d'oxyde de carbone ou d'un gaz hydrocarburé inflammable. Il a dû se former aussi de l'acide tannoxylique, qui a rougi la soude au lieu de la brunir.

Si donc nous trouvons des formules de nickelage, de cuivrage ou d'étamage dans lesquels figurent l'acide tartrique, le tanin, l'acétate de soude, et que nous employions une anode insoluble, nous sommes fixés sur ce qu'ils y pourront durer. Il en est de même des oxalates, les plus lents à se transformer en acide carbonique, quelquefois conseillés dans les analyses. En général, les acides organiques ont le défaut de conduire peu, de se brûler, sauf le cas d'anode soluble, et, quand on veut les faire disparaître par combustion, par leur grande résistance et la faible proportion où ils se brûlent, d'exiger un temps considérable.

En tous cas, aucun d'eux ne peut nous fournir une préparation d'acide carbonique pur.

3° Par l'électrolyse a chaud des corps oxygénés avec anode de charbon. — A froid, nous avons, je crois, épuisé le sujet. Il n'en est pas

de même à chaud, où toutes les réductions qui se font sans lutte d'affinité trop grande, dans les corps oxygénés, donnent de l'acide carbonique sur l'anode de charbon. Exemples : le borate de soude, l'oxyde de plomb. Seulement il faut adopter le tube en V ou la cornue tubulée avec tube descendant au sein du corps en fusion, c'est-à-dire dépenser du courant, réclamer des fabrications spéciales, user des électrodes en charbon, toutes choses bien inutiles pour un produit aussi commun que l'acide carbonique. Autant le laisser dégager avec les produits de la combustion du fourneau, ou remplacer le charbon, quand on le peut, par une anode inattaquable.

Conclusion. — Si l'on électrolyse une dissolution d'un carbonate alcalin à froid, il se dégage de l'oxygène et de l'hydrogène, il se forme à l'anode un bicarbonate, et on isole l'alcali à la cathode. Sans vase poreux, les deux se mêlent, et le carbonate n'est pas altéré.

Si l'on part d'un bicarbonate, ou, ce qui revient au même, si l'on introduit un vase poreux de manière à transformer le carbonate en bicarbonate au pôle positif, l'eau se sature d'acide carbonique, puis le dégage d'une manière diffuse. Il faut alors adopter un vase poreux, analogue à celui de la figure 8 (§ 49), pour le recueillir, mais dans les seuls cas où la présence de l'oxygène n'a pas d'inconvénients. Au pôle négatif, le bicarbonate devient carbonate, puis le carbonate se change en alcali, et on a de plus l'hydrogène.

Si l'on veut l'acide carbonique exempt d'oxygène, ou bien il faut arrêter l'oxygène sur de la tournure de cuivre portée au rouge, ou bien opérer avec des sels en fusion ignée et anode de charbon. Il faut un choix judicieux de ces sels et des récipients, des constructions spéciales, et nous en avons montré l'inconvénient.

Il y a donc plus d'utilité à le préparer par la chimie ordinaire : un acide et un carbonate, ou le carbonate de chaux à la chaleur rouge, etc.

208. Actions secondaires. — Nous avons indiqué sa réduction en carbone par le bore ou le silicium. Il en est de même par le potassium ou le magnésium, etc.

Quand on électrolyse un sel dans le but d'en séparer l'acide et la base, celle-ci, si c'est une base soluble, comme la potasse ou la soude, s'empare de l'acide carbonique de l'air, principalement dans les laboratoires où existent des appareils de chauffage, et, en vertu de la moindre affinité de l'acide carbonique, c'est lui qui est envoyé en grande partie au pôle positif, occasionnant des pertes dans le rendement de l'acide produit. On a vu, dans la fabrication des azotites (§ 149), qu'il peut même partiellement s'opposer à leur formation.

Dans les cas où l'acide carbonique a plus d'affinité, comme pour les

bains formés par des cyanures, l'acide carbonique de l'air déplace l'acide cyanhydrique, et peu à peu transforme les cyanures alcalins en carbonates, en rendant les cyanures métalliques insolubles. Ces bains sont alors détériorés.

On remédie à ces divers inconvénients en les mettant à l'abri du contact de l'air, c'est-à-dire en les couvrant.

209. Caractères et dosage. — L'acide carbonique se reconnaît à ce qu'il est incolore, inodore, trouble l'eau de chaux, et est absorbable par la potasse et la soude.

L'analyse des eaux gazeuses se fait en portant ces eaux à l'ébullition, pour chasser les gaz dissous; on les recueille sur le mercure, et, après s'être assuré, par une petite boulette imprégnée d'acétate de plomb neutre, qu'ils ne contiennent pas d'acide sulfhydrique, on absorbe ce gaz par la potasse ou la soude. On opère de même dans un mélange gazeux tout formé.

Les carbonates, quant à eux, réduits en poudre impalpable, sont mis dans un petit matras, avec un tube contenant de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; le bouchon est traversé par un tube rempli de chlorure de calcium desséché. On fait la tare, puis on incline pour verser l'acide sur le carbonate, on agite et on attend jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. La perte de poids indique le poids de l'acide carbonique dégagé.

210. Production des carbonates. — Nous avons, dans les études précédentes, obtenu des alcalis caustiques et des bases alcalino-terreuses. Toutes sont susceptibles de se carbonater à l'air. On en active la carbonatation en les plaçant dans un endroit où l'on dirige les produits de la combustion du charbon. Les autres carbonates s'obtiennent par double décomposition.

On peut cependant obtenir des carbonates par électrolyse directe d'un carbonate ou mieux d'un bicarbonate alcalin sur les poudres des métaux qui ne font pas de peroxydes, ou en remplaçant le carbonate alcalin par un sel à acide organique, qui se brûle par le peroxyde et se change en acide carbonique. Le métal en poudre peut lui-même être obtenu par un fort courant dirigé dans l'un de ses sels, en n'employant qu'un fil métallique comme cathode. Nous en verrons quelques exemples dans l'étude des métaux. Mais, en général, ces résultats manquent d'utilité pratique, et dérivent de la simple fantaisie.

211. Emploi. — L'acide carbonique sert à faire les eaux de Seltz, les eaux gazeuses, comme boissons rafraîchissantes et digestives. L'industrie le fournit aujourd'hui comprimé ou liquéfié, tant pour la production

instantanée de ces boissons que pour refouler de la cave la bière, qu'il conserve mousseuse et à l'abri du contact de l'air, au rez-de-chaussée des brasseries modernes, en dispensant de plus le garçon de descendre à la cave, tout en fournissant une consommation fraîche toute l'année. L'acide anhydre liquéfié permet d'obtenir facilement de grands froids. La neige d'acide carbonique qu'il produit à l'air, mêlée de chlorure de méthyle, peut descendre à — 85° à l'air, et à — 125° dans le vide.

FOUR ÉLECTRIQUE

212. Description du four électrique. — L'arc électrique fournit la plus haute température connue. On peut l'utiliser pour l'électrolyse à chaud, comme on le verra à la préparation de l'aluminium. Mais le four électrique, tel qu'il est décrit par H. Moissan, n'est autre que l'arc qui jaillit dans un bloc de chaux, qui conduit très mal la chaleur et réfléchit admirablement ses rayons, de manière à obtenir le maximum de température, en évitant toute action électrolytique et celle de la vapeur de carbone. Ajoutons que la craie bien sèche, se transformant rapidement en chaux, peut remplacer cette dernière.

Les dimensions varient selon la force à employer. Pour 15 chevaux, la longueur du four doit être de 30 centimètres, la largeur de 20 centimètres, et la hauteur de 15 centimètres, la hauteur du couvercle de 11 centimètres.

Deux électrodes mobiles en charbon, pour la force ci-dessus, de 40 centimètres de longueur et de 27 millimètres de diamètre, glissent dans deux rainures et se rejoignent à la partie centrale. Là peut être une cavité pour y placer un creuset en charbon, isolé par de la magnésie, ou une ouverture qui permette de chauffer un tube en charbon, que l'on peut brasquer de magnésie pour isoler au besoin les produits des vapeurs de carbone (*fig.* 20).

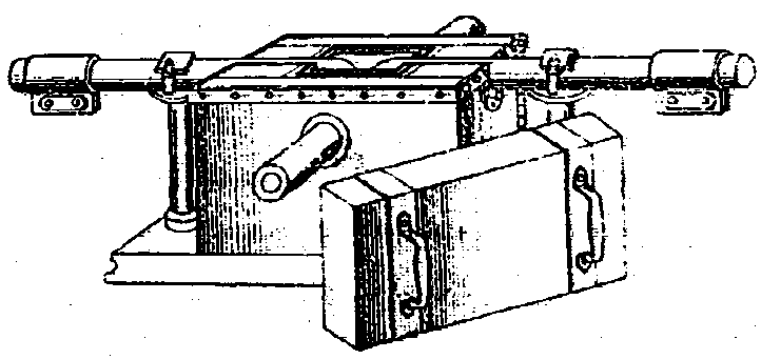


FIGURE 20.

J'ajoute que rien n'est plus variable que ces dimensions et la construction de ces fours, selon le but à atteindre. J'ai pu faire des expériences courantes, comme la réduction de la *cassitérite* (bioxyde d'étain) par le charbon, au moyen d'un four de 6 centimètres, en chaux, que je conserve sous une cloche sur le mercure, avec des électrodes de 5 millimètres de diamètre.

213. Importants travaux réalisés par le four électrique. — Il faut lire, dans *Le four électrique* de H. Moissan, comment il a pu fondre et volatiliser en quelques instants les corps les plus réfractaires, ses études sur la préparation du chrome, du manganèse, du molybdène, du tangstène, etc. Puis l'importante étude sur les carbures métalliques : ceux de lithium, de baryum, de strontium, de calcium, qui donnent dans l'eau du gaz acétylène pur ; ceux de cérium et de lanthane, donnant dans l'eau de l'acétylène, de l'éthylène et du méthane ; ceux d'yttrium et de thorium, donnant en plus de l'hydrogène ; celui d'aluminium, ne donnant que du méthane. Celui d'uranium a fourni en outre des carbures d'hydrogène liquides et solides, qui retenaient les deux tiers du carbone.

N'y a-t-il pas là une indication qui explique les dégagements du méthane par les fissures du sol dans un certain nombre de localités, et la formation des pétroles? Il y a, dans la Limagne, de l'asphalte dans les fissures d'un calcaire, en relation avec les éruptions volcaniques de ce pays.

D'ailleurs l'acétylène et l'hydrogène au rouge se combinent pour former du méthane, de même que ces mélanges au rouge peuvent tendre à former des carbures saturés, comme sont les pétroles.

Ajoutons, pour compléter la liste des carbures métalliques, que Berthelot, par réaction de l'acétylène sur le potassium et le sodium, a pu en constituer les carbures, qui n'avaient pu se faire au four électrique.

Mais ce ne sont pas là les seuls travaux accomplis au four électrique. Nous aurons occasion d'y revenir très souvent dans le corps de cet ouvrage.

CARBURES D'HYDROGÈNE GAZEUX

214. Acétylène. — L'étude précédente du four électrique était nécessaire pour bien comprendre ce qui va suivre. Si nous chauffons, au four électrique, un mélange de chaux et de charbon, dans les proportions suivantes :

$$CaO + 3C = C^2Ca + CO,$$

nous obtenons le carbure de calcium : C^2Ca. Ce carbure, décomposé par l'eau, nous donne l'acétylène :

$$\text{(Formule atomique)}\quad C^2Ca + 2H^2O = C^2H^2 + Ca(OH)^2,$$
$$\text{(Anciens équivalents)}\quad CaC^2 + 2HO = C^2H + CaO,HO\,;$$

H ayant dans les anciennes formules une valeur égale à Ca, C et O, et moitié dans les nouvelles, doit y figurer sous la forme H^2.

L'acétylène, contenant une grande proportion de carbone, brûle avec une flamme fumeuse ou fuligineuse, si l'on préfère, dans les becs ordinaires. Mais, si l'on adopte les petits tubes, qui lancent deux jets l'un contre l'autre, de manière à exercer un certain fouettement dans l'air, le gaz s'écarte en éventail et brûle avec une lumière très éclairante. Toute construction qui permettra une légère rentrée d'air, pour élever la température de la flamme, en y maintenant un peu de carbone porté à l'incandescence, dans des becs de petite ouverture, donnera un éclat incomparable.

L'acétylène, sorti des fours électriques, a pris ainsi une place honorable dans les merveilles produites par le grand siècle des lumières.

215. Éthylène. — Ce gaz, appelé autrefois bicarbure d'hydrogène, gaz oléfiant, par suite de la réaction qu'exerce sur lui le chlore à froid pour produire l'*huile des Hollandais*, existe en petite quantité dans le gaz d'éclairage. Il brûle avec une flamme blanche et produit la partie lumineuse du gaz.

Sa formule atomique est :

$$C^2H^4 \quad \text{ou} \quad 2\,(CH^2),$$

et en équivalents :

$$C^4H^4 \quad \text{ou} \quad C^2H^2.$$

Il ne contient déjà plus que moitié carbone de celui contenu dans l'acétylène. D'après *Troost*, le gaz d'éclairage renferme : éthylène, 4,4 0/0; benzine, 1,3; méthane, 39,9; hydrogène, 49,1; oxyde de carbone, 6,6; acide carbonique, 1,7. Le méthane n'étant presque plus éclairant et l'hydrogène et l'oxyde de carbone ne l'étant pas du tout, la flamme du gaz ne contient que quelques parties blanches, entourées de lumière d'un bleu pâle, qui eussent nécessité pour lutter contre les autres systèmes d'éclairage l'emploi d'un carburateur, en le chargeant par exemple de vapeurs de benzine. On y a paré au moyen du bec Auer, en faisant arriver un courant d'air qui élève la température de la flamme à la façon des becs de Bunsen, et en y disposant un manchon en amiante, imprégné de terres rares et réfractaires, ainsi portées à l'incandescence.

Berthelot l'a produit par l'action de l'hydrogène au rouge sur l'acétylène. On l'obtient *ainsi*, mais impur, en enlevant à l'acétylène, par l'hydrogène, la moitié de son carbone.

216. Méthane ou formène. — Ce gaz, appelé autrefois protocarbure d'hydrogène, gaz des marais, contient une proportion encore moindre de carbone, ou, si l'on veut, plus grande d'hydrogène. On dit que le car-

bone y est saturé, c'est-à-dire que rien ne peut plus lui être combiné par addition.

La formule atomique est :

$$CH^4;$$

et en équivalents :

$$C^2H^4.$$

C'est un produit de la décomposition des matières organiques. Il se dégage des marais. Il en sort spontanément, à travers les fissures du sol, dans l'Isère, à Bologne et à Florence, dans l'Asie Mineure, sur les bords de la mer Caspienne, en Perse, en Chine, à Java et en Amérique. Tantôt il y brûle depuis des siècles, tantôt on l'utilise comme combustible. C'est lui qui forme le *grisou* dans les mines de charbon.

Il existe, en quantité assez considérable, dans le gaz d'éclairage, qui, bien que constitué d'éléments divers, a une densité qui se rapproche de la sienne et lui est même inférieure. Poids d'un litre de méthane, $0^{gr},732$; poids d'un litre de gaz d'éclairage, calculé d'après la composition ci-dessus, environ $0^{gr},517$. Le poids d'un litre d'air étant $1^{gr},293$, 1 mètre cube de gaz d'éclairage a, dans l'air, une force ascensionnelle à 0° et 760 millimètres de pression barométrique, de $1^{kg},293 - 0^{kg},517 = 0^{kg},776$. Aussi l'emploie-t-on à gonfler les ballons.

Nous avons vu plus haut que H. Moissan l'avait obtenu par du carbure d'aluminium ; mélangé d'acétylène, d'éthylène, avec ceux de cérium et de lanthane, et contenant en plus de l'hydrogène avec ceux d'yttrium et de thorium. Il les isolait, en absorbant l'acétylène par le chlorure cuivreux ammoniacal, l'éthylène par le brome, et finalement pouvait même séparer le méthane de l'hydrogène par l'alcool absolu bien privé d'air.

De manière que l'électricité peut nous donner ces gaz séparés, soit l'acétylène seul (**214**), soit l'éthylène en le chauffant avec l'hydrogène (**215**), soit le méthane par le carbure d'aluminium, ou même par ceux de cérium ou de lanthane, en absorbant les deux autres gaz. Elle peut aussi nous les donner mélangés, en reproduisant un mélange analogue au gaz d'éclairage.

Mais il y a mieux à faire qu'à traiter péniblement l'aluminium pour en extraire le carbure, ou des terres rares pour un mélange analogue au gaz ; il suffit de mêler à l'hydrogène provenant de l'électrolyse un cinquième d'acétylène, pour en faire un gaz parfait, soit pour l'éclairage, soit pour les becs de Bunsen, comme nous l'avons vu au CH. DE L'HYDROGÈNE (**43**), dans nos usines électrochimiques.

Et, si le gaz d'éclairage provenant de la houille noire disparaît un jour, je ne vois qu'un regret : c'est pour les ballons. Mais, partisan du *plus*

lourd que l'air, je m'en consolerai pour l'avenir scientifique de mon pays. Un ballon de 10 mètres de diamètre, d'après la formule :

$$V = \frac{4\pi R^3}{3},$$

contient $523^{m3},33$, donnant une force ascensionnelle de $405^{kg},84$, et, en calculant pour l'enveloppe 200 grammes au mètre carré, d'après la formule :

$$S = 4\pi R^2 = 314 \text{ mètres carrés},$$

à $0^{kg},200$ par mètre carré, j'aurai $62^{kg},80$, qui, décomptés de $405^{kg},84$, laissent une force ascensionnelle restante de $343^{kg},04$, ce qui est bien peu pour deux voyageurs, la nacelle, les cordages et le lest. Et pourtant la surface opposée au vent est :

$$\pi R^2 = 78^{m2},5;$$

comment voulez-vous lutter contre un courant dans ces conditions? Et, si vous y substituez l'hydrogène, vous avez encore près de 58 mètres carrés pour vous rendre le jouet des vents. Même la forme cigare ou baleine ne vous en exemptera pas.

C'est parce que le poisson, quand il nage, est plus lourd que l'eau, qu'il peut se diriger, et l'oiseau plus lourd que l'air qu'il choisit à sa guise l'endroit vers lequel il prend son vol, selon ses désirs. L'avenir est à l'aviation, car l'hélice opposée au gouvernail donne seule un point d'appui, et par l'hélice seule la surface opposée au vent peut être notablement réduite.

CYANOGÈNE :

$$\frac{C^2Az^2}{2} = 26.$$

217. Équivalent. — L'ancien équivalent était :

$$C^2 = 12 + Az = 14, \text{ total } 26 :$$

la formule atomique ou moléculaire est :

$$C^2 = 24 + Az^2 = 28, \text{ total } 52.$$

Mais le cyanogène est déplacé dans les bains dans la proportion de 26 grammes pour 1 équivalent d'électricité. Ceci correspond à $0^{gr},97188$ par ampère-heure.

218. Production du cyanogène et des cyanures. — A l'heure où j'écris ces lignes, les grandes Sociétés d'électrochimie n'ont pas encore de procédés pour fabriquer les cyanures par l'électricité, et cependant que d'indices qu'on y peut parvenir ! Ce sont les flammes de cyanogène, qui s'échappent du four électrique, et, si au lieu d'avoir la combustion des électrodes dans l'air, avec combinaison en sus du carbone et de l'oxygène, au lieu d'avoir seulement celle du carbone et de l'azote, on opérait avec l'azote pur (139), dans un four fermé, on aurait le cyanogène exempt d'oxygène, et qu'on pourrait combiner ensuite au potassium, sodium, zinc, fer ou cadmium. Berthelot a combiné l'azote et l'acétylène sous l'influence des étincelles électriques, et obtenu l'acide cyanhydrique, qu'on peut ensuite combiner à une base, ne fût-ce que pour arrêter la réaction inverse :

Formule atomique ou moléculaire $C^2H^2 + Az^2 = 2CAzH$.
Anciens équivalents $C^2H + Az = C^2AzH$.

La combinaison se fait à volumes égaux.

Les essais pour faire absorber l'azote par les carbures de baryum ou de calcium au rouge ont donné la cyanamide, dont la composition diffère des cyanures :

Formule moléculaire moderne $C^2Ca + 2Az = CAz^2Ca + C$.
Anciens équivalents $CaC^2 + Az = CaCAz + C$.

Le carbone, nécessaire pour faire le cyanure, se sépare. La *Société des carbures métalliques* se sert de l'air, dont elle liquéfie l'oxygène, en ne laissant échapper que l'azote, pour l'avoir pur. C'est donc une fabrication on ne peut plus moderne. Mise dans le sol, l'eau la transforme en carbonate de chaux et ammoniaque ; elle a donné de bons résultats comme engrais, mais on doit l'enfouir, et non la mettre en couverture, pour éviter le départ de l'ammoniaque.

L'ancienne méthode, pour constituer des cyanures, consiste à chauffer des matières azotées avec de la potasse ou du carbonate de potasse ; on peut remplacer les matières azotées par du charbon et l'ammoniaque, ou même de l'azote et du charbon. Le potassium, chauffé avec du charbon et un courant d'ammoniaque, en donne.

La lessive de cyanure impur, mise à bouillir avec du fer au contact de l'air, donnait le ferrocyanure, que depuis on a extrait du *bleu de Prusse*, qui existe dans les résidus de l'épuration du gaz d'éclairage. Purifié par plusieurs cristallisations et calciné dans un creuset de fer fermé, avec ou sans carbonate de potasse, il donne le cyanure de potassium pur.

Il se produit du cyanure de potassium quand on fait passer un courant

d'air ou mieux d'azote sur des charbons imprégnés de potasse; de baryum, s'ils sont imprégnés de baryte; d'ammonium, si le courant d'azote est remplacé par du gaz ammoniac sec.

J'ai donc fait l'expérience suivante : en chauffant du carbonate de baryte avec du charbon, au four Schlœsing (*température cerise*), la température pour la réduction du carbonate de baryte a été insuffisante. A la lampe-forge (*cerise blanc*), la réduction du carbonate de baryte a été pénible, lente et légèrement incomplète; au four Schlœsing, l'absorption de l'azote a été insignifiante, mais, à la lampe-forge, déjà très réelle et donnant de belles réactions de cyanure produit : précipité de bleu de Prusse, de cyanoferrure de cuivre, de cyanure d'argent.

Les deux réactions, pour être complètes, exigent la température blanche. En conséquence, voici *ma méthode :*

On chauffe, au four électrique, un mélange de 4 équivalents de charbon = 24 et d'un équivalent de carbonate de baryte = 98,5. Doubler les deux chiffres en formule atomique. Il reste 1 équivalent de baryte anhydre et 3 de charbon, et il se dégage 2 équivalents d'oxyde de carbone. Puis on fait passer un courant d'azote (139) qui se combine; il faut un équivalent, ou Az^2 en formule atomique; il se dégage un nouvel équivalent d'oxyde de carbone, et on a le cyanure de baryum. Donc, d'abord faire la baryte, et non le carbure de baryum, et en outre, comme H. Moissan, pour avoir le maximum de température qu'il a poussée jusqu'à 3.500°, s'est inspiré des essais de Deville et Debray, en adoptant le *four à chaux*, pour avoir une substance mauvaise conductrice et un excellent réflecteur de la chaleur, comme il s'est adressé aux grandes Compagnies d'électricité pour avoir le maximum d'énergie calorifique, se contenter d'un four moins puissant, en écartant ces substances de l'arc électrique. Il suffit pour cela d'augmenter les dimensions de la chambre d'opération, ce qui permettra d'opérer sur une quantité plus grande. Ce sera tout profit. Voici les réactions :

(*En formule nouvelle*) $4C + CO^3Ba = BaO + 2CO + 3C$;

j'ajoute Az^2, j'obtiens :

$$BaC^3Az^2 + 3CO.$$

(*En anciens équivalents*) $4C + BaO,CO^2 = BaO + 2CO + 3C$;

j'ajoute Az, j'obtiens

$$BaC^2Az + 3CO.$$

Le cyanure de baryum, ainsi obtenu, donne, avec le carbonate de potasse, du cyanure de potassium et du carbonate de baryte, ce qui permet de régénérer le produit de fabrication, et de n'user que du char-

bon. Mis dans les bains d'or, d'argent ou de cuivre qui ont vieilli, il les régénère, en reproduisant le cyanure de potassium, détruit par l'acide carbonique de l'air, et leur rend leurs qualités premières, en restituant toujours le carbonate de baryte pour une nouvelle fabrication [1].

Quant à obtenir le cyanogène par électrolyse d'un cyanure alcalin, le platine est attaqué à froid, ainsi que tous les genres de charbon, qui donnent des produits bruns solubles dans le bain. Je n'ai réussi qu'avec une anode en iridium, qui a coûté 12 francs le gramme. Encore le cyanogène est-il trop soluble ; il s'en dégage très peu sous forme de petites bulles, et, s'il n'y a pas de vase poreux, l'alcali s'en empare pour faire un cyanure et un cyanate.

219. Qualité des cyanures dans les bains. — Les cyanures forment des bains galvaniques excellents, pour les métaux que le cyanure de potassium n'attaque pas, et susceptibles de faire des cyanures doubles avec les cyanures alcalins. On les emploie pour les bains de dorure, d'argenture et de cuivrage.

Qualités de ces bains. — 1° Les cyanures alcalins sont solubles, et peuvent dissoudre un grand nombre de cyanures métalliques, pour faire des sels doubles. Ils sont bons conducteurs, qualité particulière des sels alcalins, et, en vertu de la loi de plus faible affinité, c'est l'or, l'argent ou le cuivre, et non le potassium, qui se déposent au pôle négatif.

2° Pour la même raison de moindre affinité, le cyanogène seul sera déplacé, de préférence au chlore, à l'acide sulfurique, phosphorique, etc., et fera immédiatement travailler un bain, qui ne travaillerait pas sans lui, en formant sur l'anode un cyanure qui se redissout dans l'excès de cyanure de potassium, et non un chlorure, un sulfate et un phosphate. Il en est autrement avec les tartrates, acétates et carbonates. On en a souvent abusé, en ajoutant aux bains de dépôts galvaniques des sels peu solubles et peu conducteurs, comme le phosphate de soude, qui charge inutilement le bain de produits insolubles et inutiles, ou les sulfites qui s'altèrent, et que les cyanures font travailler. En général, le bain le plus simple est le meilleur.

3° La potasse, neutralisée par un acide excessivement faible, conserve une faculté dissolvante vis-à-vis des substances grasses qui peuvent se trouver accidentellement sur la cathode, et peut remédier à un décapage insuffisant.

4° Le peu d'affinité du cyanogène pour les diverses catégories de métaux expose moins aux déplacements de métaux par substitution, au moment de l'introduction de la cathode dans le bain. Ainsi, une cathode

1. Voir au Ch. du Calcium le dernier mot de ces préparations.

de fer ou de zinc ne pourrait être introduite dans un bain de sulfate ou d'azotate de cuivre, sans se recouvrir de cuivre en plaque ou en poudre, qui empêcherait ensuite un dépôt régulier, et sans dissolution de fer ou de zinc dans le bain de cuivre, et peut l'être, sans dépôt de cuivre et presque sans dissolution appréciable de ces métaux, dans un bain de cyanure double de cuivre et de potassium, qui opère un recouvrement métallique parfait par le courant ensuite. On peut de là la transporter dans un cyanure double d'or ou d'argent et de potassium, ce qu'on ne pourrait faire dans un bain de chlorure d'or ou d'azotate d'argent sans inconvénients.

5° Les dépôts dans les cyanures offrent généralement un poli, une netteté, un éclat, une ténacité qu'on chercherait vainement avec d'autres sels métalliques.

220. Cas où les cyanures offrent des inconvénients. — Le nickel et le zinc s'y dissolvent si rapidement que je n'ai pu obtenir de dépôt sérieux de ces métaux dans les bains de cyanures ; il se dégage de l'hydrogène. Il en est de même du cuivre, bien qu'avec moins d'énergie. Aussi faut-il employer des bains de cuivre composés d'une manière particulière, n'argenter le cuivre que dans des bains saturés de cyanure d'argent. Le plomb fait un cyanure insoluble et l'étain un cyanure altérable. Le fer et le platine forment des acides composés, irréductibles par le courant. L'or et l'argent s'y dissolvent, ainsi que le cadmium, grâce à l'oxygène de l'air ; mais l'or laisse échapper du cyanogène à l'anode et le bain s'appauvrit : il faut l'entretenir par une addition de sel d'or.

221. Altérabilité de ces bains. — L'acide carbonique de l'air attaque lentement la dissolution de cyanure de potassium, déplace l'acide cyanhydrique, et la transforme en carbonate de potasse, où les cyanures métalliques sont insolubles. On peut y parer, soit en couvrant les bains, soit par l'addition de cyanure de baryum ou de calcium (**218** et **344**).

L'ébullition change les cyanures en formiates et ammoniaque. Si l'on opère avec une anode insoluble, et si le bain contient de la potasse, comme dans le cas de métaux se redissolvant à la cathode, il se forme un mélange de cyanure et de cyanate. Celui-ci est rapidement altérable à 100°, et lentement à froid. S'il y a de l'ammoniaque, il se forme de l'urée. Ceux qui essaieraient de composer leurs bains par dissolution du métal dans le cyanure de potassium auraient toujours de la potasse, et un bain qui travaillerait, avant d'être enrichi, dans de mauvaises conditions.

C'est aussi une erreur de chercher à remonter ses bains appauvris au

moyen de l'acide cyanhydrique : il ne déplace pas l'acide carbonique.

Enfin l'introduction, à la longue, d'objets en cuivre, zinc, laiton, etc., dans ces bains galvaniques, les charge peu à peu de métaux d'affinité supérieure. Nous examinerons en temps voulu le moyen de les revivifier.

222. Cas du platine et du fer. — Le platine, employé comme anode, fond et produit un acide platinocyanhydrique, analogue à l'acide ferrocyanhydrique, que le courant ne décompose plus. Au prix où est le platine, il ne faut donc jamais l'employer comme anode, d'autant qu'il forme un produit d'un jaune brun soluble, qui, dans les bains d'or, ne pourrait pas facilement être enlevé et coûterait plus cher que l'or, que l'on aurait cru économiser. C'est le seul cas où le platine a été attaqué dans mes essais d'électrolyse entre 0° et 100°, l'eau régale, formée d'acides chlorhydrique et azotique, et qui l'attaque à chaud, n'opérant pas par électrolyse.

Il en est de même du fer, qui forme du ferrocyanure dont l'acide ferrocyanhydrique se rend ensuite au pôle positif sans décomposition. L'oxygène se dégage dans un voltamètre, ainsi que l'hydrogène, et le ferrocyanure est à peine altéré.

223. Électrolyse du ferrocyanure ; action secondaire du chlore. — J'ai électrolysé pendant vingt-quatre heures une dissolution de ferrocyanure, avec électrodes de platine, en renouvelant l'eau décomposée à plusieurs reprises. Il s'est formé un peu de bleu de Prusse, de fer qui s'est oxydé à l'air, et de ferricyanure ; le ferrocyanure était à peine altéré.

J'ai essayé l'effet d'une anode de fer, à la suite, dans une dissolution de cyanure de potassium. Il s'est formé, sur l'anode, du bleu de Prusse, puis peu à peu du ferrocyanure mêlé de ferricyanure et des dépôts de peroxyde de fer. La production du bleu de Prusse est très explicable par l'action du cyanogène sur le fer ; la potasse, formée au pôle négatif, donne avec le bleu de Prusse du ferrocyanure, que le chlore transforme en ferricyanure : le cyanogène a pu opérer de même.

Le chlore partant avant l'oxygène, il était intéressant d'étudier l'action du chlorure de sodium en dissolution sur le ferrocyanure. Il le transforme en ferricyanure, précipitant les sels de protoxyde de fer en bleu de Turnbull, et ne précipitant plus les sels de peroxyde de fer. On sait que cette réaction est très utile dans la teinture. Quant au ferrocyanure, il précipite les sels de protoxyde de fer en blanc et les sels de peroxyde de fer en bleu de Prusse.

Mais, si l'on opère en plaçant une éprouvette au-dessus du pôle positif, le chlore qui s'y dégage se trouve en excès, et on a le cyanure magné-

tique Fe^3Cy^4 (Fe^3Cy^3 aujourd'hui), qui flotte insoluble sous le gaz dans le liquide.

Certains électriciens composent leurs bains de cuivrage au moyen du ferrocyanure de cuivre dissous dans le cyanure de potassium. Ce bain travaille bien.

Les ferrocyanures et les ferricyanures produisent, dans les dissolutions métalliques, des précipités caractéristiques, très utiles pour les reconnaître.

224. Caractères et dosages des cyanures. — Les cyanures alcalins et alcalino-terreux donnent avec les acides une odeur caractéristique d'acide cyanhydrique ; avec l'azotate acide d'argent, un précipité de cyanure d'argent ; ils décolorent la teinture d'iode ; donnent avec un sel ferreux mêlé de sel ferrique un précipité de bleu de Prusse, qui, redissous par la potasse et neutralisé ensuite par l'acide chlorhydrique, devient très sensible. Si, dans la formation du ferrocyanure de potassium par la potasse, on ajoute, au lieu d'acide chlorhydrique, un sel de cuivre, on a un précipité marron.

On dose, selon les cas, par la teinture d'iode, par l'azotate acide d'argent, ou en le chauffant dans un tube à analyses organiques avec l'oxyde de cuivre. Ceux qui sont insolubles sont traités préalablement par l'hydrate de potasse, qui entraîne tout le cyanogène.

Le sulfure d'ammonium, chauffé avec l'acide cyanhydrique faible jusqu'à décoloration, précipite les sels ferriques en rouge de sang.

225. Emplois. — Outre les besoins galvaniques, les cyanures servent à faire le bleu de Prusse et de Turnbull pour teinture, aux photographes, à la fabrication de l'urée artificielle, etc.

AUTRES COMPOSÉS DU CARBONE

226. — Nous avons vu que le sulfure se forme par attaque des sulfures fusibles, avec anode de charbon. Quant au chlore, au brome et à l'iode, ils ne l'attaquent dans aucun cas : les chlorures de carbone sont des produits de substitution, dérivant plutôt de la chimie organique ; le fluor attaque au rouge sombre le graphite.

SILICIUM :

Si.

227. Équivalent. — L'équivalent du silicium a souvent varié. Depuis que Berzélius avait indiqué la proportion dans laquelle il se combine à l'oxygène, on avait adopté plutôt, dans le système des équivalents, pour l'acide silicique :

$$SiO^3, \quad Si = 21, \quad O^3 = 8 \times 3 \quad \text{ou} \quad 24.$$

Le kaolin y prenait la formule $Al^2O^3.SiO^3$, tandis que l'acide sulfurique eût donné $3SO^3$, ce qui semble indiquer un acide trivalent. Le sel obtenu en fondant du carbonate de potasse avec de la silice est $KO^3.SiO^3$. Il serait encore trivalent. Mais l'acide silicique est un acide polybasique, et on pourrait présenter bien des objections par la production de silicates à formule différente. Pourtant tous ses composés formaient, au temps des équivalents :

$$SiCl^3, \quad SiF^3, \quad SiH^3, \quad SiS^3.$$

Or il n'y a pour équivalent que ce qui équivaut, et $\frac{Si}{3} = 7$.

Depuis l'établissement des formules atomiques, Si a été porté à 28, et se combine à 4 de H, de F, de Cl, de Br, de I, monovalents en électrochimie, et à 2 de O, de S, qui y sont bivalents. Dans ce cas, il serait tétravalent, si l'on s'inspire de la méthode suivie pour formuler les équivalents électrochimiques, donnés généralement pour l'arsenic, le bismuth et l'or dans les livres actuels de science :

$$\frac{SiO^2}{4} = 7 \text{ de Si pour } 8 \text{ de O}.$$

Mais, si je parle au point de vue théorique, les partisans des formules atomiques m'objecteront la densité de vapeur du chlorure de silicium, l'isomorphisme des fluostannates, des fluotitanates avec les fluosilicates. Quant aux siliciures, ils sont presque tous formés de deux atomes de métaux bivalents, ce qui permet d'établir :

$$\frac{SiM^2}{4} = \frac{28 \text{ de Si}}{4} \text{ c'est-à-dire } 7 - \frac{M^2}{4}, \text{ ou } \textit{en monovalents } \frac{M^4}{4} = M.$$

Mais, sur le terrain des faits, je n'ai pu, au pôle négatif ou positif, obtenir quoi que ce fût qui fixât un équivalent, comme on le verra aux

essais de production du silicium par électrolyse. Encore, au pôle négatif, cela n'indique-t-il rien, comme nous l'avons établi pour l'équivalent de l'arsenic (186), si ce n'est qu'une action secondaire à ce pôle, sur la formule SiO^3, exigera 3 équivalents pour O^3, et ne donnera que le $\frac{1}{3}$ de $21 = 7$ en anciens équivalents, et si elle s'exerce sur SiO^2, formule bivalente, pour absorber O^2 qui vaut O^1 en électrochimie, n'en donnera que le $\frac{1}{4}$ de $Si = \frac{28}{4} = 7$. De manière que la formule en équivalent par voie électrochimique reste indéterminée.

Quant à l'acide en gelée, obtenu sur anode de platine, avec vase poreux, dans une dissolution de silicate de soude, provenant du carbonate de soude et saturée de silice, on ne peut rien en conclure. Elle est nulle étendue de 9 parties d'eau, m'a donné 1,926 un peu moins diluée, par équivalent d'électricité, 32,830 en l'étant un peu moins encore, et 122,4 avec une demi-partie d'eau, soit un équivalent pour le silicium tour à tour de 0 — 0,899 — 15,327 — 57,143, selon que les divers degrés de concentration du liquide l'amenaient à garder plus ou moins de silicate de soude adhérent, qu'on ne pourrait lui enlever, même en le faisant macérer une nuit dans l'eau distillée. Cet acide sort de toutes les règles connues.

228. Production du silicium. — Il faut lire les travaux de Frémy, à l'article *Silicate de soude*, dans le *Traité de chimie générale, analytique, industrielle et agricole*, par *Pelouze* et *Frémy*, pour comprendre ce qui va suivre. L'acide silicique est un acide polybasique, mais, selon les quantités de base auxquelles il est uni, ses propriétés sont modifiées. Il en est de même en électrolyse.

J'ai fondu, dans une capsule d'argent, du sable, bien purifié à l'acide, avec de l'hydrate de soude, puis j'ai fait passer un courant avec la capsule comme cathode. Malgré un dégagement d'hydrogène qui indiquait une réduction incomplète, j'ai eu du silicium amorphe, d'un brun marron, en assez grande quantité. J'ai fait bouillir : il s'est redissous dans l'hydrate de soude avec dégagement d'hydrogène.

J'ai actionné par le courant, au moyen de deux lames de platine, du silicate de soude, provenant de l'attaque de la silice par le carbonate de soude, et reçu de Paris. Il ne m'a rien donné sur la cathode. J'y ai substitué une cathode d'argent sans plus de résultat. Chauffé avec de la soude en excès, il m'en a donné.

Quant à la silice dissoute dans l'acide chlorhydrique, elle n'en donne que très difficilement, la moindre trace de chlore libre le redissolvant instantanément.

Si on la dissout dans l'acide fluorhydrique, ou, ce qui revient au même, si on prend de l'acide fluosilicique, la moindre trace d'acide fluorhydrique libre opère de même. Je parle d'acide fluosilicique récemment préparé dans une capsule de platine, car celui qui a séjourné dans du verre donne en plus, au pôle positif, un dépôt de bioxyde de manganèse, provenant du flacon où il a séjourné.

Nous n'en obtiendrons donc que dans des cas très spéciaux, qui seront indiqués.

Becquerel, dans ses essais de cristallisations de différents corps simples au moyen d'un couple voltaïque dans un tube en U, en a obtenu au moyen de silice dissoute dans l'acide chlorhydrique, et Golding Bird par un couple à courant constant agissant sur une dissolution de fluorure de silicium dans l'alcool.

On peut donc en obtenir pratiquement, par le premier procédé indiqué, pour le silicium amorphe, c'est-à-dire par la silice dissoute dans la soude en excès.

J'ai refait l'expérience de Deville par l'électrolyse à chaud des fluorures de potassium et de sodium, fondus à la lampe-forge, et dans lesquels on fait dissoudre de la silice. Au pôle négatif, j'ai eu un globule noir fondu, inattaquable par tous les acides, et attaquable seulement par le mélange d'acides fluorhydrique et azotique. Mais, l'ayant martelé, j'ai trouvé le fil de platine réduit de moitié : c'était un siliciure de platine.

J'ai recommencé avec un crayon Carré comme cathode, mais n'ai plus rien obtenu, pas plus dans ce mélange que dans le silicate de soude. J'ai alors brûlé l'extrémité dans l'azotate de potasse mêlé de carbonate de soude, sans y trouver la moindre trace de silice ensuite.

Le silicium cristallisé a été obtenu par H. Moissan, dans les essais de réduction de la silice par le charbon au four électrique, et M. Vigouroux a démontré que la silice réduite dans l'aluminium au four électrique peut en procurer de bons rendements.

L'aluminium en fusion dissolvant aisément le silicium, les fabriques d'aluminium qui électrolysent des alumines impures dissoutes dans la cryolithe en fusion, et obtiennent un métal bleuâtre et mou, contenant quelquefois jusqu'à 70 0 0 de silicium, ont souvent du silicium calciné comme résidus de leur fabrication. On a proposé d'en faire des briques incombustibles pour la cuisine électrique. Nous examinerons à la fin de ce chapitre ce qu'il en faut penser.

229. Le silicium est-il un métal? — Le fait d'avoir un dépôt de silicium au pôle négatif, la similitude du silicium, de l'étain et du titane peuvent amener à se demander si le silicium n'est pas plutôt un métal qu'un métalloïde. C'est un métalloïde, et en voici les raisons :

1° Le chlorure de silicium, formé de deux éléments électronégatifs, ne s'électrolyse pas. Si l'on ajoute de l'eau, et de l'acide chlorhydrique pour redissoudre la silice précipitée, le courant passe, et il se dépose du silicium.

2° Si l'on dissout du sable dans la soude au creuset d'argent, si l'on en précipite une partie, qu'on redissout pour amener la soude à en prendre tout ce qu'elle peut contenir, en mettant la dissolution de silicate de soude, ainsi saturée de silice, dans un tube en U, en bouchant le haut avec de la cire, pour éviter l'action de l'acide carbonique de l'air sur le silicate de soude, il se dépose de l'acide silicique au pôle positif, sans qu'il y ait autre chose au pôle négatif que la réduction d'un peu de silicium. C'est la même réaction que plus haut dans l'électrolyse du silicate de soude avec vase poreux (227); l'acide silicique, comme tous les acides, s'était transporté au pôle positif, et la solution était devenue alcaline au pôle négatif.

3° J'ai dissous de la silice en gelée dans l'acide chlorhydrique étendu, et j'ai attaqué avec cet acide des lames métalliques, sans courant. Celle de nickel m'a donné du silicium à chaud, celle de zinc à froid, mais pas celle d'étain, celle de cuivre m'en a donné suffisamment et celle d'argent très peu. C'est un moyen de classer les métaux, qui se déposent tous à leur rang. Le silicium n'en aurait aucun.

Bien plus, il fait des siliciures avec les métaux. C'est ce que l'on constate avec un fluosilicate de zinc et de soude, anode et cathode en zinc, un fluosilicate de cuivre et de soude, anode et cathode en cuivre. Si on redissout dans l'acide chlorhydrochlorique et si on précipite par l'ammoniaque, on a un précipité de silice en gelée, tandis que l'oxyde métallique est redissous.

Dans les actions secondaires de chacun des métaux, j'ai eu, pour constater la pureté des dépôts, à examiner s'ils entraînent du silicium. Il y en a généralement très peu, difficilement saisissable, mais assez pour montrer que le silicium manifeste son affinité pour certains métaux à l'exclusion de certains autres, au lieu d'y occuper seulement un rang de dépôt, comme font les métaux.

230. Caractères et dosage. — Le silicium amorphe se dissout aisément dans les hydrates alcalins en dissolution à chaud, dans l'eau régale à chaud, et à froid dans l'acide chlorhydrochlorique ou fluorhydrique.

Calciné, il n'est plus attaquable que par l'eau régale formée d'acides fluorhydrique et azotique, et il raye le verre.

Il décompose les carbonates alcalins en fusion, en dégage de l'oxyde de carbone, et, s'il est en excès, déplace le charbon.

On le dose à l'état d'acide silicique.

231. Emploi. — Pour savoir si l'on peut faire des briques de silicium incombustibles, mais rougissant par le courant, j'ai essayé la conductibilité du silicium pour l'électricité. J'ai reçu du silicium cristallisé, dont le plus gros cristal avait 12 millimètres sur 1 millimètre et demi. Je l'ai fixé par l'une de ses extrémités dans un tube en cuivre rempli d'amalgame d'argent, et fait aboutir par l'autre sur un bain de mercure.

Le courant de mes cinq piles Lalande ne passa pas ; celui de cinq accumulateurs un peu épuisés donna $0^{a},005$, puis retomba à zéro. Avec un courant de 80 volts et un rhéostat de 14 ohms, j'obtins 6 ampères, le silicium fondit et produisit l'arc électrique à la surface du bain.

Conclusion. — Le silicium est très résistant et ne peut dans aucun cas servir comme anode. Il s'échauffe par les forts courants, devient alors conducteur, mais ne peut servir de brique électrique que pour des courants réglés avec le plus grand soin, selon le diamètre du silicium employé, comme le filament de charbon dont il exagère encore les propriétés de conductibilité à chaud, et de fusion par un courant trop fort.

Allié à certains métaux, comme le cuivre, il peut leur communiquer des propriétés nouvelles ; le cuivre silicié est très rigide et bon conducteur pour les fils de téléphones et de télégraphes.

ACIDE SILICIQUE

232. État naturel. — C'est un des corps les plus répandus dans la nature. Il forme le granit, les agates, le sable, le cristal de roche. Uni à l'alumine, le kaolin, l'argile, les schistes, les ardoises ; à la potasse et à l'alumine, le feldspath ; à la magnésie, l'écume de mer. On le trouve dans le mica, le talc, les laves volcaniques. Le grès est formé de petits grains de quartz, unis par un ciment calcaire ou siliceux ; les cailloux sont de la silice fondue et colorée par l'oxyde de fer ; les galets, de la silice généralement assez pure pour faire le cristal.

Tous ces corps, dissous dans l'hydrate de potasse ou de soude au creuset d'argent au-dessus d'une lampe à alcool, ou dans les carbonates de ces bases au creuset de platine par la lampe-chalumeau, donnent un silicate alcalin, dont les acides séparent la silice en gelée, en maintenant les bases dissoutes.

233. Production. — Bien que le silicate de soude donne de l'acide silicique ou silice au pôle positif, cependant le plus pratique est, pour la silice pure, de décomposer par l'eau le fluorure de silicium, et, pour les cas plus communs seulement, le silicate de soude par un acide.

234. Actions secondaires. — L'action secondaire la plus remarquable est celle qui se produit quand on électrolyse une dissolution de fluorure alcalin dans du platine. La silice, ajoutée au pôle positif, y fond pour produire de l'acide fluosilicique. Si c'est un fluorure de potassium, la potasse, qui se forme au pôle négatif, y forme un précipité de fluosilicate de potasse ; sinon il suffit de mettre un sel de potassium en contact pour l'obtenir.

Tous les silicates, sauf les silicates alcalins avec excès de base, sont insolubles.

L'acide silicique est le plus faible des acides : en dissolution, il est déplacé par tous ; c'est le plus fixe : à chaud, il les déplace tous.

Un silicate soluble, versé dans le chlorure ammoniaco-magnésien, forme un précipité qui, repris et analysé, donne de la magnésie et de la silice.

A l'état libre, la silice hydratée est légèrement soluble dans les acides, dont l'ammoniaque ou un carbonate alcalin peuvent la précipiter. En présence des bases, avec lesquelles elle était combinée, il s'en dissout beaucoup plus. Le fait le plus saillant que j'aie remarqué sous ce rapport, c'est en dissolvant de l'aluminium contenant 70 0/0 de silicium dans l'acide chlorhydrique étendu. Je pus en dissoudre 1, 2, 3 1/2 équivalents. Le second ne m'étonna pas, l'oxyde d'aluminium hydraté étant soluble dans le chlorure ; mais ce que j'obtins en réalité, ce fut une dissolution de silicate d'alumine dans l'acide. Je m'en servis souvent pour essayer s'il se faisait des dépôts de silicium dans les analyses des divers métaux.

L'acide fluorhydrique donne un résultat semblable avec le kaolin.

L'acide chlorhydrique précipite à peine le silicate de soude.

235. Caractères et dosage. — La silice, insoluble ou à peine soluble dans les acides, se dissout dans l'acide fluorhydrique étendu et donne de l'acide fluosilicique, précipitable par la potasse. L'ammoniaque décompose le précipité.

Les silicates insolubles, fondus avec les alcalis, forment des silicates solubles, dont les acides précipitent la silice.

L'acide fluorhydrique concentré en dégage du fluorure de silicium gazeux.

On peut les doser en les fondant avec un carbonate alcalin. On attaque par l'acide chlorhydrique, on dessèche ; on reprend par l'acide chlorhydrique, qui redissout les bases : la silice est devenue insoluble. Si on remplace le carbonate alcalin par le carbonate de chaux, à la lampe-forge, l'opération est beaucoup plus facile.

L'acide fluorhydrique concentré ou le fluorure d'ammonium peuvent servir à évaporer la silice ; il ne reste que des fluorures. L'acide sulfu-

rique les décompose et les transforme en sulfates. On les dose et on a la silice par différence.

Je fais souvent la reconnaissance de la silice au moyen du bisulfate de potasse au rouge. Il dissout presque toutes les bases et rend la silice insoluble. Leur séparation est à très peu de chose près parfaite et le devient tout à fait en neutralisant.

236. Emplois. — Les silicates d'alumine servent à faire les briques, les poteries, les tuiles ; à l'état pur, la porcelaine ; les feldspaths, le vernis de porcelaine ; les silicates de magnésie, les pipes en écume de mer ; la silice, combinée à la chaux et à la soude, le verre blanc ; à la potasse et à l'oxyde de plomb, le cristal. Beaucoup de silicates peuvent servir aux vernis des poteries ou à leur décoration. On sait l'usage des pierres meulières, et d'un grand nombre de pierres précieuses, qui sont du quartz coloré par des oxydes métalliques.

SILICIURES OBTENUS AU FOUR ÉLECTRIQUE

237. Carborundum. — Acheson, qui travaillait avec Edison, ayant réduit la silice par le charbon au four électrique, obtint un corps d'une dureté extraordinaire : le siliciure de carbone :

$$SiC, \quad Si = 28, \quad C = 12.$$

Il partit pour le Niagara, y établit une usine et inonda le monde de prospectus.

Le mélange dont il se sert est le charbon et la silice, auquel il ajoute du chlorure de sodium et quelques substances moins importantes. Il compose son four de ce mélange uniquement, et y produit plusieurs arcs électriques. Le charbon réduit la silice, s'unit au silicium réduit, le sodium facilite cette réduction. Il fait des meules, même des petites meules pour dentistes, des cristaux analogues à l'émeri, du papier de carborundum, etc. Il fallait donner aux petits cristaux de la cohésion ; ceci a été réalisé au moyen de la porcelaine, que le chlore en présence du charbon et que le sodium attaquent. Alors les cristaux s'incrustent dans cette matière fondue et à moitié décomposée, et on obtient des meules excellentes.

Ce corps raye le rubis, mais pas le diamant.

238. Siliciures métalliques. — On trouvera, dans le livre de H. Moissan, l'étude des siliciures de fer et de chrome. M. Vigouroux a

fait celle des siliciures de nickel, de cobalt, de manganèse, de cuivre et de platine.

Il les a obtenus parfaitement cristallisés et répondant pour les métaux qui ne font que des protoxydes à la formule SiM^2, mais variable pour les autres.

Si donc on adoptait pour équivalent électrochimique du silicium 7, c'est-à-dire ce que 9 d'aluminium en réduisent, au four électrique, la formule de l'ancien équivalent serait :

SiO, NiSi, CoSi, CuSi, MnSi, CrSi et FeSi,

bien que ces trois derniers métaux fassent aussi des combinaisons différentes. Il n'y aurait d'écart que pour Si^3C, analogue à CO^2, CS^2. Et toutes les autres combinaisons, comme SiF, SiCl, SiBr, SiI, HSi, deviendraient très simples.

Dans l'aluminium, l'étain, l'or et l'argent, le silicium se dissout simplement, sans combinaison.

Les siliciures sont doués d'une grande stabilité.

AUTRES COMPOSÉS DU SILICIUM

239. — Wöhler et Buff ont obtenu le siliciure d'hydrogène en plongeant un barreau d'aluminium riche en silicium, au pôle positif d'une pile de Bunsen de 12 éléments, dans une dissolution de chlorure de sodium. J'ai reproduit cette expérience avec ma petite dynamo de 20 volts, et j'ai obtenu un gaz spontanément inflammable comme eux.

Le fluor attaque le silicium à froid, le chlore à 450°, le brome et l'iode à chaud également, l'azote à 1.000°; la vapeur de soufre se combine au silicium amorphe à 600°. Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique l'attaquent également à chaud.

BORE :

B = 11.

1 ampère-heure = 0gr,1118.

240. Équivalent. — L'ancien équivalent était 11. Combiné à 3 équivalents d'oxygène : $3 \times 8 = 24$, il devenait 35 pour l'acide borique anhydre, et formait dans le borate neutre de soude anhydre :

$$NaO = 31 \cdots BO^3 = 35, \quad \text{soit } NaO,BO^3 = 66,$$

et dans le borate acide :

$$NaO = 31 + 2BO^3 = 70, \quad \text{soit } NaO,2BO^3 = 101,$$

pouvant, par son excès d'acide, dissoudre en plus un oxyde métallique et décaper à chaud les métaux pour la brasure (*borax*).

Dans les formules atomiques, il figure encore pour 11 ; mais, comme les corps monovalents combinés aux bivalents, il doit prendre la particule B^2 ; ainsi l'acide borique anhydre s'écrit :

$$B^2O^3 : \quad B^2 = 22, \quad O^3 = 3 \times 16 \quad \text{ou} \quad 48, \quad \text{et} \quad B^2O^3 = 70.$$

Le borate neutre de soude devient :

$$B^2O^4Na^2 = 132,$$

et le borate acide tétraborate :

$$B^4O^7Na^2 = 202.$$

Si donc je réduis le sodium par le courant dans le second, de manière à en retirer le bore par action secondaire, je sais par la formule des équivalents qu'il me faudra 3 équivalents d'électricité pour en isoler 11 grammes. Donc $\frac{11}{3}$ grammes par équivalent $= 3^{gr},666$.

$$NaO,2BO^3 = NaO,BO^3 + B + O^3.$$

En effet, il faut 3 équivalents pour absorber O^3. Dans la formule des atomes :

$$B^4O^7Na^2 = B^2O^4Na^2 \quad B^2 + O^3.$$

O^3 est bivalent, il en faut 6 pour avoir $B^2 = 22$. Donc $\frac{22}{6}$ grammes par équivalent $= 3^{gr},666$.

Mais, combiné aux bases alcalines, un équivalent d'électricité envoie 35 grammes d'acide borique anhydre au pôle positif ou 62 d'acide hydraté.

241. Essais de production. — Qu'ai-je fait dans les deux formules précédentes, que de transformer en préparation électrochimique la préparation donnée par H. Sainte-Claire Deville et Wöhler? Ils faisaient agir le sodium sur l'acide borique jusqu'à la formation du borate neutre. Il était donc intéressant d'examiner si la production du sodium par le courant dans le borate acide pour l'amener au borate neutre n'en donnerait pas sans passer par le sodium préparé d'avance. Or, combien la formule est plus simple en anciens équivalents! Le borate acide $NaO,2BO^3$

se reconnaît immédiatement ; pour chasser O^3 au pôle positif, il faut 3 équivalents, et l'on obtient $B = 11$.

En formule atomique, on voit moins bien que $B^4O^7Na^2$ est un biborate ou un sel acide; on l'appelle même tétraborate; on le réduit à l'état de $B^2O^4Na^2$, qui est neutre; on simplifie même ce dernier en l'écrivant BO^2Na : de bivalent il devient monovalent, et on ne voit pas clairement pourquoi Na s'est séparé, a réduit B^2O^3, est rentré en combinaison, et a isolé $\frac{11}{3}$ de bore réduit par action secondaire.

La réaction, que tout le monde eût prévue dans le premier cas, devient inexplicable dans le second. Le chercheur a besoin de savoir que $B^4O^7Na^2$ est acide, que $B^2O^4Na^2$ est neutre, pour ne pas attaquer son creuset par la soude au rouge, que Na se sépare de son oxygène, envoyé au pôle positif, tandis que B^2O^3 est par lui-même irréductible, que Na produit par le courant seul peut le décomposer, que, pour O^3 bivalent, il faudra Na^6, et que 6 équivalents d'électricité isoleront ainsi B^2, mais que, réoxydés, Na^6 devront retrouver une seconde provision de B^2O^3, pour reconstituer le sel neutre. De façon que, dans le résultat définitif, tout cela a dû être pressenti, s'est produit, puis défait, car c'est une action secondaire, et, de $B^4O^7Na^2$, il ne reste plus que $2BO^2Na$. 6 équivalents d'électricité ont été consommés pour 22 grammes de B.

On pouvait en deux lignes l'expliquer par les anciens équivalents, et le faire pressentir. Il a fallu une page pour traduire la réaction en formule atomique, sans même la rendre compréhensible. On comparera, pour juger quel est le plus simple.

Premier essai. — Ce premier essai a été fait dans une capsule de fer. Le borax fond au rouge en un liquide visqueux et qui ne conduit pas. Il ne commence à conduire qu'au cerise blanc ; mais à cette température le fer s'oxyde, l'oxyde se dissout dans le sel, le borate de fer se réduit, et donne du fer réduit au lieu de bore. En ajoutant du chlorure de sodium, on le rend plus fusible, plus conducteur; mais le résultat est le même.

Le produit, versé dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, s'est débarrassé des sels alcalins, du borure de fer, mais le fer réduit y fond difficilement: malgré une longue macération, le produit recueilli en poudre noire était du fer réduit.

Pour le borax, il faut une anode en platine ; mêlé de chlorure, dont le chlore part avant l'oxygène, une anode en charbon. La cathode était en fil de fer de 4 millimètres.

Le nickel essayé s'oxyde, donne un borate d'un vert sombre, et ne réussirait pas mieux.

Deuxième essai. — Si je remplace la capsule de fer par une capsule de platine, celui-ci ne s'oxyde pas, l'opération semble réussir admirable-

ment, et, au bout de dix minutes, la capsule est percée. Il s'est fait un borure fusible, blanc d'argent, qui a cédé à la température de la lampe-chalumeau.

Troisième essai. — Ce troisième essai a été fait au moyen d'un creuset en fer parfaitement nettoyé, permettant la circulation de gaz d'éclairage, et qui sera plus amplement décrit à la préparation du magnésium. J'y ai adapté un vase poreux ; j'ai employé du borax pur anhydre, mêlé du double de chlorure de potassium pur anhydre, dont une partie a été mise dans le vase poreux ; j'ai employé une anode en charbon de 5 millimètres, et une cathode en fer de 4 millimètres. Le creuset et le vase poreux étant couverts, j'ai chauffé sur la sole d'un fourneau à réverbère ; 5 accumulateurs m'ont donné un courant moyen de 1ᵃ,2 ; l'acide borique et le chlorure se sont sublimés sur les électrodes.

Voici ce que j'ai obtenu. — Le borax, au lieu d'être saisi par le métal alcalin, avait perdu par sublimation de l'acide borique, le chlorure s'était également sublimé. Le petit vase poreux contenait du silicium réduit dans toutes ses parties. La poudre, purifiée par l'acide chlorhydrique et oxydée par l'acide chlorhydrochlorique, était surtout du silicium et donna de la silice. Cependant elle donna quelques éclairs dans le nitrate de potasse en fusion, et contenait du bore. Mais, quand même je perfectionnerais encore cette fabrication, en redissolvant le fer par l'acide chlorhydrique et le silicium par l'acide fluorhydrique, elle serait trop peu avantageuse pour la conseiller.

Autre préparation. — H. Moissan préparait le bore amorphe, au moyen de magnésium en limaille, avec trois fois son poids d'acide borique anhydre, chauffés à la température du rouge vif. Un traitement à l'acide chlorhydrique, puis à la potasse, et enfin à l'acide fluorhydrique, permet de le purifier. Le creuset doit être brasqué d'acide titanique et de charbon pour éviter l'azoture de bore.

Bore graphitoïde et cristallisé. — Par réaction de l'aluminium sur le chlorure de bore, ou du sodium sur le fluoborate de potasse, ou de l'aluminium sur le borax et la cryolithe, etc., on prépare le bore à l'état graphitoïde avec la plus grande facilité.

L'aluminium réduit l'acide borique et peut fournir le bore cristallisé avec un très long traitement. Le plus simple est de brasquer un creuset de terre avec du bore amorphe ou graphitoïde, d'y faire fondre de l'aluminium à une température élevée, puis de laisser cristalliser par refroidissement. On redissout l'aluminium dans l'acide chlorhydrique, puis la soude, et on sépare les cristaux ; le bore graphitoïde reste en suspension.

Ces procédés ne sont pas entièrement électrolytiques, mais le sont en ceci, que le magnésium, le sodium et l'aluminium sont aujourd'hui produits par cette voie. Nous le verrons à chacun de ces métaux.

242. Actions secondaires. — Le bore décompose les carbonates mieux encore que le silicium, et en isole le carbone. Il forme des borures avec les métaux, et peut borurer une cathode en platine dans le borax en fusion, alors que celle en fer est restée inaltérée.

L'électrolyse d'un carbonate et d'un borate de soude mêlés donnerait donc du carbone; d'un silicate et d'un borate, du silicium, par le courant sur une cathode de fer.

243. Caractères et dosage. — Le bore est moins altérable que le silicium dans les acides et la soude, comme on le voit par tous les procédés de purification : acide chlorhydrique concentré, soude, acide fluorhydrique.

Il brûle dans le fluor à la température ordinaire, dans le chlore à 410°, dans le brome vers 700°, dans la vapeur de soufre à 610°. Il réduit les acides sulfurique et phosphorique, l'oxyde de carbone et la silice à chaud. Il détone avec l'azotate de potasse à chaud; l'acide azotique, l'eau régale, l'acide chlorhydrochlorique le dissolvent aisément.

Il brûle dans l'air vers 700°.

Il se combine avec l'azote très facilement au rouge.

Le dosage se fait à l'état d'acide borique.

244. Emplois. — Le bore cristallisé offre une très grande dureté, qui a permis déjà de l'employer à la taille des diamants, bien que sa poudre n'ait pas la dureté de celle du diament et qu'il faille plus de temps. Il a reçu diverses applications pour les travaux de forage.

Le bore amorphe peut absorber l'oxygène et l'azote au rouge, pour l'étude des gaz inertes de l'air. Aujourd'hui on les obtient en liquéfiant l'air, et laissant évaporer l'azote et l'oxygène en premier.

ACIDE BORIQUE :

$$\frac{B^2O^3}{2} = 35.$$

245. — L'acide borique hydraté a pour formule ancienne $BO^3,3HO = 62$ et pour formule nouvelle BO^3H^3 (monovalente) $= 62$ également.

246. État naturel. — Du fond de notre planète, où sont des métaux en fusion ignée, et dont nous occupons au plus $\frac{1}{200}$ d'écorce solidifiée, s'échappent, à l'état de vapeurs, des produits, dont l'homme a tiré parti dans les arts. En Toscane, où le sol est crevassé et plein de fissures,

sont les *soffioni*, autour desquels on a construit des bassins de maçonnerie, où l'on verse de l'eau, qui se charge de gaz et de vapeurs, et qui s'enrichit peu à peu d'acide borique. On la décante, on la chauffe par d'autres *soffioni*, on l'évapore, on dessèche le produit, qui, mis à bouillir avec le carbonate de soude, peut servir à préparer le borax.

A côté des *soffioni* naturels, la main des hommes a sondé, a rencontré des gaz et des vapeurs, en a formé d'artificiels et a quintuplé le rendement.

On le trouve également, uni à la soude, à la magnésie ou à la chaux, dans un grand nombre de localités : dans les lacs salés des Indes, dans les montagnes du Thibet, dans l'île de Ceylan, en Saxe, dans les eaux thermales de Wiesbaden et d'Aix-la-Chapelle, dans celles de Bagnères-de-Luchon, de Barèges, de Cauterets, de Vichy, au Pérou, en Californie, etc.

Le moyen de le purifier consiste à le traiter par le carbonate de soude à l'ébullition, à le décanter, à le faire cristalliser, pour le débarrasser des matières terreuses et de ses bases. On le reprend ensuite par un acide pour isoler l'acide borique.

247. Production d'acide borique. — J'ai dissous, jusqu'à refus, de l'acide borique dans l'ammoniaque, puis l'ai électrolysé dans un tube en U. L'acide borique s'est déposé immédiatement et abondamment au pôle positif. Cette expérience ne peut être reprise par la soude, où l'acide borique est proportionnellement moins soluble que dans l'eau, et l'ammoniaque est plus chère et moins pratique pour précipiter les bases ; elle ne précipiterait pas la chaux et imparfaitement la magnésie. C'est une simple expérience théorique.

248. Actions secondaires. — L'action secondaire la plus remarquable est celle qui se produit en électrolysant dans du platine une dissolution d'un fluorure alcalin et un borate neutre alcalin, ou rendu tel par du carbonate de soude. Le mélange contient du fluoborate après le passage du courant, et, en lui fournissant un sel de potasse, s'il n'en a pas, il se formera un fluoborate de potasse gélatineux, plus sombre que le fluosilicate et que l'ammoniaque ne décompose pas.

Il déplace presque tous les acides à chaud, et à froid est déplacé par la plupart, en donnant un précipité cristallin d'acide borique peu soluble.

L'acide borique est sans action sur le chlorure ammoniaco-magnésien. Le borate de chaux est soluble dans l'acide chlorhydrique, et l'ammoniaque ne le précipite plus. Le borate de fer et celui d'alumine sont solubles dans l'acide chlorhydrique ; l'ammoniaque les précipite ; en redissolvant dans l'acide citrique, l'ammoniaque ne précipite plus.

Il n'y a pas de borate tout à fait insoluble.

249. Caractères et dosage. — L'ammoniaque précipite la silice et dissout l'acide borique.

L'acide fluorhydrique forme avec l'acide borique de l'acide fluoborique ; l'acide sulfurique concentré le déshydrate surtout à chaud et dégage du fluorure de bore, colorant les flammes en vert, carbonisant le papier, et répandant des fumées blanches au contact de l'humidité de l'air.

Pour le doser, il faut se débarrasser des matières volatiles, de la silice, s'il y en a, et doser au moyen de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique. En chauffant, tout l'acide borique se dégage à l'état de fluorure de bore, et les bases sont converties en sulfates.

H. Moissan le dosait par l'alcool méthylique et la chaux, d'après la méthode de *Gooch*.

250. Emploi. — L'acide borique sert en médecine comme antiseptique. On en imprègne les mèches des bougies pour les empêcher de fumer. Les maréchaux et les chaudronniers se servent du borax pour nettoyer à chaud la surface des métaux qu'ils veulent souder ; les orfèvres également.

Les chimistes s'en servent pour les essais au chalumeau. En prenant un peu de borax, au bout d'un fil de platine, dont l'extrémité a été recourbée en anneau, en y dissolvant le sel à essayer, puis le plaçant dans le dard de la flamme, la couleur de la perle qui se forme suffit souvent pour savoir quel est le métal qui entre dans sa composition.

En faisant réagir, à très haute température, des fluorures métalliques sur l'acide borique anhydre, H. Sainte-Claire Deville et Caron ont obtenu du fluorure de bore gazeux et ont pu reproduire en beaux cristaux le corindon, le rubis, le saphir, la zircone, etc. D'autres chimistes ont vaporisé l'acide borique à la température blanche, après lui avoir fait dissoudre ces oxydes, et ont reproduit également un certain nombre de pierres précieuses.

BORURES OBTENUS AU FOUR ÉLECTRIQUE

251. — Wöhler et Deville avaient autrefois préparé ce qu'ils appelaient du bore adamantin. Mais on se trouvait en présence de divers composés, entre autres un borure d'aluminium et un borure de carbone. Plus récemment, M. Joly a pu isoler dans ce mélange un borure de carbone : B^6C.

H. Moissan en a repris l'examen dans *le four électrique* et l'a obtenu notamment dans d'excellentes conditions : 1° par union directe de 66 de

bore pour 12 de carbone; 2° par fusion des deux dans le cuivre fondu. Le cuivre est ensuite dissous dans l'acide azotique, le graphite dans un mélange d'acide azotique concentré et de chlorate de potasse, etc.

On obtient ainsi des cristaux d'une excessive dureté et, quoiqu'elle soit inférieure à celle du diamant, ils ont pu servir pourtant à le tailler, tandis que le siliciure de carbone réussissait à peine à le polir, mais non à y produire les facettes de la taille.

On y trouvera également une étude sur le borure de fer, BFe, de nickel et de cobalt, BNi, BCo, et, pour tous les autres qui n'y sont pas décrits, H. Moissan les a traités dans ses cours à la Sorbonne, ainsi que pour les carbures, siliciures, azotures, etc.

Mais nous avons donné une place plus importante au carbure de calcium, auquel nous devons l'acétylène, aux recherches d'un dissolvant du carbone pour produire le diamant, aux siliciure et borure de carbone, qui peuvent rendre de grands services par leur excessive dureté. Nous verrons aussi, aux chapitres spéciaux, le moyen de produire, outre les carbures des métaux, les mêmes métaux purs et décarburés, soit par le four électrique, agissant avec ou sans électrolyse, soit par réduction, au moyen de l'aluminium, qui provient des fours électriques, d'un grand nombre d'oxydes métalliques : *l'aluminothermie*.

AUTRES COMPOSÉS DU BORE

252. — On obtient les autres composés par des réactions indiquées dans la chimie ordinaire, comme l'azoture, le chlorure, le fluorure, le bromure, le sulfure. Mais, si on préférait les produire par l'action directe des corps simples, nous avons vu (**243**) qu'on les obtiendrait.

Le plus remarquable est le fluorure BF^3, qu'on produit en faisant réagir l'acide sulfurique au maximum de concentration sur un mélange d'acide borique anhydre et de fluorure de calcium, mais qu'on obtiendrait aussi par union directe du fluor et du bore.

C'est un gaz très avide d'eau, qui se change dans l'eau en acide fluoborique :

$$\text{(Formule ancienne)}\quad 4BF^3 + 6HO = 3\,HF,BF^3 + BO^3,3HO,$$
$$\text{(Formule nouvelle)}\quad 4BF^3 + 3H^2O = 3\,BF^4H + BO^3H^3.$$

Et inversement, en déshydratant un mélange d'acides borique et fluorhydrique par la concentration à chaud avec de l'acide sulfurique, on reproduit le fluorure de bore.

L'acide fluoborique peut être considéré comme une combinaison

d'acide borique et d'acide fluorhydrique. Il suffit d'ajouter de l'eau à la formule ci-dessus pour s'en convaincre :

$$(\textit{Formule ancienne})\ HF,BF^3 + 6HO = 4HF + BO^3,3HO,$$
$$(\textit{Formule nouvelle})\ BF^4H + 3H^2O = 4HF + BO^3H^3.$$

Le mélange de fluorure de potassium et de borate de potasse n'en fait pas. Mais, si je fais passer un courant, qui aura pour effet de dégager du fluor sur l'anode de platine, ce fluor décomposera l'eau, et formera de l'acide fluorhydrique, en même temps que le borate formera de l'acide borique. Tous deux se rencontreront et formeront de l'acide fluoborique. Quand la potasse reviendra du pôle négatif, au lieu de trouver ces deux acides isolés pour les saturer à nouveau, elle trouvera un acide formé par réaction secondaire, et qui la précipitera, ce qui n'avait pas lieu avant le passage du courant (Voir *actions secondaires de l'acide borique* (**248**), *de la silice* (**234**), *du fluor* (**80**)).

C'est ainsi que le fluor, dont on n'avait jamais par voie aqueuse obtenu la séparation, se sépare, se recombine sous une forme différente, et qu'il est très facile d'en reconnaître la présence dans une dissolution.

CONCLUSION

POUR LES MÉTALLOÏDES

253. Caractères généraux. — Les métalloïdes, corps généralement électronégatifs, se transportent au pôle positif, comme nous l'avons vu pour O, F, Cl, Br, I, S, Se, Te, etc. Ceux qui ne se décomposent pas, comme C, s'y transportent dans leurs composés et notamment leurs acides : acide carbonique, cyanogène, etc.

H en électrolyse se comporte comme un métal, placé entre Zn et Sn.

Az est mitoyen : électropositif dans Az^2O^5 (AzO^5 ancienne formule), électronégatif dans AzH^3.

Les métalloïdes, combinés ensemble, ne se séparent pas, parce qu'ils se rendent au même pôle. Exception est faite seulement pour le sulfure d'antimoine, ce métalloïde ayant des propriétés communes avec les métaux, mais cette propriété se vérifie toujours dans les chlorures anhydres, bromures, etc.

Par action secondaire dans l'eau, plusieurs se décomposent au pôle négatif, comme SO^2, SeO^2, TeO^2, As^2O^3 (AsO^3 ancienne formule), SiO^2 (SiO^3 ancienne formule) ; mais la plupart ne sont que partiellement réduits, et il se dégage beaucoup d'hydrogène.

Pour ceux mêmes qui se réduisent entièrement, comme les oxydes de l'antimoine, ils n'ont pas de rang de dépôt métallique, mais se combinent avec le métal, selon les affinités qui les y incitent, tandis que les métaux, pour des courants suffisamment réduits, se déposent tous à leur rang.

254. Productions intéressantes. — Bien que tout puisse être produit par l'électricité directement, ou par les réactions des produits électrochimiques, nous distinguerons ici ce qui offre un intérêt particulier d'économie ou de pureté spéciale.

L'OXYGÈNE et l'HYDROGÈNE, dans la préparation des acides, peuvent être recueillis comme résidus de fabrication, sans compter les

autres produits obtenus directement dans le bain, comme la magnésie, l'alumine, le chlorure de potassium, le sulfate de potasse.

Le CHLORE, par ses actions secondaires remarquables, nous ouvre un horizon merveilleux pour transformer ou doser une masse de substances.

Nous avons pu retirer des chlorures : du chlore, des hypochlorites, des chlorates, perchlorates, de l'acide chlorique, perchlorique et chlorhydrique, sans compter les métaux et les bases, comme nous le verrons bientôt.

La préparation du FLUOR est le triomphe de l'électrolyse.

Nous avons pu doser, extraire le BROME et l'IODE et préparer leurs composés par l'électrolyse.

Le SOUFRE, extrait à volonté des sulfures et des sulfates naturels, nous a donné un moyen de préparer l'acide sulfurique de tous les composés qui contiennent cet élément, chimiquement pur, et avec une abondance de produits résiduaires de toute sorte.

Nous avons trouvé un moyen merveilleux de doser les sulfites et les hyposulfites, étudié leur action dans les bains galvaniques, et détrôné en grande partie l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins dans les analyses.

Nous avons préparé le SÉLÉNIUM et le TELLURE, et avons montré un moyen, pour les métalloïdes qui nous gênent, de les envoyer à l'un ou l'autre pôle, ou de les faire disparaître à volonté.

L'AZOTE et les azotites purs ont été préparés par électrolyse. Puis nous avons retiré l'acide azotique de l'air au four électrique et des nitrates à froid.

Nous avons extrait le PHOSPHORE des phosphates naturels au four électrique, et de l'acide phosphorique, retiré du phosphate de soude, et que nous pouvons obtenir chimiquement pur.

Nous avons donné le véritable équivalent du phosphore et de l'arsenic, le moyen de les séparer, et un dosage parfait de l'acide phosphorique.

L'ARSENIC nous a fourni une méthode supplémentaire excellente de produire l'ART NOUVEAU.

Nous avons classé l'ANTIMOINE dans les métalloïdes, par des arguments électrochimiques.

Nous avons signalé les essais pour fabriquer le diamant avec du CHARBON, la résistance des électrodes en charbon à l'action des bains, indiqué la préparation du carbure de calcium et des divers carbures métalliques, de l'acétylène et des autres carbures d'hydrogène, et donné une étude sur les cyanures, ferrocyanures, ferricyanures et platinocyanures.

Nous avons produit le SILICIUM amorphe, et signalé la préparation du carborundum et des siliciures métalliques au four électrique.

La préparation du BORE amorphe n'a été obtenue que par des moyens

mixtes, et nous avons signalé celle du borure de carbone et des divers borures métalliques.

Etc., etc. Car ce n'est qu'un résumé des travaux détaillés dans chaque chapitre.

255. Dosages. — Le dosage de l'*oxygène* n'est pratique que pour l'eau. Dans les minerais, on dose l'acide et l'oxyde métallique. L'oxygène est compris.

L'*hydrogène*, à la rigueur, peut être dosé dans les hydracides. Dans les minerais, il ne figure que dans les hydrates; il donne lieu à tant d'actions secondaires que ce serait un dédale d'entrer dans cette voie.

Le *chlore* est toujours dosé à l'état de chlorure d'argent. Il n'y a aucune utilité à y substituer une méthode électrochimique, mais nous réduisons l'argent pour le peser, et l'utilisons à nouveau.

Le *fluor* est dosé par la silice.

Nous avons donné un moyen de doser le *brome* et l'*iode* par électrolyse.

Le dosage parfait du *soufre* est à l'état de sulfate de baryte. Le chlore électrolytique ou l'attaque par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrochlorique nous permettent d'en faire aisément le dosage, en le transformant en acide sulfurique.

En oxydant le soufre à l'état d'acide sulfurique, le *sélénium* et le *tellure* à l'état d'acides sélénieux et tellureux, nous réduisons ces derniers, les oxydons ensuite au maximum et les séparons par l'azotate de baryte.

Le dosage de l'*azote* rentre dans la chimie ordinaire. Nous l'indiquons.

Le *phosphore* est toujours dosé à l'état d'acide phosphorique, après oxydation au besoin par l'acide azotique. Nous avons donné un moyen de le séparer de l'arsenic, de la silice, de la baryte, de la strontiane et de doser toutes les bases qui lui sont unies par l'argent, dont aucun atome n'est perdu, mais resservant indéfiniment.

L'*arsenic*, séparé par l'acide sulfureux et le courant, peut être dosé par les moyens qui servent à l'acide phosphorique, après son oxydation par l'acide azotique ou le chlore électrolytique.

Nous séparons l'*antimoine* des métaux par l'acide azotique, de l'étain par le fer en liqueur chlorhydrique, de l'arsenic par le courant en portant au maximum d'oxydation et dissolvant dans un sulfure alcalin. L'arsenic est devenu irréductible. Nous étudierons les autres moyens au CH. DES ANALYSES.

Le *carbone* est dosé à l'état d'acide carbonique, comme dans la chimie ordinaire.

Il y a plusieurs moyens de doser la *silice* : par dissolution chlorhydrique, en rendant insoluble à 200°, par l'acide fluorhydrique et chassant

le fluorure de silicium par l'acide sulfurique. Nous préférons le bisulfate de potasse en fusion ignée, qui dissout à peu près toutes les bases, et rend la silice insoluble, hors le cas où il peut se former des sulfates qui ne se dissolvent pas.

Pour l'*acide borique*, nous préférons la méthode de H. Moissan : vaporiser au moyen de l'alcool méthylique, après l'avoir isolé au moyen de l'acide azotique, et doser cet acide en le fixant sur de la chaux, dont l'augmentation de poids indique la quantité d'acide.

MÉTAUX

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX

256. Caractères distinctifs en électrochimie. — Les métaux sont des corps électropositifs qui se rendent tous au pôle négatif, en dehors de toute action secondaire. Tels sont le potassium, le magnésium, le nickel, le cuivre, l'or, l'argent, le platine.

Ils y vont selon leur équivalent, et non, comme l'arsenic, le sélénium, le silicium, pour une fraction accidentellement réduite par le sodium ou l'hydrogène des bains, avec une autre portion d'hydrogène, qui s'échappe sans avoir réagi pour faire déposer le métalloïde.

Leur combinaison avec les métalloïdes conduit, s'électrolyse; les métalloïdes vont au pôle positif, comme S dans le sulfure de potassium, Cl dans le chlorure de zinc, $SO^3 + O$ dans le sulfate de cuivre; les métaux se séparent et se rendent à l'autre pôle. S'il y a plusieurs degrés de sulfuration, de chloruration, d'oxydation, il y a toujours 1 équivalent de S, de Cl ou de O qui se rend au pôle positif, et il ne se dépose à l'autre pôle que la quantité de métal qui lui est unie, soit moitié pour un bioxyde, deux tiers pour un sesquioxyde, le double pour un sous-oxyde... *théoriquement*. De là sont venues ces dénominations d'équivalents en *eux* et en *ique*.

Pratiquement, les sels de peroxyde de fer ou d'étain ne donnent pas l'équivalent et laissent dégager de l'hydrogène, ils semblent plutôt des dissolutions de sesquioxyde de fer ou de bioxyde d'étain dans un acide. L'hydrogène réduisant parfaitement les sels de cuivre, les sels de sous-oxyde, comme Cu^2O, donneront exactement le double de cuivre, sans perte. Les bichlorures anhydres, comme le bichlorure d'étain (en formule atomique ou moléculaire, tétrachlorure), semblent rebelles à l'électrolyse; il en est de même du bichlorure de mercure. Ce genre de sel a donc besoin d'être examiné en particulier à chacun des chapitres qui les concerne. J'ai déjà dit ce que je pensais des équivalents en *eux* et en *ique*.

Généralement, en dehors de l'équivalent principal, le dépôt ne concorde pas avec le rendement théorique. Il en est autrement d'un métal, comme le bismuth, dont l'équivalent est 69,17 et à qui on a tenu à donner la formule Bi^2O^3. Comme c'est un artifice de rédaction uniquement, au lieu de la formule BiO, on aura ce qui s'unit à 8 d'oxygène exactement. De même, pour le bichlorure de platine, dont on a fait un tétrachlorure. Que l'on prenne en effet, dans les équivalents anciens : 97,2, ou comme poids atomique moderne le double : 194,4, ce qu'on obtient et ce qui s'unit à 35,5 de chlore = 48,6, et on devrait en électrochimie le formuler PtCl, dans lequel Pt = 48,6 et Cl = 35,5. Il est évident que si, pour assurer la paix du ménage avec la physique, les chimistes ont consenti à doubler ou à quadrupler le chiffre du platine, en le combinant dès lors à Cl^2 ou à Cl^4, ils n'ont pas augmenté pour cela la quantité de métal déposé par l'électricité.

Enfin le caractère le plus saillant est que tous les dépôts faits par les métaux en solution aqueuse, avec des courants modérés variant de $0^a,08$ à $0^a,5$ généralement par décimètre carré, se font l'un après l'autre dans un ordre parfait, et qui est le suivant : *argent*, *palladium*, *or*, *mercure*, *platine*, *bismuth*, *cuivre*, *plomb*, *étain*, *hydrogène*, *zinc*, *cobalt*, *nickel*, *fer* (*à l'état de protoxyde*), *chrome*, *manganèse*, *aluminium*, *ammonium*, *magnésium*, *calcium*, *strontium*, *baryum*, *sodium*, *lithium*, *potassium*.

Ces trois derniers se mêlent un peu, à cause de la solubilité de la soude, de la lithine et de la potasse, qui se forment dans l'eau; j'ai donc dû les classer plutôt par la quantité de base extravasée au pôle négatif dans l'électrolyse des trois chlorures, que par déplacement absolu de l'une par l'autre. J'ai eu en plus forte proportion d'abord la soude, puis la lithine, puis la potasse.

Le chrome ne se sépare du fer que si celui-ci est à l'état de peroxyde.

D'autre part, l'argent, l'or et le mercure se déposent ensemble. On verra, à leur chapitre respectif, comment j'ai pu les séparer.

Le fer, à l'état de sesquioxyde, doit être reporté entre le zinc et le cobalt, mais il est plus difficile de le déposer en cet état.

257. Division des métaux en quatre catégories. — Les métaux qui vont de l'argent à l'hydrogène se déposent tous en liqueur acide, puis l'hydrogène se dégage à la suite. Le zinc, le cobalt, le nickel et le fer ne se déposent qu'en liqueur neutre. Les autres décomposent l'eau pour faire un oxyde et dégagent l'hydrogène; cet oxyde est soluble pour les alcalis, et insoluble ou à peine soluble pour les alcalino-terreux, mais allant de la baryte au chrome inclusivement; leur nomenclature est donc un peu plus étendue qu'en chimie ordinaire.

Pour conserver l'ordre généralement admis, nous diviserons donc ainsi :

Première Catégorie. — Les métaux alcalins, qui forment dans l'eau une base soluble.

Deuxième Catégorie. — Les alcalino-terreux, qui forment dans l'eau une base insoluble ou à peine soluble à froid.

Troisième Catégorie. — Les métaux qui se déposent à l'état métallique en liqueur neutre.

Quatrième Catégorie. — Les métaux qui se déposent à l'état métallique, même en liqueur acide.

258. Conditions dans lesquelles se font les dépôts métalliques. — Les deux premières catégories décomposant l'eau, nous ne pourrons obtenir le métal qu'en fusion ignée, comme le potassium, le magnésium, l'aluminium, et en évitant les oxacides qui seraient réduits.

La troisième donne l'aciérage, le nickelage, les dépôts de zinc dans des bains neutres, et dont nous signalerons les plus parfaits.

La quatrième, à laquelle nous devons l'étamage, le cuivrage, l'argenture, la dorure et le platinage, permet même d'opérer en liqueur acide, comme pour le bain de galvanoplastie : sulfate acide de cuivre, et permet dans les analyses d'en séparer les métaux de ceux des trois autres, en rendant acide ; puis, en neutralisant, on a la troisième catégorie ; après les métaux, les bases insolubles de la seconde ; enfin celles de la première qui restent en dissolution.

Mais, pour des travaux d'art, il y a un choix entre les différents bains galvaniques ; nous en ferons un examen basé sur des études complètes de la question.

Un courant élevé, sur une surface restreinte au pôle négatif, dépose les métaux en poudre ; un courant bien réglé, d'une manière adhérente ; un courant trop lent, en mamelons cristallins. Nous indiquerons par décimètre carré la densité de courant à employer ou de métal à déposer par heure.

Malgré cela, dit *Roseleur*, tout dépôt est un tissu perméable, à travers lequel passent les agents atmosphériques pour oxyder le métal sous-jacent, ce qui fait que la dorure au mercure résiste mieux que la dorure galvanique.

C'est cet état de porosité qui rend le cuivre galvanique dur et cassant. Nous signalerons les brevets d'Elmore, qui, au moyen d'une pression d'agate pendant le dépôt, change l'état moléculaire du cuivre, et le rend doux et malléable. Cette méthode peut s'appliquer à d'autres métaux.

Nous indiquerons aussi les procédés Goldschmidt ou l'*aluminothermie*, qui permet, avec l'aluminium en fine grenaille, de réduire instan-

tanément les oxydes d'affinité inférieure, et de produire ainsi les métaux réfractaires et leurs alliages, de les couler à 2.000°, et d'en faire la soudure autogène, au moyen d'un simple creuset de magnésie, sans chauffage préalable, et d'une poudre d'allumage.

259. Production d'oxydes métalliques. — La production d'oxydes des deux premières catégories se fait naturellement dans l'eau, où le métal s'oxyde à ses dépens, avec dégagement d'hydrogène.

Celle des deux autres catégories, en attaquant une anode du métal par un sel alcalin. Ainsi une anode de zinc, dans du sulfate de soude, donne du sulfate de zinc d'une part et de la soude de l'autre, avant que le sel de zinc ait pu déposer à la cathode. Les deux se rencontrent et font une pluie d'oxyde de zinc. Il en est de même d'une anode de plomb dans le chlorate de soude. L'essai d'une anode dans les différents bains sera fait aux métaux proprement dits, pour savoir quel est le meilleur bain d'attaque à l'anode, de précipitation à la cathode.

Une étude complète des actions secondaires de chaque métal nous permettra de faire à volonté les protoxydes, sesquioxydes, bioxydes, acides métalliques, et d'éviter les oxychlorures, hypochlorites et sous-sels qui pourraient gêner.

Je livre mon secret au public : tout essayer, contrôler et choisir. Puis fabriquer d'une manière irréprochable.

260. Production des sels. — En général, on peut les avoir tous par l'union des acides et des bases. Mais beaucoup de sels peuvent être obtenus directement.

C'est ainsi que nous pouvons extraire les hypochlorites et les chlorates des chlorures naturels, oxyder l'arsénite de soude par l'électrolyse avec l'acide chlorhydrique, dégageant du chlore, dont on chasse les dernières traces par la chaleur ; de même pour l'oxydation des bromures et iodures, etc.

Les sels de la troisième catégorie se font généralement au moyen d'une anode dans une eau acidulée. L'hydrogène se dégage et le métal ne se dépose pas, tant que le milieu est acide. Ainsi on peut produire le protochlorure de fer pur dans une atmosphère d'hydrogène, ou le perchlorure par action secondaire, si on le préfère sous cette forme ; fabriquer le sulfate de nickel à chaud ou de cobalt à froid avec une anode de ces métaux dans l'acide sulfurique étendu d'eau, puis les séparer l'un de l'autre en dégageant du chlore électrolytique d'un chlorure alcalinisé au degré voulu ; combiner le zinc aux acides organiques.

Même, dans la quatrième catégorie, j'ai pu former des sels directement, comme le phosphate et le chromate d'argent, des carbonates et des sul-

fures de divers métaux ; la fabrication des aurates, comme celle des permanganates et des chromates, est facile. Quelquefois j'ai fait intervenir la chimie ordinaire ; très souvent l'électricité m'a donné le produit définitif.

Mais il ne faudrait pas s'aviser de constituer un bain d'argent en dissolvant une anode de ce métal dans du cyanure de potassium, ou un bain de cuivre en dissolvant une anode de cuivre dans l'acide sulfurique étendu. Ces bains travailleraient quand il n'y aurait qu'une partie infinitésimale de cyanure d'argent dans le premier et de sulfate de cuivre dans le second, et ne fourniraient qu'un travail maigre et sans qualité. Il en serait autrement d'une anode de cuivre dans le cyanure de potassium, qui le redissout à la cathode en formant de la potasse, que l'on neutraliserait ensuite par l'acide cyanhydrique. Nous ne le conseillons pas.

Ces bains valent la peine d'être faits avec soin, et les tours de force ne sont pas à louer en industrie.

261. Le triomphe de ces méthodes. — Cet avantage de pouvoir à volonté fabriquer le métal, l'oxyde et les sels est précieux ; je dirai plus, de pouvoir les séparer pour les purifier dans leur fabrication. Mais j'ai voulu m'étendre plus loin. C'est des produits de la nature même que j'ai cherché à les extraire directement.

C'est du minerai de chrome que j'extrais le bichromate ; de la carnallite, le magnésium ; de la calamine et de la blende, de l'acide sulfurique pur et du zinc pur, et, sans autre adjuvant qu'une chute d'eau, une dynamo et un bain d'eau salée, j'en fais sortir près de dix produits ; j'ai eu du cuivre moulé, extrait de son minerai dans un bain froid, pouvant se souder, se marteler, se fondre, ayant toutes les qualités commerciales ; du cinabre, dans les mêmes conditions, j'ai retiré le mercure à volonté ou l'oxyde de mercure ; l'étain, produit par l'électricité, m'a permis de me procurer le protoxyde soluble dans les acides exempts de bioxyde, ou le bioxyde sans protoxyde. J'ai pu dissoudre l'or presque instantanément, par des produits électrolytiques, dans un sable ou un quartz aurifère, le transformer en bain galvanique excellent et le faire déposer sur une lame d'or ou de platine.

Tous les métaux se déposent à leur rang, avec des caractères faciles à reconnaître, dans un minerai presque instantanément dissous par mes nouveaux produits, et qui permettent d'en faire une reconnaissance rapide et un dosage parfait. S'agit-il d'un alliage ? En quelques secondes, je sais quels sont les métaux qui le composent.

Or cela, aucun traité de chimie ne l'a donné jusqu'à ce jour, et c'est là la supériorité de ces méthodes.

PREMIÈRE CATÉGORIE

MÉTAUX ALCALINS

POTASSIUM, SODIUM, AMMONIUM

SUIVIS D'UNE ÉTUDE SUR LE LITHIUM[1] ET AUTRES MÉTAUX ALCALINS

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ALCALINS

262. — A part de très rares exceptions, variables pour chacun d'eux, les sels formés par les métaux alcalins sont tous solubles, et les sels insolubles, chauffés avec la potasse ou la soude au creuset d'argent ou avec leurs carbonates au creuset de platine, se transforment en sels alcalins, qui permettent d'en étudier l'acide ou le métalloïde.

Dans ces conditions, l'électrolyse à froid n'est généralement que la répétition de tout ce que nous avons vu pour les métalloïdes dans la décomposition des chlorures, fluorures, iodures, sulfites ou sulfates, phosphites ou phosphates, etc. Il en sera de même de leurs actions secondaires : réduction du sélénium des sélénites, du tellure des tellurites, de l'arsenic des arsénites, du silicium des silicates.

Je dirai même que, si l'on pouvait transformer une base insoluble de la deuxième catégorie en base soluble, comme la chaux par exemple en sucrant la liqueur, la réduction de l'azotate en azotite s'opérerait aussi bien, de manière que la question de solubilité seule pourrait les différencier.

Et cela, jusqu'à ce que nous tombions sur des métaux d'affinité inférieure, qui ne permettent plus d'opérer cette réduction, ou qui se combinent avec le métalloïde réduit, pour en faciliter la précipitation.

Ainsi, l'acide sulfureux donne du soufre au pôle négatif, mais non s'il

1. Ce chapitre des généralités ne concerne que les trois premiers métaux, et les réactions et qualités qui y sont indiquées ne s'appliqueraient pas entièrement au *Lithium*, dont le carbonate et le phosphate sont presque insolubles.

est combiné à la soude, à l'oxyde de zinc, à l'oxyde de cuivre. Il se dépose avec l'argent dans le sulfite double d'argent et de soude, pour donner à la cathode un sulfure d'argent.

Les arsénites même insolubles, dissous dans l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque ou les cyanures, formeront avec le métal de dépôt un arséniure; les silicates, un siliciure, et ce fait a une grande importance dans les analyses; mais il n'y a plus de silicium sur l'or, l'argent, le platine, le plomb et l'étain, ni d'arsenic sur l'or.

Et c'est précisément à cause de ces variations qu'il faut une étude spéciale à chaque métal. Souvent le chlore, dégagé de l'acide chlorhydrique, nous servira pour porter au maximum d'oxydation le soufre, le sélénium, le tellure, l'arsenic et pour les rendre irréductibles, et, au moyen d'une anode en platine, qui entretient le dégagement du chlore dans le liquide et l'y maintient en dissolution, nous pourrons rendre presque imperceptible le dépôt du silicium.

Par voie ignée, les réactions changent. Tous les acides oxygénés, qui avaient résisté à l'action du potassium et du sodium dans les bains froids, seront réduits, puis une nouvelle action se produira : par exemple, le sulfate de soude produit du sulfure de sodium, dont le soufre a moins d'affinité pour le sodium que l'acide sulfurique et l'oxygène, et part en premier. Il y a donc utilité à les examiner tous.

C'est par voie ignée que nous produirons le potassium, le sodium, le lithium. Quant aux sels d'ammonium, la chaleur les décompose ou les fait passer de l'état solide à l'état gazeux trop rapidement. Ils n'ont pas d'électrolyse à chaud.

Les sels alcalins jouissent d'une conductibilité plus grande que les sels métalliques. Il y a donc utilité à opérer les dépôts de métaux par des sels doubles. Ainsi : sulfate de nickel et d'ammoniaque, bain d'étain au pyrophosphate de soude, cyanure double d'or ou d'argent et de potassium. Le sel alcalin, par exemple le chlorure de sodium, apporte une conductibilité plus grande au sel métallique, comme le chlorure de zinc, et cependant la force contre-électromotrice de polarisation, environ $2^v,45$, est la même pour le sel simple que pour le sel double ou à très peu près. Il n'y a de différence que l'affinité qui unit le sel métallique au sel alcalin.

Les travaux d'art exigent un choix judicieux de ces sels, qui ne donnent pas tous des résultats aussi parfaits, et que nous examinerons à fond.

Quant aux propriétés du potassium et du sodium, de la potasse et de la soude, elles sont en général si semblables que nous serions obligés constamment de renvoyer de l'un à l'autre. Nous les examinerons ensemble, en notant seulement les différences d'équivalents, de voltage, de conductibilité, de solubilité, de caractères, de dosage et d'emplois.

POTASSIUM :	SODIUM :
K = 39.	Na = 23.
1 ampère-heure = 1gr,45782.	1 ampère-heure = 0gr,85971.

263. Équivalents du potassium et du sodium. — Nous ne nous occuperons pas des petites fractions, à un moment où elles sont si peu établies que l'*Annuaire des Longitudes* de 1906 lui-même donne deux tableaux, dont l'un porte K = 39,15 et l'autre = 39,03, Na = 23,05 et l'autre = 22,99. Nos lecteurs pourront suivre les péripéties de ces recherches, sans nous obliger à refaire indéfiniment nos calculs, qui seraient encore à revoir le jour où ce livre serait édité. L'erreur maximum serait de 0,003; puissent-ils n'en commettre jamais de plus fortes, souvent négligées même dans les analyses faites par les membres de l'Institut.

Mais nous nous félicitons grandement que les chiffres 39 et 23 n'aient pas été changés, dans l'établissement des formules atomiques. C'est donc ce que réduira en grammes 1 équivalent d'électricité qui dégage 1 gramme d'hydrogène = 26,7522 ampères-heure, et ceux qui ont étudié du temps des équivalents, comme ceux qui ont étudié sous le régime des formules atomiques, nous comprendront tous, sans qu'il soit nécessaire d'en opérer la traduction. Pour les uns comme pour les autres, c'est ce qu'ils obtiendront, en électrolysant au rouge cerise l'un ou l'autre de leurs chlorures.

Il n'en est pas malheureusement de même des métaux des autres catégories, comme le magnésium, le zinc, le plomb, etc., dont les chiffres ont été doublés, pour satisfaire à la loi des calories spécifiques, et qui sont dès lors devenus bivalents. Aussi 1 équivalent de potassium ne réduira-t-il que $\frac{24}{2}$ de magnésium, et 1 équivalent d'électricité dans un bain que $\frac{65,4}{2}$ de zinc et $\frac{207}{2}$ de plomb, c'est-à-dire ce qui s'unit à 1 équivalent de chlore, métalloïde monovalent. En vertu de la même règle, le chlorure de bismuth $BiCl^3$ donnera par équivalent d'électricité :

$$\frac{207,5}{3} = 69,16,$$

et le tétrachlorure de platine : $PtCl^4$

$$\frac{194,4}{4} = 48,6.$$

En un mot, c'est toujours 35,5 de chlore, métalloïde monovalent, et, au pôle négatif, la quantité de métal qui lui est unie.

264. Force contre-électromotrice de polarisation des sels de potassium et de sodium. — Si nous prenons comme types les chlorures anhydres, dont la décomposition à chaud ne donne lieu à aucune action secondaire, les calories de combinaison sont pour le chlorure de potassium $105^c,7$ et pour celui de sodium $97^c,9$. En divisant le nombre des calories par 23,04, *on obtient pour KCl $4^c,59$ et pour NaCl $4^c,25$.* Il n'y a donc que le voltage supérieur à ces quantités qui travaillera. Si nous disposons de 10 volts, $10^v - 4^v,59 = 5^v,41$ travailleront pour le premier de ces sels, et $10^v - 4^v,25 = 5^v,75$ pour le second.

Mais, dans l'eau, il n'en est plus de même. Berthelot a posé les principes : *lorsqu'il y a une action secondaire, il n'y a à s'occuper que des produits définitifs.* Or ici nous séparons le chlore de l'hydrogène dans l'eau $= 39^c,4$ et l'acide chlorhydrique de la potasse ou de la soude $= 13^c,7$. Total $53^c,1$, qui, divisées par 23,04, font une force contre-électromotrice de polarisation de $2^v,30$. Mais, s'il n'y a pas de vase poreux, le liquide devient alcalin, et le chlore est retenu pour faire un hypochlorite ou un chlorate, selon la température, et un chlorure. Il y a là un calcul assez complexe, et qui a fait adopter à M. *Ribon* le chiffre de $2^v,03$ à $2^v,04$.

Le sulfate de potasse, quant à lui, aurait séparé l'oxygène de l'hydrogène $\frac{H^2O}{2} = 34^c,5$ et l'acide de la potasse $= 15^c,7$; et le sulfate de soude, pour l'acide séparé de la soude, $15^c,85$. Totaux : $50^c,20$ et $50^c,35$: tous deux, en ne cherchant dans le calcul que les centièmes, donnent $2^v,18$.

Tel est le voltage qui serait annulé. On peut donc dire approximativement : sur un bain de sel alcalin, l'effet d'un accumulateur est annulé. En réalité c'est un peu plus, et l'accumulateur qui ne travaille pas apporte sa résistance propre. Mais, en pratique, c'est suffisant. Il en est autrement avec les piles au bichromate, qui sont influencées au delà de la loi d'Ohm ; *il en faut quatre pour avoir un bon travail sur les sels alcalins* ; les accumulateurs ont eux-mêmes un peu ce défaut, et ce n'est pas exagéré d'en avoir toujours au moins cinq sous la main pour les essais, ou même dix, pour peu qu'on veuille un travail sérieux et qu'on ait à vaincre des résistances assez ordinaires.

265. Résistance des sels de potassium et de sodium. — Nous ne détaillerons pas ici la méthode dont nous nous sommes servi. C'est après deux ans de recherches pour avoir un excellent voltamètre, muni d'appareils de la maison Bréguet, voltmètre et ampèremètre, retombant rigoureusement avec ce voltamètre, et tous sels purifiés et dosés, que nous les avons prises pour un grand nombre de sels, d'acides ou de bains de dépôt conseillés dans cet ouvrage. On en trouvera l'indication au CH. DE L'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL.

Qu'il nous suffise de dire qu'elles sont toutes données en ohms-centimètre, c'est-à-dire la résistance qu'aurait un centimètre cube de dissolution, ou, ce qui revient au même, deux lames de platine de 7 centimètres carrés chacune, travaillant uniquement sur leur surface antérieure, et placées à 7 centimètres de distance, car on sait que la résistance diminue proportionnellement à la surface et augmente proportionnellement à la distance.

Pour pouvoir apprécier ce qui se produirait selon la forme des vases, des électrodes, la profondeur dont elles plongent, l'action de leur face extérieure, nous en donnerons des exemples, que nous mesurerons également, afin de dispenser du calcul des tubes de force, dont il est question dans les livres de *Joubert*, et qui permettront aux praticiens de se faire une idée suffisante de toutes les causes qui modifient une résistance une fois connue, au lieu de se livrer à un travail aussi ardu que de cueillir les pommes d'or du jardin des Hespérides, et d'entrer en lutte avec le dragon à cent têtes qui le garde.

Tous nos liquides essayés contiennent la valeur d'un équivalent électrochimique par litre : mais, comme plusieurs ne sont pas assez solubles pour cela, un second essai est fait avec un second liquide n'en contenant que le quart, pour pouvoir établir des comparaisons entre eux.

Jamin, dans son *Cours de physique pour l'Ecole Polytechnique* en 1869, professait que les sels dissous avaient la même résistance qu'en fusion ignée. Depuis qu'on a des appareils de mesure très précis non seulement on a trouvé des différences, mais même pour différents degrés de dissolution. On le verra par ce tableau : un sel dissous au quart n'a pas quatre fois plus de résistance.

Manière de se servir de ce tableau. — Dans un vase contenant une dissolution de $74^{gr},5$ de KCl par litre, ou $7^{gr},45$ par décilitre, si les deux lames de platine ont une distance égale à leur surface, nous aurons $11^{\omega},13$, et, si la distance n'est que moitié, $5^{\omega},565$. D'où il suit que cinq accumulateurs chargés de 10 volts, dont huit travailleront, donneront dans le premier cas :

$$\frac{10^{v} - 2^{v}}{11,13} = 0^{a},718,$$

et dans le deuxième :

$$\frac{10^{v} - 2}{5,565} = 1^{a},436,$$

si la résistance des électrodes est négligeable. En grand la résistance des ohms-décimètre serait dix fois moindre $= 1^{\omega},113$ et des ohms-mètre cent fois $= 0^{\omega},1113$.

RÉSISTANCE DES CHLORURES DE POTASSIUM ET DE SODIUM, DU CYANURE DE POTASSIUM, DE DIVERS SELS DE SODIUM OU MÉTALLIQUES, DES ACIDES, SUR LA BASE D'UN ÉQUIVALENT OU D'UN QUART D'ÉQUIVALENT ÉLECTROCHIMIQUE, FORMANT 1 LITRE DE DISSOLUTION A 15° CENTIGRADES.

NOMS DES SELS OU ACIDES	ÉQUIVALENTS électrochimiques	FORMULES anciennes	FORMULES atomiques	RÉSISTANCE EN OHMS-C. 1 équivalent	RÉSISTANCE EN OHMS-C. 1/4 équiv.
Chlorure de potassium..	74,5	KCl.....	KCl	11,13	37,18
Chlorure de sodium.....	58,5	NaCl	NaCl	13,77	46,30
Cyanure de potassium...	65	KCy.....	KCy	11,55	38,59
Azotate de soude.....	85	NaO,AzO^5 ...	AzO^3Na	15,05	44,44
Sulfate de soude.....	71	NaO,SO^3	$\frac{SO^4Na^2}{2}$	19,82	54,90
Phosphate de soude[1]	71	$\frac{2NaO,HO,PO^5}{2}$	$\frac{PO^4Na^2H}{2}$	*ins. à c. dose*	70,85
Carbonate de soude.....	53	NaO,CO^2	$\frac{CO^3Na^2}{2}$	21,03	44,54
Borate acide de soude ...	101	$NaO,2BO^3$ ...	$\frac{B^4O^7Na^2}{2}$	*ins. à c. dose*	86,65
Hydrate de soude[2]	40	Na0,HO	NaOH	7,41	24,76
Sulfate de zinc	80,7	ZnO,SO^3.....	$\frac{SO^4Zn}{2}$	35,62	92,22
Azotate d'hydrogène.....	63	AzO^5,HO.....	AzO^3H	3,30	10,76
Sulfate d'hydrogène	49	SO^3,HO.....	$\frac{SO^4H^2}{2}$	5,63	20,12
Chlorure d'hydrogène...	36,5	HCl	HCl	3,39	11,45
Acide borique[3]	35	BO^3	$\frac{B^2O^3}{2}$	*ne conduit pas*	
Sulfate de cuivre.....	79,8	CuO,SO^3.....	$\frac{SO^4Cu}{2}$	34,93	96,20
Azotate d'argent.....	170,0	AgO,AzO^5...	AzO^3Ag	13,08	39,92

1. Nous avons vu, au CH. DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE, que l'eau ne jouait pas dans cette formule. En calcinant le phosphate de soude, on a le pyrophosphate dont la résistance est la même.

2. On a quelquefois besoin de constituer des bains de soude très conducteurs. D'après les tableaux de *Kohlrausch*, le maximum de conductibilité est à 15 d'hydrate de soude pour 85 d'eau.

R. à 18° C. = 2,90.

3. L'acide borique ne conduit pas ; il en est de même de l'acide silicique. Quant à l'acide carbonique, qui se produit par le mélange d'un carbonate et d'un acide, il est rapidement entraîné par l'oxygène et l'hydrogène, sans que l'ampèremètre le plus sensible varie.

266. Fabrication du potassium et du sodium. — On trouvera, dans le *Traité de Chimie industrielle* de *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, généralement un grand nombre de méthodes plus ou moins éprouvées, dont les unes sont employées, les autres délaissées, quelques-unes plutôt suggérées simplement. Il importe de n'indiquer que des procédés absolument pratiques.

Les acides oxygénés étant tous décomposés, on pourrait à la rigueur

s'adresser aux corps binaires, comme les chlorures, et certainement on en aurait. Mais ces sels ne fondent qu'au cerise, les métaux y sont à l'état de vapeur, qu'il faudrait entraîner par un gaz inerte. Les silicates seraient attaqués, à moins de les préserver des vapeurs de ces métaux ; tout au plus pourrait-on se servir du tube en fer, en forme de **V**, dans lequel plongerait, au pôle positif seulement, un tube en *porcelaine* et une anode en charbon, ou d'une cornue en fer tubulée, dans laquelle on plongerait un tube en *porcelaine*, entouré d'un tube en fer, du côté du potassium ou du sodium, construction analogue pour le reste à la figure 14, paragraphe **113**.

Or, autant ces procédés sont compliqués industriellement et en grand, autant l'électrolyse de l'hydrate de potasse ou de soude en fusion ignée est facile : 1° on obtient le métal à l'état liquide à la température où l'on opère ; 2° on l'obtient dans un gaz inerte, l'hydrogène ; 3° la construction en est simple, propice à la grande production ; on n'a plus à craindre qu'un courant trop rapide de chlore pénètre dans la chaudière, ni à redouter l'explosion des vapeurs de potassium ou de sodium.

Mais, me dira-t-on, est-ce que le potassium et le sodium ne décomposent pas l'eau de leurs hydrates pour former des oxydes anhydres ? est-ce qu'il y a chance de les déplacer même sans que l'hydrogène se dégage en premier ? L'oxyde de potassium a comme calories : $\frac{K^2O}{2} = 49^c,1$, et l'eau : $\frac{H^2O}{2} = 34^c,5$, il est vrai ; mais la combinaison formée par l'eau et l'oxyde de potassium développe à nouveau 21 calories, ce qui fait $34^c,5 + 21^c = 55^c,5$ pour l'eau combinée. Aussi cette décomposition se fait-elle lentement, et n'entrave-t-elle pas une véritable production industrielle. L'oxyde de sodium a, quant à lui : $\frac{Na^2O}{2} = 45^c,5$, et s'unit à l'eau avec $22^c,7$ qui, ajoutées à $34^c,5$, celles de l'eau, font $57^c,2$ pour l'eau combinée.

Dans le premier cas, $49^c,1$ doivent triompher de $55^c,5$; dans le second cas, $45^c,5$ doivent prévaloir sur $57^c,2$; mais, grâce à Berthollet, y parviennent. La réaction se fait, mais elle se fait lentement, en laissant un produit : K^2O ou Na^2O, dès lors plus facile à décomposer, parce qu'il exige moins de calories ou de volts pour le faire.

Aussi la plupart des méthodes décrites dans cet ouvrage, et les seules pratiques, sont-elles avec les hydrates de potasse et de soude, et la mieux conçue est la méthode *Castner* (*fig.* 21).

Sans entrer dans le détail de cette fabrication, décrite plus amplement dans leur ouvrage, nous allons en fixer les points principaux et vérifier

le bien-fondé de cette construction, en y indiquant toutefois quelques modifications utiles au succès de l'opération.

Une chaudière en fer contient l'hydrate en fusion, maintenu à une température de 20° au plus au-dessus du point de fusion, qui est 310° pour la soude.

La cathode vient du bas et part d'un tube au milieu duquel elle est isolée par l'hydrate lui-même refroidi, et dégage le métal qui se rassemble sur une toile de fer, dans une atmosphère d'hydrogène. Les anodes doivent être faites d'un métal qui résiste à l'action de l'oxygène et le font dégager en dehors et sur le côté.

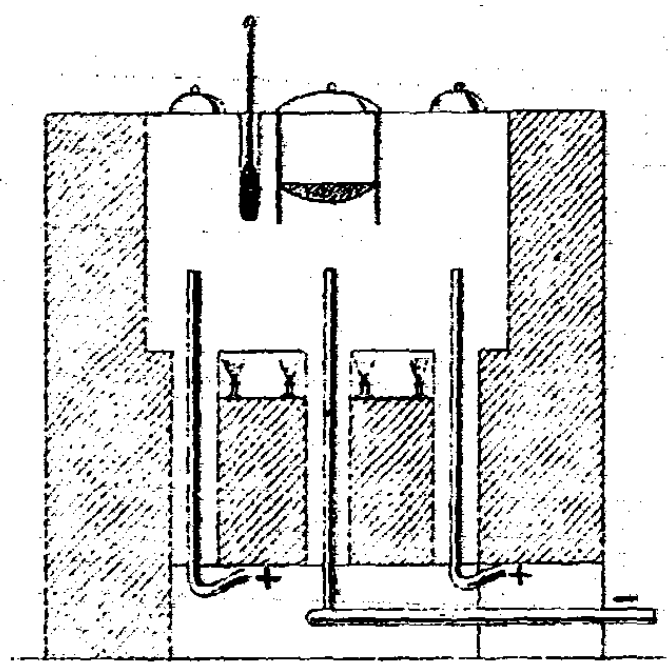


FIGURE 21.

Le chauffage se fait au gaz, les produits de la combustion sont dirigés dans une cheminée. Le métal se rassemble sur la toile métallique, où on le puise de temps en temps avec une cuiller en fer pour le verser dans du pétrole. Cette cuiller est percée de trous à travers lesquels passe l'alcali, et le métal reste. On rajoute de temps en temps un peu d'hydrate alcalin dans le bain pour ne pas l'épuiser.

Maintenant vérifions chacun des points de la fabrication :

1° Quelle doit être la nature des anodes ?

Dans une capsule d'argent, où j'ai fait fondre de l'hydrate de soude pur, j'en ai essayé de trois catégories : en charbon, en argent, en fer. Un crayon Carré s'est désagrégé, a répandu du noir à la surface du liquide, et, en poussant jusqu'au rouge, a brûlé. Il faudrait donc des charbons de choix, de fabrication spéciale, et qui disparaîtraient pour une faute de surveillance. Donc le charbon est peu propice.

Un fil d'argent pur de 3 millimètres a paru bien se comporter d'abord, mais, en prolongeant l'action, s'est creusé en couronne ; de l'argent en éponge s'est étendu sur le liquide. En le dissolvant dans l'acide azotique, l'acide chlorhydrique m'a donné à la suite le précipité caractéristique de chlorure d'argent. Il a pu se former un composé instable, qui s'est défait à cette température, et, bien que l'oxyde d'argent soit détruit à la température du bain, il a été attaqué. Il y a d'autres exemples en chimie : ainsi une lame de zinc suspendue dans un bain de sulfate de soude forme du sulfate de zinc et du zincate de soude. Les deux se décomposent mutuellement, et il se forme de l'oxyde de zinc pur, qui a le temps de

gagner le fond du liquide, bien que les deux sels se détruisent. Ce résultat est identique avec le sulfate de magnésie, dans les mêmes conditions.

J'y ai ensuite substitué un fil de fer de même dimension. Il a travaillé dans la perfection. Tout au plus, en redissolvant la soude dans un acide après l'opération, y ai-je découvert, au moyen du tannate d'ammoniaque, une légère trace de fer, bien impondérable et bien faible, si le fil est propre et nettoyé d'oxyde à sa surface.

2° De quelle nature doit être la cathode?

Le potassium fait des alliages avec les métaux, mais des alliages de simple surface sur les métaux réfractaires. Trois fois j'ai brûlé du potassium dans une petite capsule d'argent; elle n'a nullement été attaquée, mais s'est polie à la surface. Le fer donne un résultat analogue, le potassium à la cathode y adhère, comme l'étain sur le fer à souder, et on peut ainsi l'enlever du bain et le porter dans du pétrole. De ceci, il ressort que la toile métallique, qui est au-dessus de la cathode, a pour effet de fixer le métal alcalin, et de le préserver des soubresauts produits par le départ de l'hydrogène, que le fer réussit partout, et que la chaudière peut être en fer, mais propre et exempt d'oxyde, si l'on ne veut pas avoir à distiller le métal dans un gaz inerte, pour le purifier.

3° Peut-on mettre une cloche en fer entre les électrodes?

Je l'ai essayé, et du potassium ou sodium se déposait sur le bord extérieur de la cloche, où était la cathode, quoique bien isolées l'une de l'autre. Pour vérifier ce qui s'était passé, j'ai transporté la cloche et la cathode dans une dissolution de sulfate de soude, puis fait passer le courant par une anode en platine placée en dehors de la cloche. Je constatai que la cloche entrait dans le courant, et formait anode d'un côté et cathode de l'autre, car : 1° il me fallut davantage de volts : 2° l'amiante que j'avais bourrée entre la cathode et la cloche se trouva imprégnée d'oxyde de fer. Donc, la cloche avait formé anode pour produire du sulfate de fer, et la cathode avait produit de la soude qui avait précipité l'oxyde de fer.

Mais alors, elle avait dans l'hydrate de soude formé anode, pour envoyer l'oxygène dans le compartiment réservé au sodium, et cathode au dehors, pour donner du sodium du côté où était l'air et où se dégageait l'oxygène.

Il faut donc ou ne pas mettre de cloche, ou placer les électrodes en dessous, de manière qu'elle ne serve qu'à recueillir le métal alcalin qui monte. Castner ne les met pas suffisamment en dessous; mais qu'en pense Rathenau? N'eût-il pas mieux fait de faire venir l'électricité par le bas? Son procédé est trop peu développé pour savoir s'il couvre le bain, s'il met une cloche à dégagement.

Il est indispensable de couvrir le bain, et d'écarter par une cheminée

les produits de la combustion, car l'acide carbonique élèverait la température de fusion et nuirait à la pureté des produits.

Mais comment isoler les électrodes, car les hydrates de potasse et de soude attaquent tout? Nous l'avons vu : par ces hydrates refroidis, et pour cela il faut le chauffage au gaz, pour diriger la chaleur uniquement sur la chaudière, et ne pas chauffer dans le bas les tubes isolants.

Tout l'ensemble du procédé indiqué par Castner semble donc absolument logique, en tenant compte des observations faites dans cette étude complémentaire, notamment pour la nature des anodes qui n'est pas indiquée, les soins de surveillance et l'abaissement des électrodes.

Toutefois ce procédé, en décomposant un équivalent d'eau en sus du composé potassique ou sodique, ne donnera par ampère-heure que $0^{gr},72891$ de potassium et $0^{gr},42987$ de sodium, au lieu de $1^{gr},45782$ de potassium et $0^{gr},85974$ de sodium.

Notons en finissant que ces hydrates en fusion ignée sont grimpants, et qu'il faut donner un peu de hauteur à l'appareil pour ne pas souder ensemble les diverses parties du couvercle.

267. Actions secondaires. — Nous avons vu les actions secondaires de l'hydrogène, qui sont les mêmes que celles des sels alcalins à froid dans la réduction du sélénium des séléniites, du tellure des tellurites, de l'acide arsénieux combiné à la soude ou dissous dans l'eau à 100°; du silicate sursaturé de soude par voie ignée, ou de l'acide fluosilicique, de l'acide chlorhydrique ayant longtemps macéré avec de l'aluminium silicié; du moment qu'il y a une anode soluble, absorbant l'acide fluorhydrique ou le chlore et l'empêchant de circuler dans le liquide, on a du silicium, dans toutes les conditions indiquées au **228**.

Cependant il y a deux différences : 1° pour l'acide sulfureux, qui devient irréductible, combiné aux alcalins et à la plupart des oxydes métalliques; 2° l'hydrogène dégage de l'oxyde azotique bioxyde d'azote dans l'acide concentré, et ne réduit pas l'acide dilué; les azotates alcalins sont dans tous les cas changés en azotites.

A chaud, tous les acides oxygénés sont réduits. Il en est de même des oxydes, chlorures, sulfures métalliques généralement, car, pour le baryum, le strontium, le calcium, on ne pourrait pas les isoler par ce procédé, en dégageant du potassium ou du sodium dans leurs oxydes, chlorures, etc. Voir *Préparation du baryum*, **304**.

Nous avons déjà mentionné l'utilité des sels doubles, où le potassium et le sodium, en apportant une conductibilité propre, ou en abaissant la température de fusion, précipitent le métal. Exemples : le potassium dans la préparation du lithium, le sodium dans celle de l'aluminium. Dans la plupart des préparations, où l'on se servait de potassium ou de

sodium conservé dans l'huile de naphte, il suffit de mettre un sel qui le produise par électrolyse, et l'on obtient le même résultat.

A froid, le potassium du cyanure fait déposer l'or et l'argent, comme le sodium du pyrophosphate fait déposer l'étain et le bismuth, et l'ammonium le fer, le nickel et le cobalt.

Mais, dans la constitution de ces sels doubles, il y a souvent un choix judicieux à faire : ainsi le sulfate double de zinc et de potasse ou d'ammoniaque est peu soluble, celui de zinc et de soude ou de magnésie est très soluble ; le chlorure de platine est précipité par les sels de potasse ou d'ammoniaque, et ne l'est pas par ceux de soude. Les acides chlorique et perchlorique, fluosilicique sont précipités par les sels de potasse, et inversement l'acide periodique et le pyroantimoniate acide de potasse le sont par la soude pour le premier ou ses sels pour le second.

268. Caractères distinctifs. — Le potassium est un métal mou, qui flotte sur l'eau, la décompose et enflamme l'hydrogène, auquel il communique une flamme d'un rouge violacé. Il décompose les hydracides en s'emparant du métalloïde uni à l'hydrogène, décompose presque tous les corps oxygénés, s'unit à presque tous les métalloïdes et forme divers alliages. Le sodium, qui lui est souvent préféré, à cause de son prix plus bas et de son équivalent moins élevé, produit les mêmes réactions, mais en dégageant un peu moins de calories ; ainsi il n'enflamme l'hydrogène, en décomposant l'eau, que si celle-ci est de l'eau gommée, arrêtant le globule dans sa course vertigineuse, de manière à concentrer sa chaleur sur un point : l'hydrogène brûle alors avec une flamme jaune.

269. Emplois. — Ce sont des réducteurs puissants, que l'on peut utiliser pour la préparation du bore, du silicium, du magnésium, de l'aluminium, et à qui on doit la réduction d'un grand nombre de corps simples.

Leur utilité est beaucoup moins grande aujourd'hui, où l'on dispose de moyens nouveaux. Cependant ils sont encore utiles aux expériences de laboratoire, pour la préparation industrielle de divers produits, et pour la production de certains composés anhydres purs, comme l'arséniure, le séléniure, etc., par union directe du métalloïde et du métal.

OXYDES DE POTASSIUM ET DE SODIUM

270. — Ces métaux, en brûlant, se combinent à l'oxygène et forment les protoxydes anhydres K^2O, Na^2O, autrefois KO, NaO. Divers moyens de les oxyder permettent en industrie de préparer les peroxydes. Celui de sodium sert pour la préparation de l'oxygène, de l'eau oxygénée, ou

pour le blanchiment. Ce que nous employons dans le laboratoire communément est l'hydrate de protoxyde, potasse et soude caustiques : KO,HO et NaO,HO autrefois, aujourd'hui KOH, NaOH, équivalents : 56 et 40. Cependant, en électrochimie, nous ne nous occuperons que des protoxydes anhydres. En effet 1 équivalent d'électricité dégage dans l'eau K = 39 et Na = 23. Ils s'oxydent aux dépens de l'eau, et forment KO autrefois = 47, NaO = 31, et aujourd'hui $\frac{K^2O}{2} = 47$, $\frac{Na^2O}{2} = 31$, et, à cause du milieu, s'hydratent, en produisant 33c,5 pour la dissolution du protoxyde de potassium dans l'eau, alors que l'hydrate défini ne produit que 21 calories, et, sans nier la stabilité de ce dernier produit, si je le décompose ou le combine, il formera avec l'acide sulfurique, en anciens équivalents, KO,SO^3, avec l'acide chlorique KO,ClO^5, avec l'acide carbonique KO,CO^2, dont l'équivalent d'électricité isolera KO, qui, recombiné avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique, me donnera 1 équivalent de chlorure de potassium.

Pourquoi, alors que tous ces sels cristallisent anhydres, que KO se produit équivalent pour équivalent d'électricité, y ajouter l'eau qui ne joue pas en électrolyse ? L'hydrogène ne compte pas, car, si j'avais employé une cathode de mercure, j'aurais eu le potassium ; j'ai fait réagir le potassium sur l'eau, il a dégagé l'hydrogène par action secondaire uniquement ; sinon, comment un équivalent d'électricité, dégageant 1 équivalent d'hydrogène, m'aurait-il donné en plus 1 équivalent de potasse ? Comment aurais-je pu faire produire au potassium une action secondaire pour réduire l'acide azotique en liqueur étendue, là où l'hydrogène n'aurait plus d'action ?

La chaux, la magnésie ne sont-elles pas dans le même cas ? Elles forment aussi des hydrates directement dans l'eau. Elles ne diffèrent de la potasse et de la soude qu'en ce qu'elles perdent l'eau au rouge. La baryte aussi est dans le même cas, et, quant à elle, ne perd pas son équivalent d'eau en chauffant : question d'affinité simplement.

Et tous les oxydes que nous obtiendrons par électrolyse aqueuse, que ce soit directement, comme l'alumine, ou en les précipitant par la potasse, la soude, l'ammoniaque, qui ne forme pas d'hydrate défini, la chaux ou la magnésie, seront, par le fait du milieu, hydratés. Conséquemment je ne m'occupe que de KO, NaO, ou, si l'on préfère, $\frac{K^2O}{2}$, $\frac{Na^2O}{2}$. Et, bien que, dans le commerce, je doive m'occuper de la quantité d'eau, je ne m'en occuperai pas, dans le simple examen des faits d'électrolyse, pour être amené bien inutilement à des formules aussi gênantes à suivre dans un bain que $Ba\,OH^2 + 8H^2O$, quand je vous

apprendrai à faire de la baryte, qui ne comptera que pour BaO, lorsque je la dissoudrai dans l'acide permanganique, afin de reconnaître la pureté de cet acide.

OXYDE DE POTASSIUM :

$$\frac{K^2O}{2} = 47.$$

1 ampère-heure = 1gr,75686.

OXYDE DE SODIUM :

$$\frac{Na^2O}{2} = 31.$$

1 ampère-heure = 1gr,15878.

271. — On les obtient en chauffant les hydrates de potasse ou de soude avec le potassium ou le sodium. On les obtient également en brûlant le métal dans l'air sec et débarrassé de son acide carbonique ou dans l'oxygène sec, mais on est exposé alors à les avoir mêlés de peroxydes.

Préparation de leurs hydrates. — Leurs hydrates KOH, anciennement KO,HO = 56; NaOH, autrefois NaO,HO = 40, peuvent s'obtenir par un grand nombre de procédés électrolytiques. Nous en avons obtenu dans l'électrolyse des sels pour en retirer les acides, mais pouvant retenir des traces d'acide. *Wagner*, *Fischer* et *Gautier* s'étendent sur un très grand nombre de méthodes proposées, et parmi lesquelles il importe de faire un choix.

Vautin propose les chlorures en fusion ignée avec cathode de plomb ou d'étain fondu. Ce procédé donne du chlore pur qu'on utilise, et un alliage de potassium ou de sodium avec le plomb fondu. On décompose cet alliage par un jet de vapeur, et on obtient de la potasse ou de la soude. *Hutin* ajoute aux anodes de charbon du plomb, qui fond pour enrichir l'alliage, le maintenir par son poids au fond du liquide, et en même temps entrer en combinaison avec le chlore pour fournir du chlorure de plomb, qui se décompose en même temps que le chlorure alcalin. Cet alliage peut servir pour la transformation des azotates en azotites, des sulfites en hydrosulfites. Chauffé au rouge sombre, en présence de l'air, il donne un plombate alcalin, d'où l'on peut retirer, par un traitement dans l'eau, le peroxyde de plomb.

Mais, pour préparer la potasse ou la soude, l'électrolyse des solutions aqueuses est plus avantageuse.

Pour les électrodes qu'ils étudient, nous n'en ferons pas d'examen nouveau, après l'étude si complète du paragraphe 203, auquel on pourra se référer, si on veut employer des électrodes en charbon : dans le laboratoire, nous donnons toujours la préférence au platine. Puis vient une longue énumération de diaphragmes de toute nature. En fait de diaphragmes, surtout quand il s'agit du chlore, le seul que l'on doive recommander est le vase poreux en terre de porcelaine, qui sépare bien

les liquides, et qui est complètement inattaquable; mais, comme il oppose une résistance au courant, de manière à n'en laisser passer que 40 0/0 environ, rien n'empêche d'en employer plusieurs, ainsi que nous l'avons laissé pressentir au 40, comme commentaires de la figure 7.

Que penser des procédés par amalgamation? Le potassium ou le sodium forment avec le mercure un amalgame, que l'eau décompose, pour en retirer ensuite la potasse ou la soude. Mais la difficulté est de préserver cet amalgame de la décomposition très rapide qui s'opère dans le bain. La véritable solution a été donnée par *Kellner*.

En mettant le mercure dans un vase poreux, de manière à lui faire dépasser le haut du liquide suffisamment, l'amalgame plus léger monte immédiatement sur la partie sèche, en haut du mercure. Si celui-ci a été purifié de tout métal étranger (Voir CH. DU MERCURE), comme aucun métalloïde ne peut suivre le même chemin, il suffira de le décomposer par de l'eau distillée pour avoir la potasse ou la soude chimiquement pure.

J'ai ainsi électrolysé un bain de sulfate de soude, et obtenu de la soude pure, dans laquelle le chlorure de baryum acidulé ne m'a pas donné le

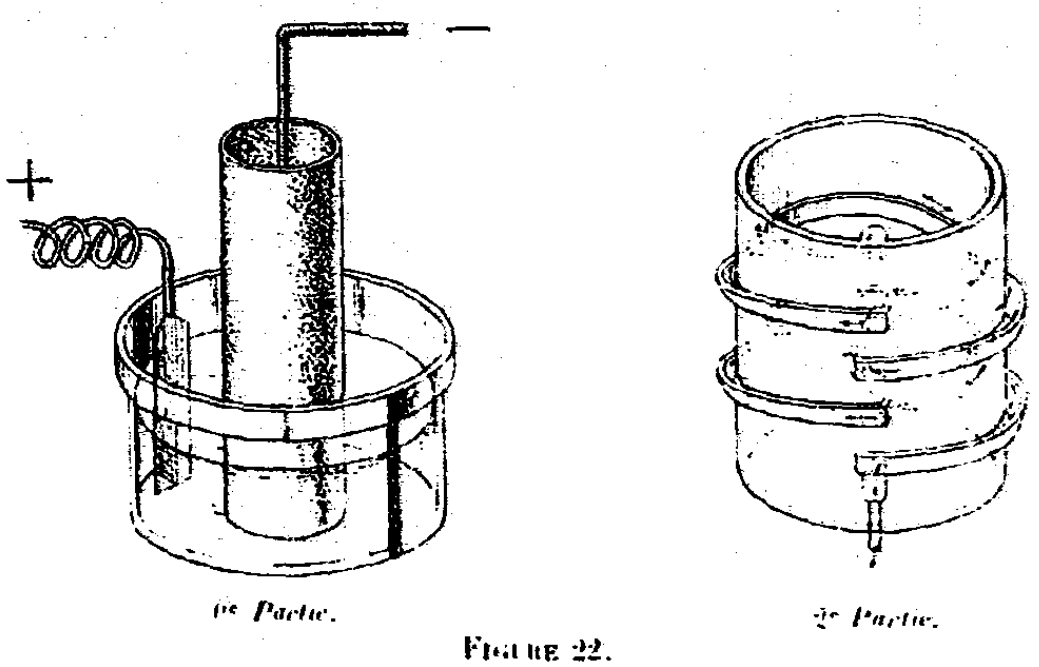


FIGURE 22.

plus léger précipité. Il n'y avait pas la plus petite trace d'acide sulfurique, qui ait suivi à travers le mercure (*fig.* 22, 1re *partie*).

Mais les sels formés par des acides oxygénés sont impropres. Le courant de ma petite dynamo, pour 23 volts, ne me donna pendant les premiers temps que 2a,5 difficilement, puis tomba désespérément. Voulant tirer au clair ce qui s'était passé, je laissai séjourner mon vase poreux dans l'eau pendant un jour, en renouvelant l'eau plusieurs fois, puis je recommençai dans les mêmes conditions avec une dissolution d'acide sulfurique, contenant le même équivalent d'acide. Le courant ne fut plus que de 0a,5. En passant une baguette de verre contre le vase

poreux et le mercure pour écarter les bulles d'hydrogène, je montai à $0^a,7$, pour retomber aussitôt à $0^a,5$.

Je saturai l'acide à moitié par du carbonate de soude dosé, pour constituer le bisulfate. Après avoir obtenu $0^a,5$ au coup de fouet, je tombai à $0^a,1$. La moyenne du courant fut $0^a,25$ pendant une heure, sans me donner la plus légère trace de soude. Il ne faut pas oublier que l'acide sulfurique conduit mieux que le sulfate de soude.

J'en tirai deux constatations : 1° les bulles d'hydrogène écartent le mercure de la liqueur acide; 2° une fois parvenu au niveau du bisulfate, on n'obtient plus que de l'hydrogène. Le sulfate d'hydrogène, combiné au sulfate de soude, se conduit, pour ces faibles courants, comme un sulfate métallique dans les sels doubles. Mais, de même que la séparation des métaux ne se fait que pour des courants très réduits, dans les essais d'électrolyse du sulfate de soude sans mercure, et où je maintenais un courant élevé avec facilité, j'ai pu obtenir la séparation de l'acide sulfurique de la soude (**120**).

Ajoutons que la solubilité du sulfate de soude essayée est de 9 0/0 à 10° et celle du chlorure de sodium de 33 0/0, que le chlore se dégage et ne donne pas lieu à la même lutte d'affinité que l'acide sulfurique, pour s'emparer à nouveau de la soude. Je recommençai donc avec une dissolution de chlorure de sodium dans les mêmes conditions, j'obtins 4 ampères, et les volts tombèrent à 19, puis la température s'éleva dans le bain, et j'obtins successivement 5, puis 6 et finalement 7 ampères; il ne restait plus que 17 volts.

J'eus, en cinq quarts d'heure, 7 ampères-heure, c'est-à-dire de quoi libérer 0,26 équivalent. La température du mercure ayant monté, les échantillons prélevés m'avaient fourni 50 0/0 du rendement théorique; puis, le mercure se refroidissant, j'obtins en tout 76 0/0; il restait un gros magma d'amalgame encore dans le haut; mais, à l'inverse des amalgames, qui se décomposent si rapidement dans le bain lui-même, ces amalgames noyés par le mercure en excès ne se décomposent bien qu'avec le concours de la chaleur. Mon opinion est qu'on peut obtenir 80 0/0 du rendement théorique, quand la chaleur est maintenue.

Les essais de rendement ont été faits au moyen du flacon compte-gouttes, dans lequel je mets de l'acide chlorhydrique, dont 16 gouttes 1/4 font un équivalent en centigrammes, jusqu'à ce que le papier de tournesol rougisse.

La soude recueillie était absolument pure. A la vérité, elle déposa de l'oxyde mercurique hydraté. En la filtrant sur de l'amiante, j'obtins un produit parfait. Je forme ce filtre, en tassant très légèrement des filaments d'amiante au fond d'un entonnoir, juste assez pour que le liquide passe clair. La filtration est très rapide, le lavage se fait aussi

très rapidement, et ces sortes de filtres me permettent de filtrer les alcalis caustiques, l'acide chromique, l'eau régale, tout ce qui attaquerait les filtres en papier. On en enlève les dernières traces par le courant.

Cette lenteur de décomposition de l'amalgame a inspiré à Kellner une nouvelle disposition représentée dans la *seconde partie de la figure* 22.

Il dispose autour d'un cylindre des gouttières hélicoïdales, où il fait circuler un mince filet de mercure, qui se charge, dans le bain, de métal alcalin. Ces gouttières sont en partie extérieures, en partie intérieures au cylindre. Par une différence de potentiel convenablement ménagée, le mercure joue comme cathode sur une des faces, comme anode sur l'autre, où il cède à l'eau toute la potasse ou la soude qu'il peut contenir. Pour nous, cette disposition est plus ingénieuse que pratique : le moindre changement de courant, une surveillance qui ne sera pas assez précise, laisseront le mercure se charger trop de métal, ou s'attaquer d'une manière trop vive, et il se formera de l'oxyde de mercure.

D'autres décomposent l'amalgame par la vapeur, mais celle-ci divise le mercure en une infinité de petites gouttelettes, qu'il est très difficile de récupérer et de rassembler ensuite.

Conclusion. — Tout dépend du but que l'on veut atteindre. Si l'on se propose de fabriquer la potasse ou la soude en grand, pour les besoins industriels, sans souci de quelques traces de produits étrangers et des pertes de rendement (49), on se sert d'un ou de plusieurs vases poreux, montés comme il est indiqué à la figure 8, qu'on installe dans un bassin, représenté pour toutes ces préparations à la figure 7, et on couvre le bain.

On obtient ainsi de la potasse et de la soude suffisamment commerciales, pour faire le savon par exemple. On a en plus le chlore, l'hydrogène, et on peut même en retirer l'acide chlorhydrique (70 et 71).

Si l'on se propose des produits purs, on opère comme nous l'avons fait ; pendant que le courant passe, la chaleur est suffisante pour la décomposition de l'amalgame. Or rien n'est plus facile que d'entretenir la chaleur, soit au bain-marie, soit par tout autre moyen. Le plus élégant serait un rhéostat dans un tube d'émail, comme les réchauds électriques.

272. Actions secondaires. — Nous avons vu que, dans les sels doubles, le potassium ou le sodium précipitent le métal inférieur à la cathode. Il en est autrement si nous dissolvons une anode, par exemple de nickel, dans du chlorure de sodium. Le sodium parvient à la cathode avant qu'il y ait du chlorure de nickel dans la liqueur, décompose l'eau, et forme de la soude. Quand le chlorure de nickel y arrive, venant du pôle positif, les deux se rencontrent, et précipitent de l'oxyde de nickel, en reformant le chlorure de sodium primitif.

De même une anode de zinc dans une dissolution de sulfate de soude,

une anode de plomb dans un bain de chlorate de soude. Il se fait une pluie d'oxyde de zinc ou de plomb, au milieu du liquide qui n'a pas changé.

Mais il y a quelques précautions à prendre : si l'oxyde est soluble dans l'alcali, à moins d'une grande agitation pour refaire au plus vite le sel neutre, le métal sera décomposé : ZnO dans NaO, Sn dans KO.

Les chlorures sur le cuivre donnent un sel cuivreux : les sulfates, un sel cuivrique. Il y a donc de plus un choix judicieux à observer, et que nous indiquerons pour chacun.

L'acide carbonique de l'atmosphère, surtout dans les pièces où existent des appareils de chauffage, s'unit à la potasse et à la soude, une fois libres. Si l'on prépare un acide, l'acide carbonique part en premier, et diminue le rendement. S'il n'y a pas de vase poreux, le bain, s'il est alcalin, retient aussi de l'acide carbonique, et dès lors se charge de carbonates. Il peut ensuite précipiter la silice et l'alumine, empêcher la formation des azotites, décomposer un bain de plombite de soude, et augmenter quelquefois le voltage nécessaire à la décomposition du bain. Il faut couvrir les bains alcalins.

Le chlore, produit sur une anode insoluble, forme un hypochlorite et un chlorate à chaud. Sur les oxydes déplacés par action secondaire, il peut transformer le protoxyde de fer en oxychlorure, alors que, sur la magnésie, il la change en hypochlorite.

Dans les mêmes conditions, le cyanogène forme un cyanure et un cyanate.

Leur action dissolvante peut s'exercer vis-à-vis de substances, comme le sulfure d'arsenic, le phosphate d'alumine, et les faire entrer dans le courant pour les décomposer. Inversement elles en précipitent d'autres, comme l'oxyde du sulfate de cuivre, et les phosphates des biphosphates métalliques, qu'elles décomposent, et les y soustraient.

L'étude des métalloïdes et des acides nous a montré comment ils fonctionnent quand ils sont unis aux alcalis et par conséquent solubles. Dans l'étude des métaux, des oxydes métalliques et des sels, nous devons trouver également un acide qui les rende tous solubles, et le meilleur est l'acide chlorhydrique (74, 75), mais après en avoir étudié toutes les actions secondaires, déjà esquissées au 50, et dont nous ferons à chaque métal une étude complète.

273. Caractères distinctifs. — En chimie ordinaire, la potasse et la soude se reconnaissent à ce qu'elles ne donnent de précipité avec aucun des réactifs qui précipitent les métaux : hydrogène sulfuré pour la dernière catégorie, sulfure d'ammonium pour la troisième, carbonate d'ammoniaque ensuite pour la seconde ; on sait par là qu'on a affaire

à la première : les métaux alcalins. On peut même par le carbonate d'ammoniaque les éliminer tous, pourvu, s'il y a de la magnésie, qu'on emploie le protocarbonate.

Pour n'en pas mettre un excès, qui pourrait redissoudre certains oxydes, on opère au moyen de deux verres témoins. Dans le premier, on met un peu du réactif, et de temps en temps, en versant lentement, on essaye avec une baguette de verre, après agitation et repos, un peu du liquide qui s'est éclairci à la surface. Quand il n'y produit plus de trouble, on a mis dans le second en réserve un peu du liquide à essayer, on en reverse et on recommence; on pressent ainsi le moment où la réaction se termine, et on peut y mettre une grande précision.

En électrochimie, on sait qu'il n'y a pas de métaux de la quatrième catégorie, s'il ne s'en dépose pas en liqueur acide; de la troisième, s'il ne s'en dépose pas en liqueur neutre; ensuite de la deuxième, s'il ne se dépose pas d'oxyde à la cathode, et, comme il y en a qui sont un peu solubles, si les carbonates ou l'acide sulfurique n'y produisent aucun trouble.

On peut aussi reconnaître la potasse, si, en la combinant à l'acide fluorhydrique, et en mettant de la silice à sa disposition au pôle positif, il se fait un précipité : fluosilicate de potasse.

Elle précipite par l'acide fluosilicique, perchlorique. Au chalumeau, les sels de potasse fondent à une température plus ou moins élevée, et donnent une flamme d'un rouge violacé. La moindre trace en est décelée par le chlorure de platine, mêlé d'alcool éthéré.

La soude se reconnaît souvent à ce qu'elle n'est précipitée par aucun de ces réactifs. En liqueur alcaline, elle l'est par l'acide periodique, qu'on peut produire même par le courant (**102**); le pyroantimoniate acide de potasse la précipite dans les sels neutres (**194**). Ses sels fondent et communiquent une couleur jaune à la flamme du chalumeau.

274. Dosage. — En chimie ordinaire, on dose ordinairement la potasse par le chlorure de platine et l'alcool éthéré. On peut aussi la doser par l'acide perchlorique, saturé de perchlorate de potasse. On a vu, au **66**, le moyen de l'obtenir.

L'ammoniaque étant volatile, et la lithine facilement précipitable, on dose ordinairement la soude par différence, en la pesant à l'état de sel et la vérifiant pour sa pureté, à savoir que rien n'y puisse être précipité par les divers réactifs. Si on tient à la doser, on s'adresse au pyroantimoniate acide de potasse.

275. Emplois. — Ce sont des dissolvants puissants, qui servent au nettoyage. La potasse, toutes choses égales d'ailleurs, donne des savons

plus mous que la soude. Dans le laboratoire, elles servent à précipiter les oxydes métalliques, qu'on peut ainsi laver, doser ou combiner à un acide de son choix.

En chimie électrolytique, elles peuvent, au creuset d'argent, attaquer les sels insolubles, se combiner à la partie métalloïdique, pour en permettre l'électrolyse; la partie insoluble, formée d'oxydes métalliques, peut être reprise par un acide et électrolysée à son tour.

Elles nous rendront donc des services tout particuliers dans les analyses.

Elles servent dans la pile de Lalande et Chaperon, et dans certains genres d'accumulateurs.

SELS DE POTASSIUM ET DE SODIUM

276. État naturel. — Les végétaux fabriquent des acides tartrique, citrique, oxalique, etc., qui s'unissent à la potasse du sol. Leur incinération forme de ces sels végétaux du carbonate de potasse, d'où on l'extrayait autrefois.

Le sol contient en effet des débris de roches feldspathiques, ou silicate d'alumine et de potasse (vernis de porcelaine), que l'on voit briller en petits cristaux, quand on regarde une motte de terre au soleil. Depuis, on a traité le feldspath lui-même pour en retirer la potasse plus abondamment.

Aujourd'hui on l'extrait principalement des mines de Stassfurt, en Allemagne, où l'on trouve, dans les dépôts des mers antérieures, le chlorure de potassium, et le chlorure double de magnésium et de potassium (*carnallite*), qu'il suffit de dissoudre à chaud et de laisser refroidir pour en séparer le chlorure de potassium, qui est moins soluble et se dépose. On la retire également des salins de betteraves, des cendres de varechs et des eaux mères des marais salants.

L'azotate de soude et le chlorure de potassium, en réagissant l'un sur l'autre, par des différences de solubilité, permettent de produire l'azotate de potasse; l'acide sulfurique réagissant sur le chlorure donne le sulfate, etc.

La potasse existe aussi dans la *Kaïnite* et dans beaucoup d'eaux minérales.

Le chlorure de sodium se trouve, quant à lui, dans l'eau de la mer, d'où on l'extrait de temps immémorial, et où il forme une mine en quelque sorte inépuisable. On comprend que son bas prix, son équivalent qui en exige pour une réaction une quantité moindre, fassent préférer souvent la soude à la potasse. Ses sels sont en général plus solubles, ce qui est souvent une qualité; en revanche, ils sont quelquefois

trop hygrométriques, comme le bichromate de soude, qui tombe en déliquescence à la température ordinaire.

L'azotate de soude existe au Chili, mêlé de chlorure et d'iodure ; le sulfate de soude en Hongrie et en Espagne, et peut être retiré de la mer ; le chlorure de sodium forme également le sel gemme et se trouve dans une masse d'eaux courantes et minérales ; le bicarbonate dans les eaux gazeuses de Vichy, d'Apollinaris ; le borate dans certaines contrées d'Asie et d'Europe.

277. Électrolyse à froid de ces sels. — Le chlorure de potassium donne un hypochlorite (eau de Javel) ; celui de sodium, un hypochlorite également (eau de Labarraque). A chaud, ils donnent des chlorates.

Le bromure et l'iodure opèrent de même, mais dévoilent la couleur du brome et de l'iode, qui persiste dans la liqueur.

Le fluorure donne de l'acide fluorhydrique, qui se recombine à l'alcali.

Le sulfate donne de l'acide sulfurique et l'alcali ; dans certains cas déterminés (**124**), on a l'acide persulfurique.

Le sulfure, du soufre sans oxygène et l'alcali.

Le sulfite, de l'acide sulfurique et l'alcali.

L'hyposulfite, du soufre, de l'acide sulfurique et l'alcali.

Le séléniate donne de l'acide sélénique et l'alcali.

Le séléniure, du sélénium sans oxygène et l'alcali.

Le sélénite, du sélénium avec un peu d'hydrogène, de l'acide sélénieux et de l'oxygène.

Les composés du tellure opèrent de même ; le tellurure donne du tellure avant le passage du courant.

L'azotate donne de l'acide azotique et un azotite, qui, traité par un acide, peut fournir l'oxyde azotique ou bioxyde d'azote.

Le phosphate donne l'acide phosphorique et l'alcali.

Le phosphite, l'acide phosphoreux et l'alcali.

L'hypophosphite, l'acide hypophosphoreux et l'alcali.

L'arséniate, l'acide arsénique et l'alcali.

L'arsénite, l'acide arsénieux et arsénique, l'arsenic et l'alcali.

Le carbonate, l'acide carbonique retenu jusqu'au niveau du bicarbonate et l'alcali. Dans un mélange réfrigérant, on a des percarbonates.

Le silicate, l'acide silicique et l'alcali, et, selon sa nature, dans des cas déterminés, le silicium.

Tous donnent de l'oxygène et de l'hydrogène, sauf les corps binaires, dont le chlore, brome, iode, soufre, sélénium, tellure partent avant l'oxygène, ou les sulfites qui l'absorbent, quand le courant ne dépasse pas 1 ampère et demi par décimètre carré. Seul le fluor chasse l'oxygène, fortement ozonisé, parmi les sels binaires.

De même l'hydrogène disparaît partiellement dans le cas de réduction des séléniites, tellurites, arsénites et silicates.

Enfin, ces sels exercent des actions secondaires si nombreuses les uns sur les autres que je renvoie à l'étude de chaque métalloïde pour ne pas en couvrir des pages indéfinies : action du fluor sur l'acide borique et silicique ; du chlore sur le brome, l'iode, le soufre, le sélénium, le tellure, l'acide arsénieux ; de l'acide sulfureux sur les arsénites et arséniates, des sulfures sur les séléniures, tellurures, arsénites, etc.

278. Électrolyse par fusion ignée. — Le chlorure de potassium fond au rouge cerise ; avec anode en charbon et cathode en charbon ou en fer, il donne du chlore et du potassium. Le bromure, dans les mêmes conditions, donne du brome et du potassium ; l'iodure, de l'iode et du potassium. Ceux de sodium travaillent de même.

Le sulfure, un polysulfure, avec sulfuration de l'anode ; le polysulfure peut ensuite retenir le potassium ou le sodium.

Le sulfate fond au cerise blanc. Il se change au pôle négatif en sulfure, dont le soufre part en premier et peut altérer les vases métalliques, comme la potasse et la soude, par le départ de l'acide sur anode de platine, peuvent altérer les vases siliceux.

L'azotate fond au rouge naissant. Il donne du peroxyde d'azote et de l'oxygène sur une anode de platine, et de l'azotite basique au pôle négatif. Une anode en charbon y brûle avec une conflagration dangereuse.

Le chlorate serait, quant à lui, plus dangereux encore à essayer, et ne donnerait rien d'intéressant : du chlorure et de la potasse au pôle négatif, un acide explosif et de l'oxygène au positif.

Le phosphate, au rouge, c'est le pyrophosphate. Désespérant de le fondre d'une manière convenable à la lampe-forge, je l'ai fondu au gaz oxhydrique entre deux crayons Carré, à la chaleur blanche. J'ai bien vu les gaz se dégager, mais il est évident que toute trace de phosphure produit par le sodium, ou de phosphore réduit par l'anode en charbon, dans ces conditions, se serait réoxydé à l'instant même. Aussi n'y ai-je trouvé aucun changement.

Mais on peut l'augurer par ce qui s'est produit sur le sulfate qui, après l'électrolyse, a précipité en noir les sels de cuivre et dégagé de l'acide sulfhydrique dans l'eau acidulée.

Nous avons vu comment ces deux genres de sels se comportent au four électrique. Le charbon réduit les sulfates et phosphates de chaux, puis chasse le soufre et le phosphore par une action ultérieure, en formant du carbure de calcium. Ici, ils resteraient, selon toute apparence, à l'état de sulfure et phosphure de sodium, le carbure de sodium ou de potassium ne s'y formant pas.

L'arsénite ou l'arséniate devraient, dans les mêmes conditions, donner un arséniure au pôle négatif, et, au pôle positif, de l'arsenic ou ses composés oxygénés, plus ou moins réduits par l'anode en charbon. Sans intérêt.

Le carbonate fond au cerise blanc : il brûle l'anode en charbon, en laissant dégager de l'acide carbonique provenant de son oxygène. Il est probable que le sodium ou le potassium le réduit au pôle négatif, avec tendance à devenir alcalin. Mais quel est le vase qui résisterait ? Il attaque déjà la porcelaine, l'argent fond à cette température, et le fer y décompose la potasse.

Le silicate doit théoriquement donner du silicium. Pratiquement, si on le produit par attaque des carbonates au moyen de la silice, il décompose la moindre trace de carbonate restant, et donne un résidu de charbon ou dégage de l'oxyde de carbone, selon la proportion. Si on le produit par la potasse ou la soude, il faut trouver un vase qui résiste et des électrodes qui ne donnent pas d'acide carbonique. Je l'ai essayé, en fondant du sable et du carbonate de soude au chalumeau oxhydrique sur deux crayons Carré et un fond de charbon. En reprenant par l'azotate de potasse en fusion, qui brûle le charbon, et le carbonate de soude qui, ajouté en sus, brûle le silicium, je n'ai trouvé dans l'extrémité du charbon négatif que des traces imperceptibles de silice, précipitées par l'acide chlorhydrique et redissoutes par la soude.

Le borate donne du bore, qui attaque les carbonates, les silicates, et qu'il est très difficile de recueillir.

Le cyanure de potassium fond au rouge sombre et donne du potassium au pôle négatif ; mais, outre ses dangers et son prix, il attaque une anode en platine, et les crayons Carré y sont mis en lambeaux. Pourtant *Pelouze* et *Frémy* disaient qu'on pouvait l'électrolyser avec une anode en graphite, et obtenir du potassium.

279. Production électrolytique de ces sels. — L'électrolyse nous a déjà permis d'en préparer un certain nombre, comme les chlorates, bromures et bromates, iodures et iodates, arséniates, etc. Elle nous a donné les acides et les bases, qui nous permettent de les faire tous. Souvent les procédés de la chimie ordinaire seront plus avantageux que d'unir l'acide sulfurique à la potasse, par exemple : mais, si l'on se sert de cette dernière, en sel double, pour précipiter la magnésie du chlorure de magnésium contenu dans la carnallite, on obtiendra, comme résidu, du chlorure de potassium. De même, si nous attaquons un sulfure métallique par le chlore que dégage au pôle positif l'acide chlorhydrique, il est facile d'en chasser les dernières traces par le courant, on n'aura plus qu'un sulfate, et la précipitation par la soude nous donnera du sulfate de soude.

On prépare aujourd'hui le carbonate de soude par le bicarbonate d'ammoniaque, et il est facile de transformer par le courant le carbonate d'ammoniaque en bicarbonate, ou le bicarbonate de soude en carbonate.

Plus tard, nous ferons des permanganates et des bichromates. Nous avons déjà transformé les sulfites en sulfates. Les principes sont posés et, selon les besoins, on pourra, par des procédés spéciaux, en réussir à nouveau un très grand nombre.

Dans l'électrolyse des sels doubles, le sel alcalin nous restera souvent, comme résidu de fabrication.

280. Leur emploi. — L'azotate de potasse sert pour la poudre noire, le sulfate comme engrais, le chlorure de potassium pour la préparation de la potasse et de divers sels, le bromure et l'iodure pour la médecine et la photographie, le chlorate pour les allumettes sans phosphore et les explosifs, le carbonate pour le lessivage, le silicate pour la fabrication du cristal; le chlorure et le silicate sont également employés comme engrais. Le cyanure entre dans la composition de certains bains, tels que ceux d'argenture et de dorure galvaniques.

L'azotate de soude sert comme matière fertilisante, et pour la production de l'acide azotique et de l'azotate de potasse : le sulfate, comme purgatif pour les animaux, et pour la production du carbonate de soude (*procédé Leblanc*); le chlorure, pour la cuisine et la production du carbonate de soude (*soude à l'ammoniaque*); le phosphate, dans les laboratoires; le carbonate pour le nettoyage, le borate acide pour braser les métaux; le silicate de soude et de chaux forme le verre ordinaire.

L'outremer est un composé d'argile et de sels de sodium dans un état particulier.

AMMONIUM :

$AzH^4 = 18.$

1 ampère-heure = 0gr,67284.

281. La théorie de l'ammonium en électrolyse. — La chimie organique nous offre souvent l'exemple de ces groupements qui jouent le rôle d'acides et de bases, ou, comme on les considère aujourd'hui, de radicaux qui s'unissent à un métal, ou de corps composés jouant le même rôle que les métaux. Le cyanogène joue le rôle des premiers, l'ammonium des seconds. Tant que dure le groupement, ils le remplissent; mais que la moindre affinité supérieure se manifeste, que seulement leur instabilité propre l'emporte, ils se décomposent dans leurs éléments ou forment des produits appartenant à la chimie minérale.

L'explosion d'une cartouche de fulminate de mercure dans le cyanogène, l'action de l'eau, du chlore ou du temps sur ses divers composés mettent en évidence ce fait pour le premier de ces corps. Une série d'étincelles électriques, les phénomènes de nitrification, l'action du chlore et de ses similaires nous en donnent des exemples pour le second; encore n'ai-je considéré que l'ammoniaque, car l'ammonium n'a été obtenu jusqu'ici qu'à l'état d'amalgame instable.

Et cependant, en électrochimie, nous ne connaissons que l'ammonium. Prenons un sulfate de nickel ou de cobalt, formons-en le sel double par addition de sulfate d'ammoniaque, et faisons passer un courant : il se déposera du nickel ou du cobalt, par l'action de l'ammonium entré dans le courant pour sa conductibilité, et précipitant le métal. Pourtant, si le sel ammoniacal était seul, l'ammonium se serait décomposé dans l'eau, transformé en ammoniaque, et, au lieu du métal, en aurait précipité l'oxyde dans un mélange ultérieur.

On peut même, dans ce dernier cas, supposer que, comme un métal alcalin, il a décomposé l'eau, fait dégager l'hydrogène et formé un oxyde :

$$AzH^4 + HO = AzH^4O + H \quad \textit{ancienne formule},$$

ou :

$$2AzH^3 + H^2O = (AzH^3)^2O + 2H \quad \textit{nouvelle formule}.$$

Mais cet oxyde alcalin, qui expliquerait sa grande solubilité, ne se maintient pas, et l'eau ammoniacale exposée à l'air perd rapidement son ammoniaque.

Les actions secondaires sont celles de l'ammonium pour réduire l'azotate en azotite, les acides sélénieux, tellureux, arsénieux, en sélénium, tellure, arsenic.

Le seul cas où il travaille comme ammoniaque est celui où il a pu se décomposer dans l'eau exempte de sel métallique. Ainsi l'azotate d'ammoniaque, sur anode de bismuth, fait entrer le bismuth en dissolution avec l'acide azotique et l'oxygène, et l'ammoniaque, qui s'est formée avant qu'il existât de sel de bismuth à la cathode, rencontre ultérieurement l'oxyde de bismuth et le précipite; mais nous avons vu que le sulfate de soude opérait de même sur le zinc et le sulfate de potasse sur l'étain. La soude formée précipitait l'oxyde de zinc, et la potasse formée l'oxyde d'étain. Il n'y a pas de différence.

Dans toutes les réactions, l'ammonium travaille comme un métal alcalin.

282. Sa place dans la nomenclature. — Ce classement offre des difficultés d'un genre nouveau. Si je me sers de la thermochimie, il faudrait y trouver ce que développent de calories le chlore, le soufre ou

l'oxygène pour s'unir à un métal hypothétique AzH^4, celui qui travaille. Si je le décompose en ses éléments, le calcul est entaché d'erreur. Or la thermochimie est impuissante à le donner autrement.

Je pourrais m'appuyer sur les réactions chimiques. L'ammoniaque ne précipite ni la baryte ni la strontiane, la chaux seulement en dissolution très concentrée ; mais je crois encore à Berthollet, cela ne suffit pas pour me convaincre, et la chaux chasse parfaitement l'ammoniaque. Elle précipite imparfaitement la magnésie, et la magnésie la chasse parfaitement à 100°. Elle précipite complétement l'alumine et les oxydes qui la suivent dans la nomenclature.

Il semble bien par là que l'ammoniaque soit placée entre la magnésie et l'alumine. Le dernier mot nous en sera donné par l'électrolyse.

Expérience préliminaire. — J'ai repris la méthode de Kellner, et j'ai essayé, en plaçant un vase poreux rempli de mercure comme cathode, si je pourrais préparer l'amalgame d'ammonium (§ 271, *fig.* 22) ; mais, pour éviter sur un sel ammoniacal la décomposition produite par l'action du chlore, que dégagerait sur l'anode de platine le chlorure d'ammonium, je me suis adressé à l'azotate. Chose curieuse ! Le fait de produire l'ammonium, qui se décompose si facilement en ammoniaque et hydrogène, reproduit le phénomène de l'interposition de bulles d'hydrogène entre le mercure et le vase poreux, et, dans les mêmes conditions, que j'emploie une force électromotrice de 14 volts ou de 23 volts, le courant tombe à $0^a,5$.

Le sulfate de soude, qui avait débuté à $2^a,5$, du moment où il ne contenait plus que du bisulfate de soude par le départ de la soude au pôle négatif, ne me donna plus péniblement que $0^a,25$, et je constatai, d'un côté comme de l'autre, que c'était bien l'interposition de l'hydrogène entre le mercure et la paroi poreuse qui arrêtait le courant.

Ce résultat, obtenu aussi bien avec le sulfate de soude et d'hydrogène qu'avec l'azotate d'ammoniaque, est précieux. Il me servira à reconnaître le moment précis où l'ammonium est déplacé de préférence à tout autre métal.

L'ammonium en électrolyse est bien entre le magnésium et l'aluminium. — J'ai alors refait l'expérience précédente, en ajoutant au bain des azotates de baryte, de strontiane, de chaux et de magnésie. Le résultat fut le même, et je laissai l'amalgame se décomposer dans l'eau distillée, qui resta d'une limpidité parfaite, quoiqu'elle fût devenue très alcaline. Ainsi, même résistance au courant, aucun oxyde insoluble ; l'acide sulfurique n'y révéla pas la moindre trace de baryte ou de strontiane ; tout au plus pouvait-il y avoir une trace de chaux en assez petite quantité pour rester soluble : l'oxalate d'ammoniaque y produisit un léger trouble, mais excessivement faible, et le phosphate d'ammoniaque, ajouté pour reconnaître la magnésie, ne l'augmenta pas d'une manière sensible.

C'était donc une eau ammoniacale, très alcaline, produite dans les

conditions de résistance au courant que donne la décomposition des sels ammoniacaux, contenant une trace impondérable de chaux et peut-être de magnésie. Avec le bisulfate de soude, j'avais eu l'hydrogène sans soude pour un courant de $0^a,25$. Ici, avec un courant plus élevé, j'avais eu quelques traces imperceptibles de chaux et peut-être de magnésie, avec l'ammoniaque. Mais la très grande quantité recueillie était de l'ammoniaque.

Je fis alors l'expérience inverse, et remplaçai les liquides du bain par une dissolution de sulfate d'alumine et d'ammoniaque. Ici le courant remonta; je diminuai la vitesse de ma dynamo, et la réglai à 12 volts et $0^a,5$. Je savais déjà que je n'avais plus affaire seulement à l'ammonium; mais la décomposition de l'amalgame ou, si l'on préfère, du magma mercuriel obtenu, dut être produite par l'acide chlorhydrique et s'opéra plus lentement, car l'aluminium ne fait pas avec le mercure d'amalgame proprement dit.

Après un séjour de vingt-quatre heures, l'eau était chargée d'un sel d'alumine. Le sulfure d'ammonium y produisit un précipité noir floconneux contenant du mercure. Je laissai digérer avec de la soude, puis je décantai la partie claire du liquide; l'acide chlorhydrique au compte-gouttes, versé jusqu'à neutralisation, y produisit un précipité blanc floconneux très abondant. On sait que cette réaction est caractéristique pour l'alumine.

Mais là, comme précédemment, le courant de $0^a,5$ pour la partie immergée était trop fort; l'amalgame, chauffé avec de la soude, dégagea cependant assez de vapeurs ammoniacales pour bleuir un papier de tournesol rougi par les acides.

Je recommençai, avec deux piles épuisées, un courant de $0^a,03$ et deux lames de platine de $0^{dm^2},1$ plongées dans le bain. Il se fit d'abord un dépôt de fer, impureté ordinaire de tous les sels du commerce faits dans des vases de fer émaillé et qui en conservent quelque trace, puis un dépôt abondant d'alumine, qui, au bout de quatre heures de dépôt, fut redissoute dans l'acide chlorhydrique et précipita abondamment par le carbonate de soude. Quant au dépôt noir initial, redissous dans l'acide chlorhydrochlorique et neutralisé par le carbonate de soude en excès, puis additionné de tanin, il produisit un précipité d'encre : caractéristique pour le fer, qui part avant l'aluminium.

Donc, l'ammonium se déplace avant le magnésium, après l'aluminium, et doit être rangé entre ces deux métaux, dans la séparation électrolytique des métaux.

283. Équivalent de l'ammonium. — L'ammonium est monovalent comme le potassium et le sodium; un équivalent d'ammonium AzH^4

correspond donc à 1 équivalent d'électricité = 26,7522 ampères-heure, nécessaires pour libérer 1 gramme d'hydrogène; mais, par contre, il faudra 2 équivalents d'ammoniaque pour précipiter tout oxyde d'un métal devenu bivalent dans l'établissement des formules atomiques, 6 pour les sesquioxydes devenus hexavalents, etc. :

$$SO^4Zn + 2AzH^3 + 2H^2O = SO^4(AzH^4)^2 + Zn(OH)^2;$$
$$(SO^4)^3Al^2 + 6AzH^3 + 6H^2O = 3[SO^4(AzH^4)^2] + Al^2O^3,3H^2O.$$

Ces formules sont bivalentes, Zn et Al ayant été doublés, et Al^2 étant uni à O^3, à $(SO^4)^3$, par le fait, devient hexavalent ; je dis Al^2, sous la forme où on le prend.

Dans les équivalents anciens, nous aurions eu :

$$ZnO,SO^3 + AzH^3 + 2HO = AzH^4O,SO^3 + ZnO,HO;$$
$$Al^2O^3,3SO^3 + 3AzH^3 + 6HO = 3(AzH^4O,SO^3) + Al^2O^3,3HO.$$

Le zinc y est monovalent, mais l'aluminium Al^2 y est trivalent.

Enfin, la plus grande simplicité, en formule électrochimique, telle que les réactions se font dans les bains, serait :

$$ZnO,SO^3 + AzH^3 + 2HO = AzH^4O,SO^3 + ZnO,HO;$$
$$AlO,SO^3 + AzH^3 + 2HO = AzH^4O,SO^3 + AlO,HO.$$

Il n'y a plus que des monovalents :

$$Zn = 32,7;\quad O = 8;\quad SO^3 = 40;\quad AzH^3 = 17\quad \text{et}\quad Al = 9.$$

284. Force contre-électromotrice de polarisation de ses sels. — Les sels d'ammonium se décomposant en passant rapidement de l'état solide à l'état gazeux par l'effet de la chaleur, nous n'avons pas à nous occuper des sels en fusion ignée, mais aqueuse seulement. Rappelons les principes posés par Berthelot : lorsqu'il y a une action secondaire, nous n'avons pas à nous occuper des diverses réactions qui se produisent dans le bain, mais des produits définitifs.

Or, dans l'électrolyse du sulfate d'ammoniaque, nous avons la séparation de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque = 14c,5, et celle de l'hydrogène et de l'oxygène = 34c,5; total 49 calories, qui, divisées par 23,04, nous donnent 2v,13, dans le cas où il n'y a pas de cathode de mercure.

Dans celles de l'azotate, il y a la séparation de l'acide azotique de l'ammoniaque = 12c,5, et celle des éléments de l'eau = 34c,5; total 47 calories, qui, dans le même cas, donnent 2v,04.

Dans celle du chlorure d'ammonium, la chose est plus compliquée, car

il ne se sépare pas seulement de l'acide chlorhydrique de l'ammoniaque $= 12^c,45$ et du chlore de l'hydrogène dans l'eau $= 39^c,4$; total $51^c,85$; mais le chlore décompose un tiers de l'ammoniaque, dont les calories font $\frac{21}{3}$, et, pour la séparer de l'acide chlorhydrique, $\frac{12^c,45}{3}$; il reforme ensuite de l'acide chlorhydrique libre $= 39^c,4$, et peut même produire du chlorure d'azote $AzCl^3 = -\frac{38^c,4}{3}$. Ces réactions n'ont pas assez de netteté et ne sont pas assez immédiates pour avoir la valeur d'un calcul mathématique, et l'essai direct m'a donné environ 2 volts.

S'il y a une cathode de mercure, nous ne pouvons pas plus la calculer par la thermochimie que nous n'avons pu par elle fixer la place de l'ammonium dans la nomenclature, pour cette raison péremptoire que les calories de AzH^4 nous sont parfaitement inconnues. Encore moins connaissons-nous celles de sa combinaison avec Cl.

Nous ne pûmes opérer que par essai direct, et, bien que les calories du chlorure de magnésium dissous fussent $93^c,5$, qui, divisées par 23,04, donneraient $4^c,06$, et que celles du chlorure d'aluminium fussent $79^c,35$, équivalant à $3^c,44$, dont la moyenne est $3^c,75$ et devrait reproduire approximativement les volts du chlorure d'ammonium situé entre les deux, cependant les bizarreries de ce radical hypothétique sont telles que l'essai direct, avec vase poreux et cathode de mercure, m'a donné environ 2 volts.

285. Résistance de ses sels. — Cette résistance pour un équivalent dissous par litre à 15° C. sera donnée à l'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL, où elle est mesurée en ohms-centimètre et équivaut à $11^o,24$ pour le chlorure d'ammonium, celle du chlorure de potassium étant $11^o,13$ et du chlorure de sodium $13^o,77$. Ses sels sont donc très conducteurs.

286. Actions secondaires. — Ces actions diffèrent peu de celles du potassium et du sodium, et s'étendraient assez loin dans l'échelle des métaux, si tous leurs sels étaient solubles, puisqu'elles sont en général celles de l'hydrogène, placé comme métal entre le zinc et l'étain. C'est donc la même action pour réduire les sélénites, tellurites, arsénites. Nous en excepterons le silicate, celui d'ammoniaque n'existant pas : l'ammoniaque précipite l'acide silicique.

L'ammonium a la même action que le potassium et le sodium sur son azotate, quand il n'y a pas de métaux inférieurs à précipiter. Nous avons vu (149) le parti que nous en avons tiré pour fabriquer l'azotite d'ammoniaque.

L'ammonium a le même effet dans les sels doubles pour faire déposer

les métaux de la troisième et de la quatrième catégorie. Il précipite ceux de la deuxième à partir de l'aluminium; mais, comme ils se réoxydent dans l'eau, on n'a que leurs oxydes. Puis l'ammonium dans l'eau se change en ammoniaque; elle ne précipite pas la baryte et la strontiane, la chaux seulement en liqueur très concentrée, et la magnésie jusqu'à la formation d'un sel double.

OXYDE D'AMMONIUM :

$$\frac{(AzH^4)^2O}{2} = 26.$$

1 ampère-heure déplace dans l'eau 0gr,63546 de AzH^3.

287. Oxyde d'ammonium et ammoniaque. L'ammonium, qui, dans toutes ses combinaisons et ses actions secondaires, s'est comporté comme un métal alcalin, est à peine isolé, mis en présence de l'eau, où il dégage de l'hydrogène, comme le potassium et le sodium, qu'il se change en ammoniaque et un équivalent d'eau. Son amalgame donne de l'hydrogène et du gaz ammoniac. Puis, mise en présence d'un acide oxygéné, l'ammoniaque se combine, en reprenant un équivalent d'eau : oxyde d'ammonium. Aussi à peine avons-nous prononcé le mot d'*oxyde d'ammonium* qu'immédiatement nous sommes appelés à nous occuper de l'*ammoniaque* :

$$(AzH^4)^2O = 2AzH^3 + H^2O,$$

ou en anciens équivalents :

$$AzH^4O = AzH^3 + HO.$$

288. État naturel de l'ammoniaque. — C'est le produit de la décomposition des matières organiques azotées, et particulièrement des albuminoïdes. L'albumine peut être considérée comme une combinaison d'urée et d'hydrate de carbone. Dans le corps de l'homme ou des animaux, comme à l'air, l'hydrate de carbone se brûle, dans le phénomène de la fermentation, puis l'urée se change à son tour en carbonate d'ammoniaque.

C'est ainsi qu'on trouve l'ammoniaque dans les eaux vannes pour fabriquer le sulfate et le chlorure.

Ce dernier s'extrayait autrefois de la suie, provenant de la combustion de la fiente de chameaux desséchée, qui servait de combustible à la population pauvre en Égypte. Dans la combustion, l'oxygène se porte sur le carbone et plus ou moins sur l'hydrogène; mais l'azote à l'état naissant se porte, quant à lui, sur l'hydrogène.

L'ammoniaque s'extrait aussi des eaux d'épuration du gaz d'éclairage. Dans la fumée provenant de la combustion de la houille, en Angleterre, on recueille l'ammoniaque, à l'état de sulfate, en l'arrêtant par un bassin qui contient de l'acide sulfurique.

Pour faire les analyses chimiques, on transforme souvent l'azote de la matière organique, et même l'azote contenu dans les nitrates, en ammoniaque que l'on dose.

289. Conditions de production. — La fabrication de l'ammoniaque en industrie est trop facile pour que nous indiquions ici un nouveau moyen par électrolyse. Il suffit de chauffer ses sels, sulfate ou chlorure, avec de la chaux.

Cependant l'ammoniaque se formerait au pôle négatif avec vase poreux ; quant à l'ammoniaque pure, par le procédé Kellner, nous avons vu qu'elle ne laisse passer qu'un faible courant. Il faudrait prendre un sel ne contenant ni chlore ni ses similaires qui la décomposeraient, et éviter les oxydes inférieurs en les précipitant par le courant, et les alcalino-terreux supérieurs, qui obligeraient sans cela, pour une bonne séparation, à un courant plus réduit encore, en les précipitant d'avance par un carbonate alcalin.

290. Actions secondaires. — Les actions secondaires de l'ammoniaque sont à peu près les mêmes que celles de la potasse ou de la soude (**272**). Elles en diffèrent cependant dans un certain nombre de cas.

Pour les métaux, dont l'ammoniaque précipite franchement l'oxyde, comme par exemple le zinc ou l'aluminium, à égalité d'équivalent pour le premier, on peut avec une anode de zinc dans une dissolution de sulfate d'ammoniaque, d'aluminium dans une de chlorure, produire l'oxyde de zinc et l'alumine, aussi bien qu'avec les sels correspondants de potasse ou de soude ; mais, avec le cuivre et le sulfate d'ammoniaque, l'oxyde de cuivre resterait dissous.

Le chlore, le brome, l'iode et le fluor décomposent l'ammoniaque, s'emparent de l'hydrogène ; le chlore peut former en outre un peu de chlorure d'azote (**159**) ; l'iode, d'iodure d'azote ; le brome n'en forme pas dans ces conditions. Nous avons vu le parti que j'en ai tiré pour la préparation de l'azote (**138**). Quant au fluor, il porte son action sur l'eau comme sur l'ammoniaque.

Les bains, qui contiennent du chlorure d'ammonium en conséquence, deviennent acides :

$$AzH^4Cl + 3Cl = 4HCl + Az.$$

Les 3Cl viennent de $3AzH^4Cl$, qui laissent au pôle négatif $3AzH^3$, alors

qu'au pôle positif il s'est formé 4HCl, soit 3 pour les neutraliser, et 1 qui reste libre.

L'expérience, qui consiste à électrolyser du fluorure de potassium ou de sodium (80), en mettant de la silice au pôle positif, nous a donné du fluosilicate. L'ammoniaque le décompose. Si nous avions mis de l'acide borique à la place, nous aurions eu du fluoborate : l'ammoniaque ne le décompose pas.

L'ammoniaque dissout un certain nombre d'oxydes métalliques, comme l'oxyde de nickel, de cobalt, de zinc ou de cuivre, lorsqu'elle est en excès. Elle m'a donné des bains très résistants pour le passage du courant, qui s'évaporent facilement, et des résultats médiocres; aussi ne les conseillerons-nous pas.

Quant à l'usage des chlorures doubles, avec anode insoluble, dans les sels ammoniacaux, ils sont toujours mauvais.

L'ammoniaque exerce une action dissolvante sur les arsénites, les sels de cuivre, etc., qui peut être utile pour certains essais de laboratoire, comme on le verra dans le cours de cet ouvrage.

Dans les analyses générales avec des chlorures, l'ammoniaque doit être préalablement chassée parmi les produits volatils et dosée ainsi. Heureusement ce n'est pas un élément qui se trouve dans les minerais!

291. Caractères distinctifs et dosage. — L'ammoniaque est rangée parmi les alcalis. Aucun des réactifs qui précipitent les autres métaux ne la précipite; aussi se sert-on dans les analyses ordinaires de sulfure d'ammonium, de carbonate d'ammoniaque, que l'ébullition fait disparaître, s'ils sont en excès.

Elle précipite les sels de cuivre en vert, et redissout l'oxyde en bleu intense : *eau céleste*.

Elle précipite l'acide fluosilicique. Ses sels précipitent le silicate de soude et les sels de platine.

On la dose ordinairement, comme produit volatil, en l'arrêtant dans un tube de Liebig, dans lequel on a mis de l'acide sulfurique titré et dont on vérifie l'acidité restante après l'opération.

Mais on peut la doser aussi par le chlorure de platine, comme la potasse. En calcinant le résidu, le chlorure d'ammonium disparaît, tandis que le chlorure de potassium reste. En enlevant ce dernier par des lavages, on sait ce qu'on avait de chlorure alcalin, et on peut estimer celui qui était volatil et a disparu.

En chauffant un produit ammoniacal avec la potasse, la soude ou la chaux, un papier de tournesol rougi par les acides en dévoile la moindre trace. Quant à la doser par le courant, nous venons d'en voir les difficultés. Nous ne le conseillons pas.

292. Emploi. — Elle sert, dans les laboratoires, à précipiter les oxydes, à partir de l'alumine, à neutraliser les acides, aux analyses et à diverses préparations. Dans l'industrie, on l'emploie au dégraissage de la laine, à la préparation de la soude, à dissoudre le carmin ou pour aviver la couleur de l'orseille, dans l'appareil Carré pour la production de la glace, en médecine contre les piqûres de guêpe, les morsures de vipère. Elle est également employée pour combattre les effets de la météorisation des animaux.

SELS AMMONIACAUX

293. Leur production. — On les produit en chauffant et recueillant les vapeurs dégagées par les eaux vannes et la chaux, ou les eaux d'épuration du gaz et la chaux, dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique; dans ces dernières, l'électrolyse peut remplacer la chaleur et la chaux; le carbonate, l'azotate sont faits par double décomposition, le premier à chaud, le second à froid (Voir *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*). On les obtient tous par le mélange direct de l'ammoniaque et de l'acide correspondant ou la précipitation d'un sel, comme le bromure de fer, par l'ammoniaque (**89**, *Préparation du brome*).

294. Leur électrolyse à froid. — Elle est la même que pour les sels de potassium et de sodium, sauf les cas suivants :

Les chlorure, bromure, iodure et fluorure d'ammonium donnent du chlore, brome, iode et fluor qui attaque l'ammoniaque du bain. Si l'on y forme du fluosilicate, il se décompose et dépose de la silice.

Le silicate n'existe pas.

L'acide borique est très soluble dans l'ammoniaque. J'en ai dissous jusqu'à refus, puis j'ai mis le sel produit dans un tube en U et fait passer un courant. Au bout de vingt-quatre heures, j'avais de magnifiques cristaux d'acide borique sur l'anode en platine.

Pour les autres, voir **272**.

295. Emploi. — Le chlorure sert pour souder à l'étain et pour l'étamage. Le sulfate est employé comme engrais et dans les bains de nickel et de cobalt. L'azotate, pour la production du froid et du protoxyde d'azote. L'azotite, pour celle de l'azote pur. Le phosphate, pour précipiter la magnésie; uni à celui de soude (sel de phosphore), pour les essais au chalumeau.

Le carbonate et le sulfure servent dans les laboratoires.

LITHIUM :

Li = 7.

1 ampère-heure = 0gr,26166.

296. Équivalent. — Comme les autres métaux alcalins, le lithium est *monovalent*. *1 équivalent d'électricité dépose donc 7 grammes de lithium.*

État naturel. — Le lithium est rare. Il existe à l'état de silicate dans la lépidolithe et la triphane, à l'état de phosphate ou de fluophosphate dans la triphylline et l'amblygonite, contenant 8 0/0 le lithium, qu'on a découverte à Montébras dans la Creuse, et d'où on le retire aujourd'hui. On l'extrait en chauffant à 1.700° le minerai pulvérisé avec son poids de plâtre. On obtient le sulfate de lithine soluble qu'on purifie.

Volts de décomposition. — La thermochimie indique pour le chlorure anhydre 93c,9, ce qui correspond à une force contre-électromotrice de polarisation de 4v,07, inférieure par conséquent à celle du chlorure de potassium et de sodium, par voie ignée. Mais dans l'eau il n'en est pas de même : 102c,3, et pour celui de potassium 101c,2, de sodium 96c,6. On a vu plus haut (256) que, par électrolyse dans l'eau, j'avais eu en plus forte proportion d'abord la soude, puis la lithine et enfin la potasse.

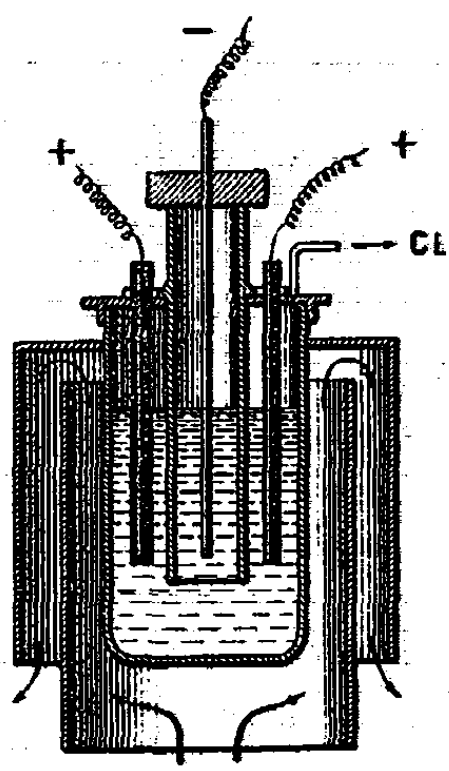


Figure 23.

Préparation électrolytique du lithium. — C'est celle indiquée par *Bunsen* et *Matthiessen*. *Wagner*, *Fischer* et *Gauthier* conseillent un creuset de porcelaine et *Troost* un creuset de fonte (*fig.* 23), dans lequel on met du chlorure de lithium, qu'on peut avantageusement remplacer par un mélange à poids égaux de chlorure de potassium et de lithium, fusible vers 450°, mais dont la température de fusion s'abaisse pendant la décomposition.

Dans l'axe se trouve un tube de porcelaine dans lequel est la cathode en fer; les anodes sont formées par des charbons sur lesquels se dégage le chlore. Le chauffage se fait au gaz.

Préparation de la lithine, voyez potasse et soude (271).

La lithine jouit de la propriété de dissoudre abondamment l'acide urique, cause occasionnelle de l'arthritisme, et qui provient de la combustion incomplète de la matière azotée, prise en excès souvent de nos jours. On l'emploie aujourd'hui en médecine.

Elle est peu soluble à l'état de carbonate et de phosphate, ce qui permet aisément de la séparer des autres alcalis, quand il ne faut pas une grande précision. Sinon on les sépare à l'état de chlorure ou d'azotate au moyen de l'alcool éthéré.

Le lithium communique à la flamme d'un bec de Bunsen une couleur rouge, dont le spectre est caractéristique.

Il y a de la lithine dans un grand nombre d'eaux minérales et dans l'eau de la mer.

H. Moissan a obtenu le carbure de lithium au four électrique ; il dégage dans l'eau du gaz acétylène pur.

MÉTAUX RARES ALCALINS

297. Rubidium et cœsium. — Ces deux métaux, découverts au moyen de l'analyse spectrale par Bunsen et Kirchhoff, existent dans les eaux de Dürckheim, dans la lépidolithe, la triphylline, la pétalite d'Uto, et dans les eaux minérales de Bourbonne-les-Bains, de Vichy, du Mont-Dore. On en trouve de petites quantités dans les cendres de la betterave et du tabac.

Il serait prétentieux sans doute de vouloir, pour des métaux aussi rares et à peine connus, donner un traitement électrolytique. Aussi ou plus électropositifs que le potassium lui-même, ils exigent qu'on l'enlève d'abord. Or la méthode employée est de précipiter les trois par le chlorure de platine. On profite d'un peu de solubilité du chloroplatinate de potassium dans l'eau bouillante pour l'enlever. Les autres restent insolubles ; on les détruit par la chaleur. Le tétrachlorure d'étain (autrefois bichlorure) précipite le cœsium à l'état de chlorostannate : on isole ainsi le rubidium. Quelle est celle de ces opérations qui peut être remplacée économiquement par une séparation électrochimique des métaux, où le potassium devrait partir en premier, et qui serait plus coûteuse et bien lente ? Leur différence d'affinité est du reste peu sensible.

Et pourtant le rubidium a été obtenu par Bunsen en électrolysant son chlorure ; on a obtenu le cœsium par électrolyse du cyanure (*Troost*). Pour les séparer, je ne dis pas oui, je ne dis pas non. Je ne l'ai pas essayé. Je crois la chose très aléatoire.

Les propriétés de ces métaux se rapprochent de celles du potassium.

Mais je ne range pas parmi les métaux alcalins le THALLIUM, car c'est une coïncidence si son oxyde est soluble, et ses propriétés le rapprochent du plomb et du cuivre. Son électrolyse, si on l'assimilait aux métaux alcalins, donnerait trop de divergences.

CONCLUSION

POUR LES MÉTAUX ALCALINS

---

298. Importance toujours croissante de l'électrolyse. — Depuis qu'Humphry Davy découvrit les métaux alcalins, en 1808, par l'électrolyse des hydrates de potasse et de soude, dont il fit de petites coupelles contenant un globule de mercure qui fonctionnait comme cathode, pour obtenir un amalgame, dont il retira le POTASSIUM et le SODIUM, l'industrie, pour les préparer, eut recours au procédé de Gay-Lussac et Thénard, au moyen de la tournure de fer au rouge, dans un canon de fusil recourbé, puis au procédé Brünner, au moyen du charbon. Il est remarquable qu'aujourd'hui elle soit revenue à l'électrolyse des hydrates de potasse et de soude, c'est-à-dire au procédé qui servit à les découvrir, en le perfectionnant ; mais le potassium, qui valait 2.000 francs le kilogramme, puis quelques centaines de francs, est descendu, ainsi que le sodium, à un prix excessivement bas. C'est *un nouveau triomphe* pour les méthodes d'électrolyse.

On a vu avec quel soin nous avons examiné toutes les parties de l'appareil, toutes les péripéties de la fabrication, pour aboutir à un montage irréprochable.

Nous avons opéré de même pour les hydrates de potasse et de soude, distinguant, entre toutes les fabrications, le procédé Kellner, et, bien que les autres puissent donner lieu à des produits résiduaires importants et notés au passage, nous l'avons soumis à un examen qui permet d'en retirer une fabrication excellente pour les produits ordinaires, pure pour les produits de choix.

Il faudrait reprendre tous les travaux et les découvertes énumérées aux chapitres des métalloïdes pour indiquer les actions secondaires des métaux alcalins, simplement relatées au paragraphe **267**. Notons en sus l'utilité des sels doubles que nous y avons fait ressortir. Le **272** indique, par l'action secondaire de la potasse et de la soude, le moyen dont nous nous servirons pour préparer les oxydes métalliques, au moyen d'un sel

alcalin électrolysé, qui, à la fin de l'opération, se retrouve inaltéré ; et, par un coup d'œil général, donne une idée de toutes les actions secondaires produites par les bases alcalines dans les bains galvaniques.

L'électrolyse de tous les sels est reprise à froid au **277**, et fait ressortir toutes les modifications que le courant y produit, toutes les substances qu'il isole ou combine : base des préparations les plus variées.

Au **278**, l'opération est faite à chaud, en fusion ignée, et rien n'y est laissé à l'imagination. Tout a été essayé, contrôlé à l'absolu, comme dans le reste de cet ouvrage d'ailleurs.

Aussi, dans le **279**, pouvons-nous déjà laisser entrevoir une masse de fabrications des sels alcalins, les uns directement, tels que les chlorates, arséniates, etc., les autres comme résidus d'opérations plus importantes, tels que le chlorure de potassium ou le sulfate de soude, le bicarbonate d'ammoniaque, etc.

En électrolyse, l'AMMONIUM seul nous est connu, à l'exclusion de l'ammoniaque, qui est un produit d'action secondaire sur l'eau. C'est l'ammonium qui fait déposer le nickel ou le fer, qui transforme les azotates en azotites, qui s'allie même au mercure, mais dont l'action sur l'eau, quand il n'y en a pas d'autre qui puisse se produire, donne de l'ammoniaque et de l'hydrogène.

Son étude est donc entièrement comparable à celle du potassium et du sodium à froid, mais à chaud n'existe pas, du moins utilement, car ses sels se vaporisent ou se décomposent. Ce métal hypothétique se place entre le magnésium et l'aluminium.

Il diffère des métaux alcalins sur différents points. Le procédé Kellner, pour isoler l'ammoniaque, par un vase poreux rempli de mercure, est laborieux par suite de l'instabilité de l'ammonium dégageant de l'hydrogène sur la paroi poreuse, et amenant, par l'interposition de ses bulles, une résistance considérable au courant. Le chlore et ses similaires décomposent l'ammoniaque, dégagent de l'azote et rendent les bains acides. Le silicate d'ammoniaque n'existe pas, et l'acide fluosilicique se décompose à son contact.

L'ammoniaque dissout un certain nombre d'oxydes métalliques et exerce une faculté dissolvante sur leurs sels. Les sels ammoniacaux conduisent bien, mais l'ammoniaque conduit mal et forme à elle seule de mauvais bains.

C'est par l'électrolyse aussi que l'on prépare le LITHIUM, au moyen de son chlorure double en fusion ignée.

Pour le RUBIDIUM et le CŒSIUM, leur caractère électropositif est trop accentué pour donner un procédé de séparation complètement électrolytique. Observons seulement que le premier a été retiré de son chlorure par cette voie, et le second de son cyanure.

299. Caractères distinctifs et dosage. — Pour faciliter le travail d'analyse des minerais, qui est à la fin de ce livre, il importe de fixer les points de repère de chaque catégorie de métaux.

Les sels alcalins se reconnaissent tous dans la nature en ce qu'ils sont solubles, et que ceux qui ne le sont pas directement, comme le feldspath (silicate d'alumine et de potasse), la cryolithe (fluorure d'aluminium et de sodium), le deviennent facilement en les laissant séjourner dans les acides. Aucun des réactifs qui précipitent les métaux proprement dits ne les précipite, et, dans l'électrolyse, ils donnent tous des bases solubles à froid.

On peut donc les isoler ensuite par le courant, en évitant l'ammoniaque, précipiter quelques traces de baryte, de strontiane ou de chaux par l'acide carbonique, détruire les bicarbonates formés à l'ébullition, puis procéder au dosage de la potasse ou de la soude.

On le peut donc par l'ancienne méthode : acide sulfhydrique, sulfure d'ammonium, carbonate d'ammoniaque, et chasser les sels ammoniacaux par l'ébullition.

La potasse et la soude sont ensuite séparées, à l'état de chlorures, par le chlorure de platine et l'alcool éthéré, ou par l'acide perchlorique, produit électrolytique, qu'on a eu soin de saturer de perchlorate de potasse.

L'ammoniaque se reconnaît à son dégagement en la chauffant avec un alcali fixe, ou par le chlorure de platine. La potasse laisse un résidu de chlorure à la calcination ; l'ammoniaque n'en laisse pas.

Le chlorure de lithium est soluble dans l'alcool éthéré. Ce procédé est plus sûr que de le doser à l'état de carbonate ou de phosphate.

Le rubidium et le cœsium se reconnaissent à l'analyse spectrale, qui peut servir également pour le lithium, le potassium et le sodium.

En observant les diverses couleurs du prisme, après avoir introduit dans la flamme d'un bec de Bunsen un sel de (et de préférence le chlorure) :

Potassium, on voit deux raies brillantes, l'une dans le rouge extrême, l'autre dans le violet ;

Sodium, une belle raie au milieu du jaune ;

Lithium, l'une jaune et très faible, l'autre rouge et brillante ;

Rubidium, une raie rouge ;

Cœsium, une raie bleue.

Les raies ont une place et une couleur bien marquées, qui permettent instantanément de reconnaître si on a affaire à ces métaux.

DEUXIÈME CATÉGORIE

MÉTAUX DONNANT A FROID DES OXYDES INSOLUBLES OU A PEINE SOLUBLES

BARYUM, STRONTIUM, CALCIUM, MAGNÉSIUM ALUMINIUM, MANGANÈSE, CHROME MÉTAUX RARES DE LA DEUXIÈME CATÉGORIE

GÉNÉRALITÉS SUR CES MÉTAUX

300. — Ce qui distingue les métaux de cette seconde catégorie, c'est l'insolubilité ou la faible solubilité de leurs oxydes dans l'eau froide. Le métal décompose l'eau, forme un oxyde, en dégageant de l'hydrogène ; cet oxyde se dépose sur la cathode, en interceptant plus ou moins le courant.

Un grand nombre de leurs sels sont insolubles et ne peuvent s'électrolyser conséquemment. Ainsi les fluorures, les sulfites et sulfates et leurs similaires, pour la baryte, la strontiane et la chaux ; les phosphates et les arséniates ; les carbonates, les silicates, etc.

La transformation d'un azotate en azotite ne se fait plus ; la base formant un composé insoluble se forme de préférence à un azotite soluble ; le chlore se dégage, a de la peine à rencontrer la base fixée sur la cathode, et c'est à peine si l'on trouve quelque trace d'hypochlorite à froid, de chlorate à chaud.

Ces phénomènes tiennent uniquement à l'insolubilité de la base. En sucrant une dissolution d'azotate de chaux pour donner de la solubilité à la chaux, l'azotate de chaux se change en azotite, donnant une nouvelle victoire à Berthollet. En électrolysant un chlorure double de magnésium et de potassium avec fort courant, les deux métaux se forment ensemble, dégagent de l'hydrogène tous deux ; mais la potasse ne précipite la magnésie qu'à une certaine distance de la cathode, le chlore la rencontre et est revenu pour former un hypochlorite de magnésie.

La baryte, étant soluble à chaud, se dissout et retient le chlore pour former du chlorate de baryte.

De manière que des dispositions ingénieuses nous permettront tantôt de favoriser une combinaison, tantôt de l'entraver.

Les sels doubles, formés par des alcalino-terreux, travaillent comme ceux qui sont formés par des métaux alcalins. Ainsi, dans le sulfate double de zinc et de magnésie, le magnésium conduit et fait déposer le zinc; dans l'azotate de plomb et de chaux, le calcium conduit et fait déposer le plomb; dans le cyanure d'or et de calcium, le calcium fait de même déposer l'or. Quoique j'aie choisi les plus solubles et les meilleurs de ces sels, il n'y a pas d'utilité à les préférer aux sels alcalins, car ils sont moins conducteurs et plus exposés à salir les bains par des composés insolubles, à la moindre négligence pour les premiers et par l'action de l'acide carbonique de l'air pour le dernier.

Un nouvel examen s'imposera pour les oxydes, comme l'alumine et l'oxyde de chrome, formés dans un bain de chlorure, et qui donnent un oxychlorure soluble d'abord, puis insoluble, selon la proportion d'oxyde qu'il contient.

De plus, nous abordons l'étude des corps réfractaires. A chaud, beaucoup de sels sont infusibles ou se décomposent soit avant leur point de fusion, soit au moment même, de manière que leur électrolyse, déjà restreinte à froid, est à chaud également limitée.

Mais aussi nous pourrons plus utilement recourir au four électrique, qui nous dotera de ses produits nouveaux déjà commencés au lithium pour le carbure. L'électrométallurgie s'y fera par des moyens différents, mais toujours possibles, soit directement, comme pour le magnésium, soit indirectement, comme dans l'aluminothermie pour le manganèse et le chrome.

Des moyens nouveaux nous permettront d'obtenir à volonté le protoxyde, le sesquioxyde, le bioxyde de manganèse, l'acide manganique ou permanganique ; l'oxyde de chrome ou l'acide chromique. Et, pour que ces procédés soient vraiment électrochimiques, comme nous l'avons promis, nous partirons des minerais eux-mêmes.

Le chlore tiendra toujours un rang spécial par la solubilité des chlorures à froid, comme ceux de baryum, de strontium, de calcium, et la fusibilité, la simplicité de ses composés à chaud, qui ne donne lieu à aucune action secondaire pour lui ou ses similaires, exception faite pour le chlorure anhydre de baryum et ses similaires, qui forment des sous-chlorures, etc. (*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, communication de M. Guntz, le 23 mars 1903). Cette priorité se continuera jusqu'à la fin de l'étude des métaux, car tous les chlorures sont solubles, sauf celui d'argent, ce qui permet de le distinguer et de le séparer. Ceux de

mercure et de bismuth le sont dans l'acide chlorhydrique étendu; celui de plomb, quand il s'est changé en perchlorure. Tout au plus, donnerons-nous une importance plus grande aux cyanures doubles pour l'argenture, la dorure et le cuivrage.

Les sulfates ne peuvent servir que pour quelques bains, comme ceux de nickel, de cobalt et les bains galvanoplastiques, mais, par fusion ignée, ne peuvent plus fonctionner.

Les azotates se décomposent par la chaleur, et manqueraient pour l'étain, l'or, seraient plus compliqués pour le platine, seraient décomposés par le nickel en ammoniaque, partiellement en azotites par d'autres, en bioxyde d'azote dans un azotate acide de plomb, de cuivre ou même d'argent.

Les autres sont pour la plupart insolubles, décomposables ou réfractaires. Exceptons toutefois les pyrophosphates, qui nous rendront quelques services pour l'étain et le bismuth.

Ce n'est pas à dire que nous soyons désarmés ; nous trouverons des dissolvants spéciaux, comme l'ammoniaque pour les sels de cuivre, d'argent, de zinc ; l'acide chlorhydrique pour les phosphates et arséniates, carbonates; les sulfures alcalins pour les sulfures d'étain et d'or. Nous ferons même l'électrolyse des corps insolubles pour les combiner ou les réduire.

Enfin des acides nouveaux, produits de nos électrolyses, comme l'acide chlorique, nous apporteront leur contingent de sels solubles, qui nous manqueront à un moment donné, comme pour la production électrolytique de l'oxyde d'argent pur et entièrement soluble dans les acides.

Nous produirons tout, jusqu'à l'acide aurique inclusivement.

BARYUM :

$$\frac{Ba}{2} = 68,5.$$

1 ampère-heure = 2gr,56053.

301. Équivalent du baryum. — Désormais, il faut nous attendre à ce que l'ancien équivalent de presque tous les métaux ait été doublé pour représenter leur poids atomique, et que, pour nous électrochimistes, ils soient tous devenus bivalents.

« Pourquoi a-t-on doublé l'équivalent des alcalino-terreux ? me disait Berthelot : on ne l'a jamais su au juste. A-t-on la chaleur spécifique du baryum, par exemple ? On l'a fait de confiance comme pour les autres. »

Ainsi me parlait Berthelot en 1902; c'était avant les travaux de M. Guntz. L'a-t-on aujourd'hui ? Je l'ignore.

Et qu'importe après tout ? Autant il peut être utile à l'ingénieur de savoir ce que les matériaux employés pour chauffer une chaudière à vapeur : cuivre, fer, briques, enlèveront de calories, produites par la combustion du charbon, et qui ne concourront pas à faire entrer l'eau sous pression, autant même sera-t-il intéressé à connaître ce que cette dernière en absorbera inutilement jusqu'à son point d'ébullition, autant cela nous importe peu, à nous électrochimistes, que les calories, destinées à chauffer le baryum, soient portées du simple au double ou à la moitié, mais cela nous importe beaucoup de savoir la quantité que nous en recueillerons.

A cela, on nous répondra : de quoi vous plaignez-vous, Messieurs les électrochimistes ? Ne vous a-t-on pas donné vos équivalents à vous ? C'est de cela que je me plains, c'est d'être obligés de parler une langue qui n'est pas la nôtre dans notre propre domaine, d'être obligés d'en faire la traduction à chaque pas ; c'est que je vois là une entrave au progrès d'une science que j'aime et que je voudrais voir se répandre, que les esprits moins éclairés se rebuteront peut-être au lieu de se passionner pour elle, et que les seules obscurités que je dissipe de mon mieux dans cet ouvrage, fait sous les auspices des anciens équivalents, mais fini du temps des poids atomiques et dont je dois tenir compte, viennent de ces derniers.

C'est que je ne me console pas de ce qu'on nous façonne des équivalents à nous, dont la clef sera bientôt difficile à retrouver, et dont une grande quantité n'équivalent même pas. Toute action secondaire, qui ne s'exerce pas d'une façon complète, ne donne pas l'équivalent, ni dans la réduction du sélénium des sélénites, du tellure des tellurites, de l'arsenic des arsénites, du silicium des silicates, du fer des sels ferriques, de l'étain des sels stanniques. Et il y en a tant que j'ai eu de l'hydrogène qui s'est dégagé même dans l'électrolyse du platine, du ruthénium, du bismuth, quand ce dernier est en liqueur acide et, quand il n'y est pas, il se précipite), que j'ai besoin de retrouver la clef des équivalents électrochimiques.

Et, dans le trousseau où on la choisit, on m'en donne une qui est le double, le triple ou le quadruple, l'esprit fixé sur un système de chauffage, de cristallisation, ou attentif à régler une température d'ébullition ou de congélation. Je ne puis rentrer dans le laboratoire qu'après l'avoir réduite à la moitié, au tiers ou au quart. Je ne m'en plaindrais pas si l'on ne pouvait faire autrement, mais le gardien de la maison aurait pu me donner la vraie clef, puisqu'il l'avait dans son trousseau : je n'aurais pas eu ce travail fatigant à accomplir, exposé à rentrer plus tard, à trouver

mon feu éteint et mes amis partis. C'est la seule réflexion que je voulais faire.

302. Force contre-électromotrice de polarisation des sels de baryum. — Autrefois la thermochimie était en équivalents, et l'on eût donné, pour le chlorure de baryum, les calories développées par la combinaison de 68,5 de baryum avec 35,5 de chlore. Aujourd'hui, les deux chiffres sont doublés : 137 et 71, et on nous prévient que $BaCl^2$ est devenu bivalent, qu'en conséquence nous ne devons, pour retomber avec les calculs adoptés en électrochimie, en prendre que la moitié. Soit, pour le chlorure anhydre :

$$\frac{197.1}{2} = 98^c,55.$$

Ce chiffre, divisé par 23.04, donne $4^v.27$, inférieurs à ceux du chlorure de potassium, mais supérieurs à ceux du chlorure de sodium, qui sont $4^v,56$ pour le premier et $4^v.25$ pour le second.

Dans l'eau, nous devons tenir compte des règles déjà posées. Nous ne séparons que le chlore et l'hydrogène en définitive = $39^c,4$ et l'acide chlorhydrique de la baryte = $13^c,85$. Total $53^c.25$, au lieu de $53^c.1$ pour les chlorures de potassium et de sodium, et conséquemment $2^v,31$ au lieu de $2^v,30$. Toutefois nous avons cet avantage, que c'est un produit insoluble, pour faire déposer la baryte en premier ; ajoutons que, s'il se fait de l'hypochlorite ou du chlorate, selon la température, l'affinité du chlore fera baisser la force contre-électromotrice du bain, en se combinant à la baryte. Aussi, dans les mesures prises pour tous les chlorures de cette catégorie, le chiffre mesuré directement a-t-il toujours été de 2 volts.

L'azotate eût donné $2^v,10$, et, par mesure directe, a donné environ 2 volts, ce qui tient à la production d'azotite. Quant au sulfate, il n'est pas électrolysable, puisqu'il est insoluble.

303. Résistance des sels de baryum. — D'une manière générale, toutes ces résistances seront données, avec la méthode dont je me suis servi, au CH. DE L'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL, en ohms-centimètre, pour une dissolution contenant 1 équivalent électrochimique, soit ici 104 grammes par litre. Nous avons trouvé $14^c,39$, alors que, pour le chlorure de potassium, nous avions eu $11^c.13$, et pour le chlorure de sodium $13^c.77$. A un demi-équivalent ou 52, mêlé à un demi-équivalent de KCl = 37,25, nous n'avons plus que $12^c,57$, inférieurs aux $13^c.77$ de NaCl.

Cela, c'est la résistance théorique, prise dans l'eau distillée, car les

sels de baryte précipitent toutes les eaux naturelles, et tout précipité est un obstacle au courant. Nous verrons de combien de difficultés est hérissé ce chapitre du baryum, combien de résistances inattendues se présenteront à nous, et qui ne seront pas seulement celles de la dissolution, mais, par l'insolubilité du dépôt de baryte à la cathode, les précipités à éviter, la difficulté d'employer la méthode Kellner, par suite du dépôt de baryte bouchant les pores du vase poreux en contact avec le mercure, et aussi des difficultés nouvelles par la chaleur énorme qu'exigent ses sels en fusion, l'altérabilité extraordinaire du métal, etc.

J'ai essayé de doser également la résistance du chlorure de baryum à chaud. Je me suis servi d'une lampe à alcool éthéré avec soufflerie d'air mêlé de moitié d'oxygène, et j'ai obtenu la fusion, au cerise blanc, de 20 grammes de chlorure de baryum anhydre, puis j'ai recommencé avec le chlorure de sodium, dont j'ai mis 11 grammes, soit à peu près 0,19 équivalent de l'un comme je l'avais mis de l'autre, mais pour le second la simple soufflerie d'air sans oxygène, et l'alcool sans éther; j'ai obtenu le même courant, car sur dynamo, quelque précision qu'on y mette, et pour la profondeur exactement la même dont les deux charbons plongeaient dans la capsule, la petite différence de 4 centièmes constatée dans la résistance comparative des deux sels dissous ne pouvait s'accuser.

D'ailleurs, une fois cette proportion connue à froid dans la résistance des sels, je crois, à la suite d'un grand nombre d'expériences de ce genre, qu'il est peu utile de la rechercher de nouveau à chaud, et qu'on peut s'en contenter pratiquement.

304. Préparation du baryum. — Déjà, je m'étais convaincu que c'était une des préparations les plus difficiles de toute la chimie. En 1808, Humphry Davy y avait rencontré des difficultés extrêmes; Bunsen avait préparé un amalgame, au moyen d'un fil de platine amalgamé, dans une dissolution concentrée de chlorure de baryum; Crookes fit agir un amalgame de sodium sur la même dissolution; d'autres le potassium sur la baryte, le sodium sur le chlorure; Matthiessen électrolysa le chlorure fondu.

Cette dernière opération me parut d'une difficulté inouïe. On vient de voir par quels moyens énergiques je parvins à fondre, et pas entièrement, car il resta sur les bords quelques traces de sel non fondu, le chlorure de baryum, que je n'avais pu fondre à la lampe-forge, au point que le triangle de platine fut altéré par la chaleur dans cette opération. Or je m'étais déjà assuré que le baryum est volatil, que ses vapeurs attaquent la porcelaine et le verre, que le fer résiste, ainsi que le charbon, que, par précaution, je traitais par le fluorhydrate d'ammoniaque en fusion, pour éviter la silice.

Les chlorures doubles fondent au rouge sombre ; celui de potassium donne à la cathode une flamme d'un rouge violacé, montrant que c'est le potassium qui est déplacé ; celui de sodium donne une flamme avec des gerbes jaunâtres, montrant que c'est le sodium qui se dégage. Aucune trace de flamme verte, caractéristique du baryum.

Il fallait donc se rabattre sur les procédés par amalgamation, et le 9 juin 1902, je fis présenter une note à l'*Académie des Sciences*, qui me cita dans ses *Comptes Rendus*.

Pourtant je n'avais, à cette époque, trouvé aucun procédé électrolytique. L'amalgame de baryum décompose l'eau très rapidement, et l'électrolyse du chlorure avec vase poreux rempli de mercure ne m'avait donné sous 22 volts, avec 26 grammes de sel dissous, qu'un courant qui tomba rapidement à $0^a,2$.

J'avais donc repris le procédé de Crookes, et traité une dissolution concentrée de chlorure de baryum par l'amalgame de sodium[1]. Celui-ci décompose le chlorure, et un peu l'eau sans trop la blanchir. Aussitôt la dernière trace de sodium partie du mercure, c'est le baryum qui décompose l'eau à son tour et qui la blanchit. L'amalgame, que l'on ne cesse de triturer avec un agitateur, prend dès lors, au lieu d'une couleur grisâtre, subitement un aspect blanc d'argent. A ce moment précis, on peut en traiter une légère portion par l'acide sulfurique, évaporer et calciner ; il ne reste dans le précipité aucune trace de sel alcalin : le sodium a disparu dans l'amalgame.

Si on n'en veut que très peu, on peut traiter cet amalgame, qui a la consistance d'un beurre épais, en décantant immédiatement le liquide, en pressant rapidement l'amalgame dans du papier-filtre, puis en l'introduisant dans une petite cornue pour en distiller le mercure, et en entretenant, au moyen d'un tube plongé jusque dans le col de la cornue, un courant d'hydrogène sec et pur.

L'opération peut se faire au moyen d'une lampe à alcool à double courant. J'ai obtenu ainsi, en évaporant à plusieurs fois le mercure qui retombait sur le baryum, un dépôt spongieux noirâtre qui brûla avec une flamme verte, en donnant un résidu de baryte grise.

Mais, si on en veut une certaine quantité, et surtout si on précipite l'évaporation, il reste des masses de mercure, l'amalgame adhère au verre et en provoque la rupture. C'est alors que je cherchai à continuer la préparation au moyen d'un tube de porcelaine, et, constatant que le tube et les nacelles étaient attaqués, je me procurai des nacelles en charbon de cornue, traitées par le fluorhydrate d'ammoniaque à chaud, pour faire disparaître la silice.

1. Le mercure, employé dans les opérations qui suivent, est du mercure purifié par l'électricité, ne laissant aucun résidu à l'évaporation. Voir MERCURE.

Le mercure ne partait que difficilement, en chauffant modérément au four Schlœsing; je pesais le reliquat, le vérifiais dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pour l'absence de résidu après la dissolution, et un jour, ayant chauffé trop fortement, je volatilisai du baryum. En enflammant l'hydrogène, à sa sortie du tube, il brûla avec une flamme verte, et il ne me resta que de petits fragments, qui se dissolvaient sans résidu de charbon, sans odeur d'acétylène, sans laisser de mercure, qui cependant ne s'agglomméraient pas, et je reconnais que je ne les vérifiais pas au point de vue du rendement en hydrogène dégagé, en précipité de sulfate de baryte. Il pouvait s'être formé un hydrure, de l'oxyde provenant de l'humidité initiale, et je me disais que c'était tout.

Le sodium employé contenait un peu de charbon que je retrouvais dans un petit tas à part, car il avait été séparé par l'amalgamation, et il n'y avait de silicium que dans l'opération où ma cornue de verre fut cassée, et où il en resta des fragments, mais non mélangés au baryum.

A l'air humide, en très peu de temps, trente minutes environ, le baryum était oxydé et tombait en poudre blanche. Il n'en restait plus. J'en pesai rapidement 0gr.11 que j'introduisis aussitôt dans un matras préalablement chauffé, où j'entretenais un courant d'hydrogène pur et sec et le scellai à la lampe. Il fut déposé, en même temps que ma note, à l'Académie.

Travail définitif de M. Guntz. — Il appartenait à M. Guntz, qui avait déjà fait des études partielles de la question, d'en donner le dernier mot. Son travail est publié en tête des *Annales de Chimie et de Physique* de l'année 1905.

Il commence par rappeler les quatre méthodes auxquelles on eut recours pour l'obtenir : 1° se procurer un amalgame de baryum, et le calciner dans un gaz inerte ou dans le vide ; 2° électrolyser le chlorure fondu ou ses similaires; 3° traiter la baryte par le charbon ; 4° le chlorure ou ses similaires par le sodium.

Puis il rappelle les noms des savants qui chacun dirigèrent leurs recherches en ce sens, et prouve qu'aucun d'eux ne l'a obtenu. Les amalgames laissaient du mercure, de l'oxygène, de l'hydrogène dans les résidus de la calcination. Les chlorure, iodure, etc., par l'électrolyse, formaient des dépôts bruns de sous-chlorure, sous-iodure, etc., trompeurs, en ce qu'ils décomposent l'eau et peuvent former des amalgames en présence du mercure, mais qui, dans le bain, arrêtaient la décomposition. La baryte et le charbon forment un carbure. Le sodium avec le chlorure et ses similaires forme des sous-chlorure, sous-bromure, etc. Donc aucun ne l'a eu.

Puis il fait une étude préliminaire. Il prend un tube de porcelaine de 50 millimètres de diamètre intérieur et de 200 millimètres de longueur, le garnit intérieurement d'une brasque d'aluminate de magnésie, y fixe

une spirale de fil de platine de 0mm,3 de diamètre, et ajoute une nouvelle brasque semblable à la première, du carton d'amiante, et met à l'intérieur le tube à chauffer, dont il pourra faire ainsi le chauffage électrique modéré, gradué, mesuré à la pince thermo-électrique. Il y place une nacelle en fer, contenant l'amalgame de baryum, et, au moyen de la pompe à mercure, y fait le vide barométrique.

Premier inconvénient constaté : les vapeurs de mercure retombent en gouttelettes, se vaporisent à nouveau, occasionnant des projections. Il y pare en entourant la nacelle d'une spirale en fil de nickel ; *deuxième inconvénient :* la porcelaine est attaquée, il se forme un siliciure de baryum, qui la rend très fragile ; il y remédie en entourant la nacelle d'une tôle de nickel de 0mm,2 d'épaisseur.

L'alliage, chauffé trois heures à 600°, donne un nouvel alliage contenant 30 ou 40 0/0 de baryum, à grain fin, et non poreux et noir. En portant lentement à 850°, on obtient un alliage cristallisé à 60 ou 80 0/0. A 1.150°, le baryum bout, il est pur, mais il adhère tellement qu'il est impossible de le détacher. Il n'est du reste pas nécessaire, pour le purifier, d'aller jusque-là.

Puis, familiarisé avec les amalgames du baryum, quelle richesse on peut leur donner pour pouvoir les conserver un moment ; le temps, la température les plus convenables pour un bon rendement ; comment les hydrures se font et se défont, il trace les règles suivantes : A l'alliage riche, donné par l'amalgame de sodium, il préfère l'alliage à 3 0/0, qu'on peut obtenir par l'électricité, dans l'électrolyse du chlorure de baryum avec cathode de mercure (313). L'amalgame est amené de 3 à 12 0/0, dans une grande chaudière en fonte, au milieu d'une atmosphère d'hydrogène à 40 millimètres de pression mercurielle. On le porte ensuite à 600 0/0, dans une grande nacelle en fer, entourée d'une spirale en fil de nickel, dans un tube où on fait le vide : l'hydrogène se dégage. Alors l'amalgame fond et coule : on arrête brusquement. On continue par une petite nacelle en fer, garnie de tôle de nickel, dans un tube où on fait le vide, et on chauffe deux à trois heures à 900° et une heure à 950°. Ainsi on a profité du phénomène de dissociation de l'hydrure de baryum pour aspirer l'hydrogène et en priver le métal, à une température convenable.

On a alors le baryum, qu'on ciselle et qu'on manipule dans une atmosphère d'acide carbonique sec. Il est de 97 à 98 0/0 de pureté, et retient quelques traces d'azote, de carbone, d'oxygène, de fer, de mercure.

Ses propriétés sont les suivantes :

C'est un métal blanc, qui devient gris, puis noir, quand il est exposé à l'air. La poudre déposée sur les parois prend quelquefois feu spontanément, et toujours quand elle est frottée avec un corps dur. Il est mou

comme du plomb, fond à 850° et bout à 1.150°. Il s'unit facilement à l'azote, à l'hydrogène, attaque tous les gaz composés, la porcelaine, le verre, le nickel. C'est le fer qui résiste le mieux.

Il se combine avec l'hydrogène vers 600° ; l'hydrure forme à sa surface un vernis noir protecteur, qui fond à 1.000°. Alors la combinaison se fait avec incandescence. Si on chauffe rapidement, l'hydrure est volatil, et tout disparaît en vapeurs. Essayé dans l'eau, il donne un résidu ; l'hydrogène et le sulfate de baryte, si on en fait le dosage, ne concordent plus avec ceux qu'aurait donnés le baryum pur. L'azote attaque l'hydrure et déplace l'hydrogène.

Le baryum attaque son chlorure et donne, au lieu d'un sel blanc, une masse brune qui décompose l'eau en dégageant l'hydrogène.

Le sodium change également en sous-sels les chlorure, bromure, iodure et fluorure ; ceux-ci, mis en présence du mercure, se décomposent et donnent des amalgames.

C'EST UNE NOUVELLE VICTOIRE POUR L'ÉLECTRICITÉ. Le métal découvert par Davy, préparé par Bunsen, par Matthiessen, par l'électrolyse, n'était pas pur, j'en conviens. Mais par quels moyens a-t-il pu être amené à ce degré de pureté, moyens exceptionnels au point de vue de la science et de la précision ?

Il y a divers moyens de préparer l'amalgame, mais celui qui est préféré est celui qui provient de l'électrolyse, quoiqu'on ne l'ait jamais bien riche par ce moyen.

Il faut un chauffage gradué, modéré, et quel est celui auquel on s'adresse, comme plus régulier et plus facile à régler par un simple rhéostat? Le chauffage électrique.

Et déjà nous pouvons proclamer que le chauffage au gaz peut être remplacé par le chauffage électrique, car non seulement nous venons de le voir pour le four Schlœsing, mais déjà la maison Poulenc construit par le même système des fours électriques à creusets qui peuvent remplacer le bec de Bunsen et le four Perrot.

Et pour mesurer avec soin les diverses températures, dont il faut tenir un compte si exact dans cette préparation délicate, de quel appareil se sert-on ? De la pince thermo-électrique.

Ainsi, voilà donc un métal découvert par l'électricité, puis, pour l'amener à ce degré impossible de pureté jusque-là, parti d'un produit préparé par elle, chauffé par elle et dont les températures, qu'il faut suivre avec le plus grand soin, sont indiquées par elle. N'est-ce pas assez pour justifier une fois de plus notre devise : « *Rien d'impossible par l'électricité* » ?

305. Actions secondaires. — Nous venons de voir ses actions secondaires à chaud : le baryum déplace le potassium et le sodium dans les chlo-

rures doubles en fusion ; ses calories sont moins élevées (98c,5) que celles du potassium (105c,7), et plus élevées que celles du sodium (97c,9), mais ces métaux sont plus volatils. Dans l'eau, ses calories (99c,5) sont également moins élevées que celles du potassium (101c,2) et plus élevées que celles du sodium (96c,6). Il semble donc que le baryum doive l'emporter sur le second et rester en combinaison, d'autant plus que, si nous considérons, non le métal, mais la base, elle donne aussi plus de calories pour s'unir aux acides. Cependant, comme l'hydrate de baryte est peu soluble, il se dépose en premier, et nous avons un résultat contraire à celui que nous avons eu en fusion ignée. La potasse et la soude précipitent la baryte, mais pas entièrement, l'eau froide pouvant dissoudre 3 0/0 d'hydrate de baryte ou 0,317 équivalent par litre.

Les actions secondaires du baryum, comme de la baryte, sont modifiées par l'insolubilité d'un grand nombre de leurs sels et leur caractère réfractaire ou infusible à chaud. Ce caractère va si loin avec les sels de baryte qu'ils précipitent toutes les eaux naturelles de source ou de gouttière, et qu'on ne peut les dissoudre utilement que dans l'eau distillée. Les fluorure, fluosilicate, sulfite, sulfate, sélénite, séléniate, tellurite, phosphate, arsénite, arséniate, carbonate, silicate, peuvent être considérés comme insolubles ou très peu solubles, et, si on les dissout dans un excès d'acide pour les rendre solubles, cet acide s'électrolyse seul pour ne donner au pôle négatif que de l'hydrogène, et alors les actions secondaires sont celles de l'hydrogène qui se substitue au baryum.

On comprend que les eaux de source contenant des sulfates, phosphates, carbonates, etc., et l'eau de gouttière, du zincate d'ammoniaque, précipitent les sels de baryum.

C'est cette insolubilité seule qui différencie les actions secondaires du baryum de celles des métaux alcalins. Quand on leur trouve un dissolvant, les réactions sont les mêmes.

C'est ainsi que nous ne pouvons étudier son sulfite, parce qu'il est insoluble. Les premiers essais de transformation de l'azotate de baryte en azotite, par la réduction qu'y opère le baryum, ne m'ont donné que des traces imperceptibles d'azotite à froid, et celui-ci se décompose à chaud, où la baryte devient plus soluble.

Mais, si on dissout 20 grammes d'azotate de baryte dans un litre d'eau, qui peut maintenir en dissolution 50 grammes d'hydrate de baryte, et qu'on fasse passer un courant de 0m,15 pendant une heure, le milieu est devenu alcalin, le sulfate ferreux y forme la coloration brune que lui communiquent les azotites, et l'acide sulfurique en dégage du bioxyde d'azote (oxyde azotique).

La réaction est la même que dans l'azotate de soude, mais la baryte est soluble dans cette grande quantité d'eau.

Vis-à-vis des métaux, qui lui sont inférieurs en affinité, le baryum fait déposer le métal, et, si celui-ci décompose l'eau, la base.

306. Caractères et dosage. — Que pouvons-nous ajouter, après la belle étude de M. Guntz, qui ne soit connu déjà? Le baryum, dont nous avons vu toutes les propriétés, brûle avec une flamme verte caractéristique qu'il communique à ses sels, se dissout dans l'eau avec dégagement d'hydrogène, et mieux quand elle est aiguisée d'acide chlorhydrique pur. On le dose à l'état de sulfate de baryte (Voir BARYTE).

BARYTE :

$$\frac{BaO}{2} = 76,5.$$

1 ampère-heure $= 2^{gr},85957$.

307. — Nous avons donné la formule de la baryte anhydre, dont nous nous occuperons au four électrique. La baryte forme avec l'eau d'abord un premier hydrate, autrefois formulé BaO.HO, et aujourd'hui où on a doublé le baryum et l'oxygène, $Ba\,OH^2$, formule bivalente, qui devient en électrochimie $\frac{Ba(OH)^2}{2}$. Cet hydrate est indécomposable par la chaleur. Si l'on met à sa disposition une plus grande quantité d'eau, il en prend à nouveau 8 équivalents, ce qu'on aurait formulé autrefois :

$$BaO,9HO = 157,5,$$

et qu'on formule aujourd'hui :

$$Ba(OH)^2 + 8H^2O = 315,$$

formule bivalente, dont il faut prendre en électrolyse la moitié.

Eh bien! malgré ces formules de science raffinée, il n'y a que BaO qui travaillera; l'eau ne joue jamais pratiquement en électrolyse. C'est Ba seul qui se rendra dans une cathode de mercure, et l'hydrogène ne compte pas. Je n'ai donc pris que BaO; nous retiendrons seulement qu'elle prendra 9 équivalents d'eau. Chaque ampère-heure produira donc $5^{gr},88735$ de cet hydrate.

308. Préparation de l'hydrate de baryte. — Comme nous l'avons vu précédemment, selon le but à atteindre, il y a une disposition ingénieuse à trouver dans l'électrolyse d'un sel de baryum.

J'écarte d'abord la méthode Kellner, le vase poreux rempli de mercure

formant cathode, car, bien qu'elle puisse fournir un amalgame de baryum, qui serait ensuite décomposé par l'eau, la résistance au courant est trop grande pour pouvoir être utilement appliquée à la production de la baryte.

De divers essais que j'ai faits antérieurement, il résulte ceci :

1° Si je dissous le chlorure de baryum dans une suffisante quantité d'eau, le chlore y sera soluble, ainsi que l'hydrate de baryte, et, en produisant les deux par des lames de platine placées l'une en face de l'autre, j'aurai une grande quantité de chlore retenu à l'état d'hypochlorite, comme je l'ai constaté au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium, par l'iode déplacé et dosé ensuite à l'acide sulfureux.

2° Si je substitue à l'action des piles qui m'ont servi dans l'opération précédente, celle de la dynamo, de manière à porter rapidement le liquide à une température voisine de l'ébullition, l'hydrate de baryte, qui est soluble à 5 0/0 à froid et à 10 0/0 à chaud, me permettra de réduire la quantité d'eau nécessaire pour assurer la solubilité de la baryte dans l'eau, et, avec les deux lames de platine ainsi posées face à face, j'ai pu préparer et réussir le chlorate de baryte, qui sert en pyrotechnie pour obtenir des feux de Bengale verts.

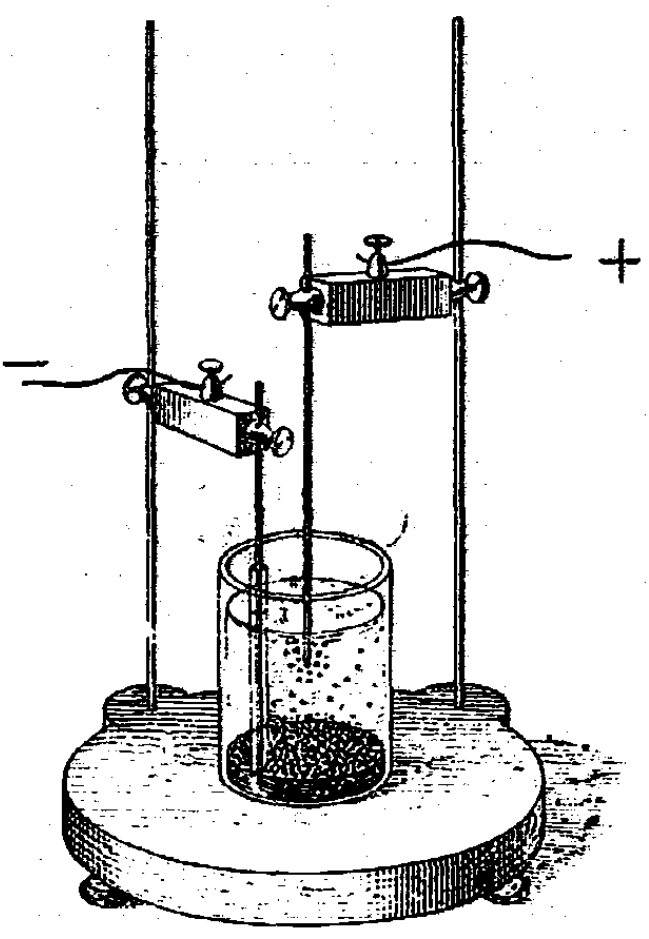


FIGURE 24.

3° Ici le but est différent. J'ai opéré par dynamo, afin d'avoir l'ébullition, de rendre la baryte très soluble et le chlore insoluble. Mais j'ai produit la baryte dans le bas au moyen d'une cathode de mercure, communiquant avec le pôle négatif par un fil de platine de 1 millimètre, entouré d'un tube de verre portant une échancrure à sa partie inférieure, pour ne pas couper le mercure et interrompre la communication, et le chlore dans le haut où il se dégage avec la vapeur (*fig.* 24).

Je fis dissoudre 30 grammes de chlorure de baryum cristallisé dans 100 grammes d'eau distillée; sous une pression de 20 volts, j'avais l'ébullition en sept minutes et, après un quart d'heure de marche, je laissai refroidir et j'obtins des paillettes cristallines, entièrement séparées du mercure, bien blanches, me donnant nettement le caractère

de l'hydrate de baryte, et les réactifs ne m'accusèrent pas la présence du chlore d'une manière sensible.

Elle était excellente et me servit souvent dans mes expériences ultérieures. La cristallisation avait eu pour effet de la séparer du chlorure de baryum uniquement.

309. Actions secondaires. — Le peu de solubilité de la baryte et de ses sels, comme pour celles du métal, limitera beaucoup les actions secondaires de la base. La baryte à froid fait un dépôt sur la lame de platine et arrête le courant. Nous y avons paré par une cathode de mercure donnant un amalgame qui se décompose rapidement, dégage de l'hydrogène et ravive la cathode.

Le chlore ne se combine à la baryte, pour former de l'hypochlorite, que si la baryte est soluble et le chlore également, ce que j'ai réalisé au moyen d'une grande quantité d'eau.

Mais à chaud, où la baryte devient très soluble, aussitôt l'alcalinité de la liqueur assurée par le départ d'un peu de chlore, le reste est retenu et forme du chlorate.

Poussons jusqu'à l'ébullition même : le chlore, insoluble dans l'eau bouillante, se dégage dans le haut avec une masse de vapeur, la baryte se forme lentement, par décomposition de l'amalgame, et évite le chlore. Il n'y a que quelques traces de chlorate de baryte, qui reste dissous, tandis que l'hydrate de baryte cristallise par refroidissement. Un vase poreux eût donc compliqué inutilement l'opération : 1° il eût fallu le laisser imbiber pendant cinq quarts d'heure ; 2° il arrête 60 0/0 du courant, et eût exigé 50 volts au lieu de 20 pour le même résultat.

En sel double, la baryte se détache mieux du platine, mais ne donne que des sels : hypochlorites ou chlorates mélangés des deux sels, alcalin et alcalino-terreux, qu'on ne peut plus séparer. Car comment, par exemple, électrolyser ensemble du chlorure de baryum et de sodium, et séparer l'hypochlorite de baryte de celui de soude ?

Ces défauts de solubilité ne nous permettent plus de nous livrer à des fantaisies, comme d'attaquer une anode de zinc par une dissolution de chlorure de baryum, pour produire du chlorure de zinc et de la baryte qui en précipite l'oxyde de zinc, qu'on aurait peut-être mêlé d'hydrate de baryte ou de l'un de ses sels insolubles. Un cyanure double d'un métal et de baryum donnerait des précipités par l'acide carbonique de l'air.

Et la baryte elle-même, par suite de sa légère solubilité, donne, à la surface du bain et au contact de l'air, un précipité de carbonate de baryte, qui surnage comme une toile d'araignée blanche et légère.

310. Caractères distinctifs et dosage. — En chimie ordinaire, l'acide sulfhydrique précipite les métaux des dernières sections en liqueur acide, le sulfure d'ammonium ceux des sections intermédiaires en liqueur neutre, le carbonate d'ammoniaque les bases alcalino-terreuses, et les sels alcalins restent solubles.

En chimie électrolytique, le courant fait déposer les métaux de la quatrième catégorie en liqueur acide, de la troisième en liqueur neutre, de la seconde à l'état d'oxydes insolubles ; les alcalis restent dissous.

Au point précis où nous voulons faire ce dosage, les métaux de la quatrième catégorie se sont déposés, puis de la troisième en liqueur neutralisée par du carbonate de soude, par exemple, puis de la seconde admirablement jusqu'à la chaux inclusivement. Dans le mélange des chlorures de tous les métaux, nous sommes arrivés ainsi à la magnésie, soluble dans les acides sulfurique et oxalique, puis à la chaux, qui, redissoute dans l'acide chlorhydrique, précipite par les deux, mais ne donne encore aucune coloration sensible à la flamme d'un bec de Bunsen. Après, nous avons la strontiane, qui la colore en rouge carmin, et ne précipite par l'acide oxalique que faiblement et lentement, en la redissolvant dans l'acide chlorhydrique, mais donne un abondant précipité, si l'on ajoute de l'ammoniaque.

Mais là s'arrête une bonne séparation. Les couleurs complémentaires de la flamme du baryum et de celle du strontium se neutralisent ; l'acide oxalique mêlé d'ammoniaque précipite, dans le dépôt redissous, de la strontiane ; l'acide fluosilicique, de la baryte. Un courant d'acide carbonique, suivi de l'ébullition, pour détruire les bicarbonates, les séparera des alcalis. On en fera ensuite la séparation par l'acide fluosilicique, on calcinera le fluosilicate de baryte avec l'acide sulfurique ; on reprendra par le fluorure d'ammonium pour constater s'il est resté de la silice, et on dosera à l'état de sulfate de baryte.

Ces deux bases sont rarement unies dans la nature. S'il n'y a pas de strontiane, l'acide sulfurique suffit.

Un grand nombre d'acides peuvent précipiter la baryte ; mais, en liqueur acide, les acides sulfurique et sélénique seulement. Nous avons donné le moyen de les reconnaître.

A noter que les sels de baryte et de strontiane précipitent le phosphate d'ammoniaque et peuvent causer des erreurs, dans le dosage de l'acide phosphorique, par des précipités de phosphates ammoniaco-barytiques, ammoniaco-strontianiques, dont l'équivalent est très différent de celui du phosphate ammoniaco-magnésien. Nous avons indiqué comment on pouvait les éviter (**173**).

311. Emploi. — A part quelques usages restreints dans nos labora-

toires, signalons surtout la production du bioxyde de baryum. La baryte, chauffée au rouge sombre dans un courant d'air privé d'acide carbonique, donne du bioxyde de baryum. Celui-ci, chauffé au rouge vif, restitue l'oxygène et peut servir à le préparer[1]. Il peut servir aussi à préparer l'ozone et l'eau oxygénée.

SELS DE BARYUM

312. État naturel. — La nature opère un peu comme les chimistes. Elle nous offre à l'état oxydé tout ce qui a une grande affinité pour l'oxygène, et à l'état de sels insolubles ce qui, dans son grand laboratoire, forme des précipités caractéristiques. N'est-ce pas à cela que l'action primordiale de la chaleur, de l'air et de l'eau devait aboutir? Aussi rencontrerons-nous souvent le sulfate de baryte, ce précipité si remarquable, puisque l'acide sulfurique l'enlève à presque tous les autres acides, et la baryte, qui ne l'aura pas trouvé, s'emparera-t-elle de l'acide carbonique, qui est à la disposition de toutes les bases qui en manquent. Mais la baryte n'est pas la seule qui manifeste cette affinité; il se fixera surtout sur celles avec lesquelles il forme des composés insolubles, puisque la baryte l'enlève à la potasse et à la soude elles-mêmes.

Le sulfate de baryte est le spath pesant des gangues et des filons, principalement dans les minerais d'argent, d'antimoine, de cuivre et de mercure. Il sert de gangue aux minerais, et s'y trouve presque pur. Aussi est-ce du sulfate de baryte que l'on retire presque tous les composés barytiques.

On chauffe au rouge dans un creuset, dit *Troost*, un mélange de 50 grammes de charbon et de 200 grammes de sulfate de baryum; on obtient le sulfure, qu'on traite par l'eau bouillante. On a ainsi un mélange de sulfhydrate de sulfure et d'hydrate. Mis en ébullition avec l'oxyde de cuivre, il donne l'hydrate; traité par l'acide chlorhydrique, il donne le chlorure ; par l'acide azotique étendu, il donne l'azotate.

On trouve le carbonate de baryte principalement dans les minerais de plomb. Il est mêlé ordinairement de sulfate de baryte et de carbonate de chaux. La vapeur d'eau le décompose au rouge, quand il est mêlé de moitié de son poids de carbonate de chaux, qui agit par double décomposition pour favoriser le départ de l'acide carbonique. Ce mélange est très convenable pour la préparation de l'oxygène.

Dissous dans l'acide chlorhydrique, il laisse comme résidu le sulfate de baryte, et retient la baryte provenant du carbonate, et la chaux à

1. L'acide carbonique peu à peu lui fait perdre cette propriété. En la mélangea avec de la chaux, on évite cet inconvénient.

l'état de chlorure. Nous venons de voir (310) le moyen de la faire déposer avant la baryte par électrolyse, et d'obtenir ainsi un chlorure de baryum, dont on enlèvera les dernières traces de chaux par quelques gouttes d'acide oxalique, le chlore libre par le vide ou l'ébullition, pour l'avoir pur.

Mais, pour éviter la présence des hypochlorites ou des chlorates, le mieux sera d'employer un vase poreux (Voir 49 et *fig.* 8). La disposition adoptée (*fig.* 7) permet de plus de recueillir l'hydrogène, en même temps que le chlore, et, paragraphe 71 (*fig.* 10), de régénérer l'acide chlorhydrique. Il faudra que le bain chauffe, assure la solubilité de la baryte, qui, dès lors, travaillera comme la potasse et la soude et détachera la chaux de la cathode.

Quant au traitement du sulfure de baryum ou de strontium par les acides, et que nous avons indiqué plus haut, il donne, dans un laboratoire, le moyen de se procurer de l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins.

313. Électrolyse à froid des sels de baryum solubles. — Le chlorure donne du chlore et de la baryte hydratée, qui, dans les conditions indiquées 308, permettent à volonté de fabriquer l'hypochlorite, le chlorate ou l'hydrate de baryte. Les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, le 24 octobre 1898, citent une communication de M. J. Ferré, permettant d'extraire les amalgames de Ba, Sr et Ca, avec vase poreux et en les préservant de l'accès de l'air; sinon ils noircissent, car ils sont très altérables. Il aurait obtenu 2 ampères 1/2 très facilement.

Le bromure et l'iodure se décomposent de même. Le fluorure n'est pas soluble.

Le sulfure, dissous dans une suffisante quantité d'eau distillée et bouillie, pour éviter l'action de l'acide carbonique, donnera tout son soufre au pôle positif, et l'hydrate de baryte restera en dissolution. Couvrir le bain.

Le sulfite et le sulfate ne sont pas solubles.

L'azotate ne donnera d'azotite que dissous dans une suffisante quantité d'eau pour maintenir la solubilité de la baryte produite.

Les chlorate, perchlorate, hyposulfite, cyanure, etc., travaillent comme ceux de potasse ou de soude, sauf l'insolubilité de la base.

Les phosphate, arséniate, carbonate, silicate, sont insolubles, et le borate est très peu soluble.

Pour montrer ce qui se produit dans les sels insolubles, dissous dans un excès d'acide, tels que le fluorure, le sulfite, le phosphate, l'arséniate, l'acide s'électrolyse seul, donne au pôle positif de l'oxygène et l'acide, et au pôle négatif une quantité correspondante d'hydrogène, et, si l'acide s'épuise, le métal forme de la baryte qui neutralise l'acide et précipite le

sel insoluble sur la cathode, en dégageant de l'hydrogène. Nous ne reviendrons pas sur les actions secondaires de l'acide sulfureux, du fluor, etc., déjà suffisamment établies, et qui accompagnent ces réactions.

314. Électrolyse par voie ignée. — L'électrolyse du chlorure, bromure ou iodure donne du sous-chlorure, sous-bromure ou sous-iodure, reprenant du chlore au pôle positif, et qui arrête la décomposition, d'après M. Guntz; j'ai constaté de plus qu'à l'air ils prennent de l'oxygène.

L'azotate se décompose avant l'intervention du courant.

Les autres, en général, entrent en fusion à une température élevée, comme le sulfate, ou se décomposent comme le chlorate, et ne nous apprendraient rien de plus que ceux de potassium ou de sodium.

Ils ne sont intéressants que pour leur action au four électrique.

315. Production électrolytique des sels de baryum. — Comme pour ceux de potassium et de sodium, nous avons eu, aux divers chapitres des métalloïdes, celle des chlorate, bromure et bromate, iodure et iodate, arséniate, etc. Pour ceux qui sont insolubles, on les obtient généralement par double décomposition. On peut également les obtenir tous, en mêlant des acides déjà préparés électrolytiquement à l'eau de baryte; mais, pour ceux qui sont insolubles, l'action des sels par double décomposition est plus économique.

316. Leur emploi. — Le chlorure et l'azotate servent dans les laboratoires pour reconnaître et doser l'acide sulfurique, qu'ils précipitent même en liqueur acide. Le sulfate sert en peinture et à la fabrication de certains verres opaques. L'azotate et le chlorate servent en pyrotechnie, pour les feux de Bengale verts. Quant au carbonate, les Anglais l'emploient comme *mort aux rats*, car ses sels sont vénéneux.

TRAITEMENT DES COMPOSÉS BARYTIQUES AU FOUR ÉLECTRIQUE

317. — *Henri Moissan* a signalé, dans *Le four électrique*, la production du carbure de baryum, en chauffant 150 grammes de baryte anhydre et 30 grammes de charbon de sucre, ou 150 grammes de carbonate de baryte, et 25 grammes de charbon de sucre. On obtient un carbure C^2Ba, analogue au carbure de calcium, et donnant comme lui dans l'eau du gaz acétylène pur.

Ce carbure n'est pas le seul produit que l'on puisse faire. Si, au lieu de chercher le maximum de température, aujourd'hui où l'on commence à recourir au chauffage électrique, au moyen d'une chambre plus grande et d'une réverbération graduée, on limitait la température pour obtenir

un degré convenable, on pourrait se livrer aux productions suivantes :

La baryte retirée d'un mélange de carbonate de baryte et de charbon.

Le sulfure de baryum, d'un mélange de sulfate de baryte et de charbon, principe de toutes les productions barytiques jusqu'à ce jour.

Nous avons déjà examiné la question du cyanure (218).

Le charbon, à des températures diverses, pourrait réduire non seulement le sulfate, le séléniate, le tellurate, mais le phosphate, l'arséniate, le borate et le silicate, de même que le chlore dégagé de l'acide chlorhydrique par l'électrolyse à froid pourrait réoxyder le sulfure, le séléniure, le tellurure, l'arséniure, le borure. Le phosphure serait ainsi obtenu pur et exempt de phosphate, et se décomposerait probablement trop vite dans l'eau pour permettre d'employer ce moyen, et le siliciure ne serait pas attaqué. Mais, au début de l'étude des alcalino-terreux, je signale ce foyer nouveau de fabrication des produits.

Ceci n'est qu'un *impressario*, mais qui, d'après tous les antécédents, sera exécuté évidemment.

STRONTIUM :

$$\frac{Sr}{2} = 43,8.$$

1 ampère-heure = 1gr,6372.

318. — Il y a en chimie, comme en astronomie, des choses singulières. Lorsque Bode nous traçait la loi d'après laquelle les intervalles des orbites des planètes iraient à peu près en doublant à mesure qu'on s'éloigne du Soleil, il nous laissait pressentir l'existence d'autres planètes, qui ont été découvertes depuis.

Et n'est-il pas remarquable que la découverte de Neptune ait justifié cette loi, comme le radium, que Mme Curie a rangé parmi les alcalino-terreux, et dont le poids atomique est à peu près le double de celui du baryum ?

Mais que deux corps aient des propriétés aussi semblables que le baryum et le strontium, et que leurs flammes aient des couleurs complémentaires, qui se neutralisent et se masquent, l'une verte et l'autre rouge, il y a là quelque chose de surprenant. Nous en trouverons un second exemple dans le nickel, qui donne des sels verts, et le cobalt, des sels rouges, dont le mélange produit des sels d'un brun noir, et qui paraissaient jusqu'ici si difficiles à séparer.

Ici il en est de même. Presque toutes les réactions du baryum et du strontium sont les mêmes, sauf cette particularité remarquable.

319. Force contre-électromotrice des sels de strontium. — Nous sommes, dès les alcalino-terreux, assujettis aux corps bivalents. La thermochimie indique pour le chlorure anhydre :

$$SrCl^2 = 184^c,7,$$

qui, en formule monovalente, nous donne la moitié ou $92^c,35$. Divisées par 23,04, elles correspondent à 4 volts. Nous avions eu pour celui de baryum $4^v,27$, de potassium $4^v,39$, de sodium $4^v,25$, et pourtant, nous le verrons bientôt, le strontium déplacera encore à chaud ces deux derniers métaux.

Dans l'eau, nous séparons le chlore de l'hydrogène = $39^c,4$, et l'acide chlorhydrique de la strontiane = 14 calories. Total $53^c,4$, légèrement supérieures à celles du chlorure de baryum dissous, et cependant la baryte précipite la strontiane en liqueur concentrée, parce que celle-ci est moins soluble, bien que la séparation en soit très imparfaite. Divisées par 23,04, ces calories correspondent, en tenant compte des millièmes, pour le baryum à $2^v,311$, pour le strontium à $2^v,317$.

Le même phénomène se reproduit pour le chlorure de potassium ou de sodium : $53^c,4$, dont les bases, malgré la quantité plus faible de calories, précipitent quand même la strontiane.

A mesure que nous avancerons dans cette catégorie, nous constaterons que l'affinité pour l'eau augmente : le chlorure de potassium, en le dissolvant, nous donne $-4^c,5$, celui de sodium $-1^c,3$, celui d'ammonium -4 calories, celui de baryum $+\frac{1^c,9}{2}$, celui de strontium $+\frac{11^c,1}{2}$, celui de calcium $+\frac{17^c,5}{2}$, celui de magnésium $+\frac{35^c,9}{2}$ celui d'aluminium $+\frac{30^c,8}{2}$.

Cette affinité pour l'eau marque une tendance dans les derniers à faire plutôt un chlorhydrate de magnésie, d'alumine, car le chlorure de magnésium hydraté se décompose partiellement, et celui d'aluminium totalement en les desséchant. Et en outre une affinité qui croît pour l'oxygène, et qui les rend de plus altérables en les chauffant à l'air. Tandis que les chlorures de potassium et de sodium ne se décomposent pas, quand on les chauffe en présence de l'air, les autres perdent du chlore et prennent de l'oxygène. Déjà le platine a un peu été attaqué en couronne avec le chlorure de baryum, et nous allons voir des effets bien curieux avec celui de strontium (321).

320. Résistance des sels de strontium. — La résistance en ohms-centimètre pour 1 équivalent de chlorure de strontium par litre, $\frac{SrCl^2}{2} = 79^{gr},3$, augmente encore sur celui de baryum : $18^{cc},17$ au lieu

de 14°,39. En sel double, soit moitié ou 39gr,65 de chlorure de strontium uni à moitié de chlorure de potassium = 37gr,25, elle n'est plus que de 13°,17, inférieure à celle du chlorure de sodium : 13°,77.

D'autre part, si le dépôt de strontiane sur la cathode peut entraver le courant, il n'est plus nécessaire d'employer l'eau distillée, l'eau de gouttière ne produit aucun précipité dans les sels de strontiane, qui sont moins sensibles aux divers réactifs précipitants également. Mais, pour le dosage que nous venons de faire, comme au 329, j'ai sucré la dissolution de chlorure, pour assurer la solubilité de la base dans l'eau.

321. Fabrication du strontium. — C'est une véritable fantaisie de préparer ces métaux ; en dehors des savants qui en ont besoin pour dresser les tables thermochimiques ou pour des expériences de cours, ils n'ont presque aucun débouché, et les difficultés de préparation sont énormes.

Et c'est parce que le baryum manquait pour dresser ces tables, et que Berthelot m'a dit n'en avoir jamais eu, que j'ai fait les recherches précédemment indiquées, et que M. Guntz, voulant pousser à fond cette étude, l'a menée si magistralement, avec une patience admirable, recommençant un grand nombre de fois les expériences, pour bien en connaître les péripéties diverses, avec les appareils les plus perfectionnés qui puissent exister et une sûreté de méthode extraordinaire.

Mais il n'en n'est pas de même du strontium. Depuis longtemps on a ses calories de combinaison. On le trouve même dans le commerce.

Afin d'étudier à fond les conditions de sa préparation, nous allons passer en revue les méthodes qui ont servi à la préparation du baryum.

J'ai repris le système de Crookes, et traité une dissolution concentrée de chlorure de strontium par l'amalgame de sodium. L'eau est moins attaquée, mais l'amalgame durcit, et met un temps énorme à se former. La substitution se fait mal et, au bout d'une demi-heure, l'amalgame, traité par l'acide sulfurique, puis évaporé, laisse encore un résidu considérable de bisulfate de soude.

J'essaye quand même de distiller le mercure dans cet amalgame impur. Le tube est attaqué, et présente des taches noires et rouges, ce qui prouve que, dans le procédé Bunsen et Matthiessen, la porcelaine serait attaquée.

Conclusion. — L'amalgame de sodium travaille mal et laisse du sodium. Le traitement de l'amalgame, par distillation du mercure, donnerait prise aux mêmes difficultés que celui de baryum et exigerait une étude aussi minutieuse. Or aucune n'a été faite.

On ne peut remplacer par l'amalgame de potassium, qui fait entendre

des crépitations, et donne lieu à des flammes de potassium et à des projections, sans faire le travail qu'on attendait de lui.

L'électrolyse du chlorure de strontium avec cathode de mercure donne lieu à un amalgame très altérable et ne pouvant atteindre également qu'une très faible richesse.

Ce n'est donc pas la voie à suivre pour se le procurer.

1° *J'ai alors fondu du chlorure anhydre dans une capsule de platine.* La fusion commence sur un bec de Bunsen au rouge cerise; j'ai continué par ma lampe à alcool sans éther, avec insufflation d'air mêlé d'un tiers d'oxygène. Il est bon déjà d'y mêler un peu de chlorure d'ammonium, pour détruire quelques traces de strontiane qui se font pendant la fusion et attaquent le platine. Deux crayons de charbon de 5 millimètres plongent à 1 centimètre de distance.

Conclusion. — Le strontium, formé à la cathode, vient se rechlorurer à l'anode, mais une partie brûle et forme de la strontiane, celle-ci se décompose, et l'anode en charbon lance quelques éclairs dans l'oxygène. Pas la plus petite flamme rouge carmin; le sel redissous est devenu alcalin au tournesol.

Donc il faut couvrir et opérer dans un gaz inerte ou dans le vide.

2° *Je reprends par un chlorure double de strontium et de sodium ;* la température de fusion tombe au rouge sombre. Mais, au pôle négatif, paraît une flamme de sodium. 92°,35 triomphent de 97,9 : c'est encore Berthollet qui a raison.

Je termine par un chlorure double de strontium et de potassium tellement fusible qu'une simple lampe à alcool suffit. Le potassium me donne une flamme d'un rouge violacé. 92.35 triomphent cette fois de 105°,7.

Conclusion. — En sel double, la température de fusion est beaucoup abaissée; sous 15 volts, je suis monté pour $\frac{1}{5}$ d'équivalent de chlorure simple ou $\frac{1}{10}$ de chacun des deux sels de 0ᵉ,8 à 1ᵉ,2 dans le second, mais c'est le métal alcalin qui est déplacé. Donc ils sont impropres.

Pour que le strontium les chasse, il faut que, dans l'expérience du tube de porcelaine avec circulation d'hydrogène pur, il se soit formé un hydrure volatil comme celui de baryum, car ce nouveau résultat indique une fixité plus grande pour le strontium que pour le sodium et le potassium.

Enfin le sel double redissous est alcalin au tournesol, et l'anode a été attaquée par l'oxygène : de 5 millimètres de diamètre, elle est réduite à 2 millimètres, et il s'est produit plusieurs centimètres de substance fondue et grimpante, qui a attaqué le charbon bien au-dessus du bain, caractère des alcalis en fusion.

Donc les sels doubles sont impropres.

Conclusion générale. — La méthode par amalgame de sodium doit être écartée. Celle par amalgame provenant de l'électrolyse aurait besoin d'être mise au point par un travail semblable à celui de M. Guntz sur le baryum, et nous débarrasserait peut-être du métal jaune que nous avons aujourd'hui. Il faut écarter l'électrolyse à chaud des sels doubles, et, comme on l'obtient par électrolyse, c'est évidemment celle du sel simple qui convient. On doit opérer dans un gaz inerte, et éviter le contact de la porcelaine.

Il semble donc que le plus pratique soit l'appareil Bunsen et Matthiessen (Voir la figure 23 au 296), comme *Troost* l'indique, mais avec circulation de gaz inerte, en remplaçant le vase poreux par un tube de porcelaine garni d'une enveloppe de tôle, et en faisant déposer le métal sur des électrodes isolées et placées dans le vase extérieur.

322. Fabrication de la strontiane. — La strontiane, $\frac{SrO}{2}$ pour les atomistes, car elle est bivalente, SrO pour ceux qui sont suivi les équivalents, s'unit à un équivalent d'eau dont on ne la sépare pas par les températures les plus élevées. Mise à cristalliser dans l'eau, elle en prend en tout 10 équivalents, soit 9 à nouveau:

$$\textit{Formule atomique :}\ \frac{SrOH^2 + 9H^2O}{2} = 193,6.$$

$$\textit{En équivalents :}\ SrO,HO + 9HO = 193,6.$$

De cet hydrate, l'eau dissout à la température ordinaire 1,900 au lieu de 5 d'hydrate de baryte, et à l'ébullition 41,6 au lieu de 10. Il est un peu moins soluble que l'hydrate de baryte à froid, et cristallise également par le refroidissement. On peut donc le préparer par les mêmes principes et la méthode décrite au paragraphe 308. L'eau en dissout à froid et par litre 0, équivalent, 1 au lieu de 0,317.

En la chauffant, on l'amène à ne retenir qu'un équivalent d'eau. Quant à la strontiane anhydre, on l'obtient par la calcination de l'azotate ou du carbonate de strontiane, ce dernier à une température très élevée, comme pour le carbonate de baryte, avec ou sans charbon.

323. Actions secondaires du strontium et de la strontiane. — Nous venons de voir que, dans l'électrolyse des sels doubles en fusion ignée, le strontium déplace le potassium et le sodium, comme plus volatils (321).

Dans l'eau, la strontiane est moins soluble, et les premiers dépôts sont surtout formés de strontiane en présence de la baryte, de la soude

et de la potasse ; mais, comme les alcalis dont la séparation est imparfaite, la *séparation n'est pas encore complète.*

A l'inverse des sels de baryum, le fluorure de strontium est insoluble dans l'acide fluorhydrique, et le fluosilicate est soluble dans un excès d'acide. Les sulfite, sulfate, sélénite, séléniate, tellurite, tellurate, arséniate, phosphate, carbonate, silicate sont insolubles ou à peine solubles, et se comportent comme ceux de baryte. Ils ne s'électrolysent pas ; mais, si on leur trouve un dissolvant, toutes les actions secondaires des sels alcalins reparaissent sur l'acide sulfureux, arsénieux, etc., qui sont celles des métalloïdes déjà décrites. Quant à l'arsénite, il est soluble.

L'azotate de strontiane, à la dose de 50 grammes dans un flacon d'un litre rempli d'eau, ne m'a donné qu'un très faible courant avec quatre piles au bichromate ; le tournesol a indiqué une légère alcalinité, le sulfate ferreux y a à peine bruni, et l'acide sulfurique n'en a pas dégagé d'oxyde azotique (bioxyde d'azote) d'une manière sensible. Deux fils, l'un en platine, l'autre en cuivre, plongeaient sur toute la profondeur, formant anode et cathode.

J'ai transformé 50 grammes d'acide azotique en azotate de chaux. Comme avec l'azotate de strontiane, dans les mêmes conditions, je n'ai eu que $0^a,05$, qui sont tombés à $0^a,03$; les réactifs ne m'ont indiqué aucune trace d'azotite formé. J'ai ajouté 25 grammes de sucre, où la chaux est soluble, le courant est monté à $0^a,6$, puis s'est maintenu à $0^a,5$. Le caractère des azotites était cette fois parfaitement tranché.

Ainsi, le fait d'une base insoluble les empêche de se former. En la rendant soluble, il se forme dans les mêmes conditions qu'avec les azotates alcalins.

Le strontium déplace les métaux qui suivent et lui sont inférieurs en affinité. Il les fait déposer à l'état métallique pour la troisième et quatrième catégorie, à l'état d'oxyde pour la seconde.

La strontiane se dépose sur la cathode et intercepte le courant. Dans l'expérience précédente, je n'ai pu obtenir plus de $0^a,05$, mais en nettoyant la cathode, je remontais à $0^a,5$, pour retomber aussitôt. 25 grammes de sucre ne m'ont pas fait remonter à plus de $0^a,1$. Après 0,45 ampère-heure, les caractères des azotites n'étaient pas encore tranchés, et au bout de 0,37 ampère-heure avec l'azotate de chaux sucré, ils l'étaient admirablement.

L'action des quatre piles au bichromate, pendant toute une nuit, dans les conditions de la figure 24, sur une dissolution de 20 grammes de chlorure de strontium cristallisé avec cathode de mercure, a déposé abondamment de l'hydrate de strontiane sur le mercure. J'ai dû supprimer le tube de verre que la strontiane à froid obstruerait, et le lendemain j'ai fait le dosage du chlore absorbé à l'état d'hypochlorite. Il

ne représentait même pas le coefficient de la solubilité du chlore dans les 100 grammes d'eau employée.

A chaud, où la strontiane est très soluble, on pourrait faire le chlorate de strontiane, mais il est déliquescent et ne rendrait aucun service en pyrotechnie. On pourrait également laisser échapper le chlore et faire cristalliser la strontiane, comme au 308 pour la baryte.

La strontiane isolée, au contact de l'acide carbonique de l'air, se carbonate et dépose à la surface des bains comme une substance gélatineuse.

324. Caractères et dosage. — *Le caractère le plus saillant des sels* de strontiane est la couleur rouge carmin qu'ils communiquent à la flamme. Aussi s'en sert-on en pyrotechnie.

Le reste est indiqué au 310, en même temps que pour la baryte. La base n'est pas encore assez *insoluble pour* faire un dosage uniquement électrolytique, et nous avons dû faire intervenir l'acide carbonique et l'acide fluosilicique. Nous ne commencerons qu'à la chaux pour le dosage purement électrochimique.

Remarquons toutefois que la solubilité du chlorure de strontium cristallisé étant de 67 0/0 à 15° et 80 à 100°, et tous ces chlorures étant très solubles, si nous n'opérions que dans 10 centimètres cubes d'eau, pouvant dissoudre 6gr,7 de chlorure cristallisé, correspondant à 7gr,1 de strontiane hydratée, dont 0gr,19 solubles, l'erreur, par suite de la solubilité, ne serait que de 26 millièmes, dont on pourrait même tenir compte.

C'est négligeable pour des industriels, mais non pour des chimistes, surtout s'il y a d'autres bases isolées, dont il faut la séparer pour la purifier ou la doser.

Le reste étant commun à la baryte comme à la strontiane, nous renvoyons aux paragraphes 312, 313, 314, 315 : 1° pour la préparation de ses sels au moyen du sulfate ou du carbonate naturels ; 2° leur électrolyse à froid, à part les exceptions très rares de solubilité signalées ; 3° leur électrolyse à chaud, en réservant ce qu'une étude comme celle de M. Guntz nous révélerait, et que nous n'avons pas avec le chlorure et ses similaires ; 4° leur production électrolytique.

325. État naturel de ses sels. — Le sulfate de strontiane existe en beaux cristaux transparents dans les solfatares de Sicile ; il accompagne le soufre natif. On le trouve en masses arrondies sur plusieurs points de la France, notamment à Montmartre et à Ménilmontant. On l'emploie, à cause de sa pureté, pour tous les sels de strontium.

Le carbonate a été découvert d'abord en Ecosse, auprès du cap Stron-

tian et à Lead-Hills, où il est accompagné de sulfure de plomb ; à Braünsdorf, il est mêlé de sulfure de fer. On en a trouvé également aux îles Orcades, à Stromness, à 68 0/0 de pureté, et dans l'Etat de New-York, à Schohance, à 22 0/0.

Emplois. — L'azotate de strontiane sert en pyrotechnie, pour les feux de Bengale rouges.

326. La strontiane au four électrique. — H. Moissan, en chauffant un mélange de 120 grammes de strontiane et 30 grammes de charbon de sucre, ou 150 grammes de carbonate de strontiane et 50 grammes de charbon de sucre, a produit au four électrique le carbure C^2Sr, qui se décompose dans l'eau en strontiane hydratée et en gaz acétylène pur.

Il a signalé ce moyen de préparer la baryte et la strontiane hydratées.

CALCIUM :

$$\frac{Ca}{2} = 20.$$

1 ampère-heure = $0^{gr},74760$.

327. Importance du calcium. — Ce qu'il y a de remarquable dans ces études complètes, c'est que les métaux de la même catégorie ont sensiblement les mêmes réactions, à part quelques propriétés caractéristiques de chacun d'eux. Et pourtant l'étude du calcium nous offre deux intérêts de premier ordre : le premier, c'est le bas prix auquel reviennent ses produits si universellement répandus dans la nature ; le second, c'est la presque insolubilité de sa base, qui la sépare des alcalis, et la fait entrer nettement, pour l'électrolyse, dans les alcalino-terreux.

Aussi, dans la fabrication des nitrates pour l'agriculture à Notodden (Norvège), et que nous avons signalée au paragraphe 154, l'acide azotique formé par la combinaison de l'oxygène et de l'azote de l'air au four électrique est-il transformé de préférence en *nitrate de chaux*.

La cyanamide, que nous avons également indiquée au paragraphe 218, tout d'abord fut fabriquée en faisant agir le gaz azote au rouge sur le carbure de baryum, et aujourd'hui sur celui de calcium. Un ingénieur de grand mérite, qui habite la Savoie, me disait aujourd'hui même qu'il y voyait le plus bel avenir pour l'agriculture.

Tous les carbures que nous avons étudiés jusqu'ici nous donnent dans l'eau du gaz acétylène pur, et, pour la préparation de ce gaz, c'est au carbure de calcium seul que l'industrie s'est adressée.

Pour la préparation des cyanures, que j'avais esquissée, au même paragraphe et pour les mêmes motifs, c'est à la fabrication du cyanure de calcium que je me suis attaché. Il présente les avantages suivants : 1° il régénère les vieux bains galvaniques, dont le cyanure de potassium avait été transformé en carbonate ; 2° il fournit avec le carbonate de potasse, si on y apporte quelque soin dans les réactions, une dissolution de cyanure de potassium à 100 0/0 : il suffit d'opérer au moyen des deux dissolutions jusqu'à ce que ni l'une ni l'autre ne donne plus de précipité dans la partie claire ; 3° la chaux n'ayant qu'une solubilité de 0,0013 dans l'eau, il suffit d'un peu d'exposition à l'air pour rendre l'eau trouble et la précipiter ; alors elle ne se trouve pas comme impureté dans le cyanure de potassium que l'on produit pur ainsi, tandis que l'hydrate de baryte, soluble à 0,05, s'y trouverait ; 4° son faible équivalent fait que 46 de cyanure de calcium correspondent à 94,5 de cyanure de baryum, et fournissent 65 de cyanure de potassium ; 5° il ne coûte comme matières premières que de la chaux, du charbon et l'azote de l'air.

Le chlore perdu, dans nos laboratoires électrolytiques, est dirigé sur de la chaux, forme de l'hypochlorite, qui sert à fabriquer ceux de potasse et de soude, les chlorates alcalins, perchlorates, et toutes les préparations que nous en avons tirées au CH. DU CHLORE : acides chlorique, perchlorique.

C'est donc un des chapitres les plus importants, auquel nous avons réservé les fabrications les plus intéressantes des alcalino-terreux.

328. Force contre-électromotrice des sels de calcium. — Le calcium est aujourd'hui bivalent. Son chlorure anhydre $CaCl^2$, soit Ca = 40 et Cl^2 = 71, se forme avec 173c,4, dont la moitié, pour Ca = 20 et Cl = 35,5, est de 86c,7, qui, divisées par 23,04, donnent 3v,76, bien inférieurs cette fois aux 4v,59 du chlorure de potassium et aux 4v,25 du chlorure de sodium, et pourtant nous verrons que, dans les circonstances ordinaires, le calcium déplace encore ces métaux.

Dans l'eau, nous séparons le chlore de l'hydrogène = 39c,4 et l'acide chlorhydrique de la chaux = 14 calories. Total 53c,4, qui, divisées par 23,04, nous donnent 2v,32. Pour les raisons déjà fournies (302) à propos du chlorure de baryum, nous ne compterons que 2 volts pratiquement, à cause de l'affinité du chlore pour la chaux ; mais nous avons constaté la grande difficulté de faire passer un courant avec deux piles au bichromate, ce qui tient sans doute à l'insolubilité de la chaux et à la perte en volts qu'éprouvent ces piles dans les grandes résistances (13v. Il en faut quatre pour un bon fonctionnement.

Malgré l'affinité pour l'eau de ce chlorure, déjà signalée au CH. DU STRONTIUM (319), le chlorure de calcium peut se déshydrater, sans que

j'aie constaté plus d'un millième transformé en chaux. Encore cela tient-il plutôt à l'action de l'oxygène de l'air qui déplace le chlore au rouge très lentement, malgré la perte de calories ; mais le chlore est volatil, et il n'y a rien d'absolu en chimie. Nous l'avons déjà vu, et nous le verrons plus loin encore.

329. Résistance des sels de calcium. — La résistance du chlorure de calcium, pour l'équivalent électrochimique $\frac{CaCl^2}{2}$ $55^{gr},5$ par litre de dissolution, est *intrinsèquement* de $19^{\omega},50$, mesurée en ohms-centimètre, et, pour moitié d'équivalent de ce chlorure $27^{gr},75$, mêlé de moitié d'équivalent de chlorure de potassium = $37^{gr},25$, de $13^{\omega},51$. Bien qu'elle n'ait cessé de progresser jusqu'ici parmi les alcalino-terreux, elle reste encore, en sel double de potassium, inférieure à celle du sodium : $13^{\omega},77$.

J'ai dit : *intrinsèquement*, car, pour avoir ce résultat, j'ai sucré la liqueur. Le sucre ne conduisant pas et rendant la chaux soluble, j'ai fait disparaître la résistance particulière due à l'insolubilité de la base sur la cathode. Cette particularité, d'une base presque totalement insoluble, peut occasionner, si l'on n'y remédie, une résistance considérable, comme on l'a vu 49. L'un des moyens d'y parer est d'opérer avec un sel double et un courant énergique qui la détache.

330. Production du calcium. — La substitution du calcium au sodium, essayée en plongeant l'amalgame de ce dernier dans une dissolution de chlorure de calcium, se fait dans des conditions plus déplorables encore que celle du strontium, et l'amalgame de calcium le plus faible décompose l'eau avec rapidité. Nous sommes dès lors contraints de renoncer aux amalgames. Le chlorure sucré ou non ne donne dans une cathode de mercure que des traces d'amalgame.

D'autre part, le chlorure anhydre fond au rouge, au-dessus d'un bec de Bunsen ou d'un fourneau alimenté avec de la braise de boulanger. En opérant dans une capsule de platine, avec anode en crayon de charbon de 5 millimètres, cathode en fil de fer de 4 millimètres, j'ai eu sur la cathode un alliage brillant, qui s'est dissous dans l'eau légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène, tandis que la partie de la cathode non immergée dans le sel en fusion n'en donnait pas d'apparent. Il y a donc là une facilité d'extraction plus grande qu'avec les métaux précédents.

Toutefois nous ne pouvons encore nous servir des chlorures doubles, en le mêlant aux chlorures alcalins. Bien que cette combinaison fasse tomber la température de fusion au rouge sombre, et malgré l'écart qui

commence à devenir sérieux entre les calories de constitution de ces chlorures et du chlorure de calcium, cependant, que j'opère au rouge sombre ou au cerise blanc, c'est toujours le calcium qui déplace le potassium comme plus volatil, en produisant des éclairs violets de combustion du potassium, *ou qui déplace le sodium qui brûle à l'air avec* des jets de flammes jaunes.

Le procédé Bunsen et Matthiessen (296) peut donc servir, mais en n'employant que le chlorure simple, avec circulation de gaz inerte. Encore le calcium attaque-t-il la porcelaine, ce qui oblige au creuset en fer, *et au tube de porcelaine entouré de tôle sur la partie négative* : observation faite qu'on n'a obtenu par ce procédé qu'un métal jaunâtre, c'est-à-dire impur.

Quelles étaient donc les méthodes anciennes ? L'une consistait à décomposer l'iodure de calcium anhydre, comme se prêtant mieux au déplacement du métal que le chlorure anhydre par le sodium, car il fond à une température plus basse ; l'autre à décomposer en réalité le chlorure anhydre par le sodium, mais en faisant intervenir l'affinité du zinc pour le calcium, et en le chassant ensuite par la chaleur comme plus volatil, dans l'alliage formé.

Le dernier mot de cette fabrication a été donné par H. Moissan, en utilisant cette facilité plus grande de décomposition que présente l'iodure.

Dans le volume CXXVI, ou premier semestre des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* de 1898, page 1753, il rappelle avec combien de peine Humphry Davy, par l'électrolyse d'un mélange de chaux et d'oxyde de mercure, en tira un métal blanc; Matthiessen n'a eu que quelques globules jaunes. *Le potassium et le sodium sont isolés* par le calcium dans le chlorure; c'est donc à l'iodure qu'il s'adresse; mais, en employant trois fois plus de sodium qu'il ne faut, le calcium fond et cristallise dans le sodium en excès. On traite par l'alcool absolu, puis par l'éther anhydre, qui enlèvent le sodium et isolent les cristaux.

Il a obtenu ainsi un métal blanc d'argent, que l'on peut fondre dans le vide.

Puis, il indique un procédé électrolytique :

On électrolyse, au rouge sombre, l'iodure de calcium qui conduit bien, avec vase poreux, anode en graphite, cathode en nickel. On l'obtient fondu ou en cristaux. Il y a assez de vapeurs d'iode pour le préserver de l'accès de l'air.

L'électrolyse, point de départ de la découverte du calcium en 1808, a donc triomphé encore dans cette préparation, et le calcium, qui valait, il y a trente ans, 34 francs le gramme, peut être facilement préparé aujourd'hui.

331. Actions secondaires du calcium. — Nous venons de voir que le calcium, en fusion ignée, chasse le potassium et le sodium, sauf dans l'iodure, à température aussi basse que possible, en creuset en fer fermant à vis. A froid, il en est autrement; le calcium décompose l'eau, forme de la chaux; la potasse et la soude la précipitent; c'est donc toujours la chaux qui se dépose en premier, et la classification que nous avons adoptée reprend toute son exactitude.

Nous avons vu déjà l'effet du calcium sur son azotate (323). L'insolubilité de la chaux empêchait l'azotite, qui est soluble, de se former. J'ai sucré; la chaux est devenue soluble; il s'est produit, comme avec les azotates alcalins.

A noter aussi qu'un courant tombé à 0ᵃ,03 est remonté à 0ᵃ,5, soit dix-sept fois plus fort, en introduisant un produit organique qui ne conduit pas, et rien qu'en faisant *disparaître l'insolubilité de la chaux*, qui, sinon, se dépose sur la cathode et intercepte 94 0/0 du courant. Telle est cette particularité des sels de calcium; par son insolubilité, la chaux fait baisser considérablement le courant et détruit les actions secondaires, qui se seraient produites si elle avait été soluble.

Nous le constaterons bientôt pour l'action du chlore sur la chaux. Elle est presque nulle dans l'électrolyse du chlorure de calcium, et presque complète si l'on ajoute du chlorure de potassium, avec fort courant, car alors il se forme de la chaux et de la potasse, avec un dégagement considérable d'hydrogène.

Une partie de la chaux est précipitée plus loin, l'hydrogène expulse une autre partie qui allait se déposer sur la cathode, la chaux se mêle à l'eau, et une forte proportion du chlore est absorbée pour former un hypochlorite.

On constate à peu près les mêmes insolubilités pour les sels de calcium que pour ceux de strontium (323). Mais le fluorure est soluble dans les acides fluorhydrique ou chlorhydrique, le tellurite est soluble, et peut déposer du tellure au pôle négatif.

La solubilité dans les acides ne nous est d'aucun avantage, puisque les fluorure, chlorure, sulfite d'hydrogène se décomposent auparavant, toutefois en abandonnant, s'ils ne sont pas en excès, le sel insoluble au pôle négatif. Ainsi le biphosphate de chaux donnerait du phosphate de chaux ; le bisulfite, d'une part de l'acide sulfurique, de l'autre du soufre et du sulfite de chaux ; le bicarbonate, du carbonate.

Mais l'arsénite de chaux, dissous dans un sel ammoniacal, donnerait la même réduction d'arsenic que l'arsénite de soude.

Vis-à-vis des métaux qui suivent, en faible courant, le calcium les fait déposer avant lui, s'ils se déposent à l'état métallique, et, s'ils décomposent l'eau, en fait déposer la base.

CHAUX :

$$\frac{CaO}{2} = 28.$$

1 ampère-heure = 1gr,04664.

332. — Ceci est l'équivalent de la chaux anhydre. Mais, dans l'eau, on obtient toujours la chaux hydratée : en anciens équivalents $CaO,HO = 37$; en formule atomique, bivalente en électrochimie, $CaO^2H^2 = 74$, dont 1 équivalent d'électricité ne déplace que la moitié.

333. Production de la chaux en électrochimie. — Chaux pure par électrolyse. — La chaux, en électrochimie, se produit dans les circonstances suivantes : Lorsqu'on électrolyse un sel soluble de calcium, de préférence en sel double, elle se précipite au pôle négatif. Exemple : chlorure de calcium et de potassium ou de sodium ; azotate de chaux et de potasse ou de soude ; chlorate ou perchlorate des mêmes sels. Avec vase poreux, le sel alcalin est isolé, et, à 15 ampères par décimètre carré, la chaux flotte dans le liquide.

Mais les sels d'ammonium, pour en faire un sel double, ne pourraient pas encore servir. Leur vraie place est après le magnésium. Il en est autrement de ceux de baryum ou de strontium : la chaux se dépose avant la baryte et la strontiane.

La décomposition du carbure de calcium dans l'eau donne, en même temps que de l'acétylène, de l'hydrate de chaux.

Pour obtenir de la chaux pure par électrolyse, on fait passer un courant réduit dans du chlorure de calcium, dont les métaux inférieurs se déposent d'abord : fer, alumine, magnésie. On filtre, quand on est arrivé à la chaux. La chaux se dépose seule ensuite, car elle est insoluble. On sépare les sels par des lavages à l'eau distillée bouillie, à l'abri de l'acide carbonique de l'air, par exemple dans un flacon où on la laisse déposer. On a l'hydrate de chaux pure. L'hydrate de chaux, pur ou carbonaté à l'air, calciné, donne la chaux pure et anhydre.

La chaux, produite par cathode de mercure, obstrue peu à peu complètement le courant. Elle est moins soluble à chaud qu'à froid et ne cristallise pas. Rien à faire dans cette voie.

334. Actions secondaires de la chaux. — La chaux absorbe le chlore avec facilité et forme un hypochlorite. Un auteur, cité par *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, a prétendu, à tort selon eux, le contraire. Nous allons démontrer qu'il est absorbé dans la dissolution, comme après son dégagement dans l'atmosphère.

Si je me servais de l'appareil décrit à la figure 24, avec cathode de mercure dans le bas, la chaux qui se forme sur le mercure au bout de très peu de temps arrête le courant, le chlore qui se dégage dans le haut ne le rencontre pas. A peine le dosage indique-t-il en chlore retenu le coefficient de dissolution du chlore dans l'eau.

Si je mets dans le voltamètre une dissolution de chlorure de calcium sucré, je n'ai au pôle positif qu'un cinquième du gaz recueilli au pôle négatif, ce qui semble indiquer une absorption du chlore. Une lame de cuivre, en agitant, le réduit d'un sixième : chlore ; la soude n'enlève rien : pas d'acide carbonique ; le reste brûle avec une flamme bleue.

L'expérience n'est pas scientifique. L'altération du sucre ne nous permet pas de tirer une conclusion certaine. Une partie du chlore a été absorbée, puisque nous avons si peu de gaz recueilli, une partie est restée, et a été absorbée par le cuivre, et, comme ce n'est pas le pôle de

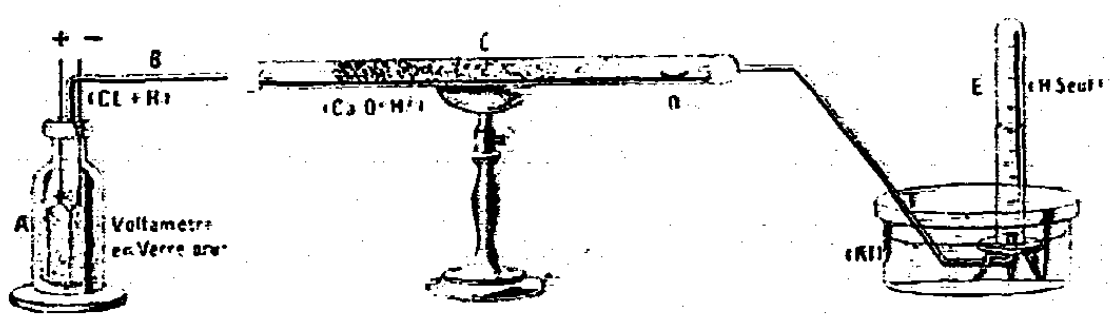


FIGURE 25.

l'hydrogène, une partie a agi sur le sucre et a produit soit de l'oxyde de carbone, soit un autre gaz provenant de la décomposition du sucre [1].

J'eus donc recours à l'appareil suivant (*fig.* 25).

A est un voltamètre à gaz tonnant, c'est-à-dire un flacon, de préférence en verre brun, pour éviter l'action de la lumière sur le chlore et l'hydrogène que j'y dégage, au lieu d'oxygène et d'hydrogène, au moyen de deux lames de platine. Dans le bouchon passe un tube à dégagement B ; les deux sont mastiqués à chaud avec le mastic de colcothar, cire et colophane. Les gaz se rendent dans un large tube C rempli de chaux éteinte et fermé par deux bouchons lutés au kaolin. Enfin D est un papier de tournesol, qui ne doit pas se décolorer, si le chlore ne passe pas avec l'hydrogène, que je recueille en E dans une éprouvette placée dans une dissolution d'iodure de potassium, et qui doit rester incolore, si la moindre trace de chlore n'y arrive.

1° Je fais l'expérience, en mettant dans le flacon A une dissolution de chlorure double de magnésium et de potassium. Résultat : le tournesol placé après la chaux ne se décolore pas, et l'eau du cristallisoir n'est

1. L'azotate de chaux sucré dans les mêmes conditions m'a donné de l'acide carbonique et un gaz brûlant avec une flamme bleue, et le sulfate de soude sucré, quant à lui, un mélange détonant.

nullement teintée par l'iode. *Donc le chlore, dégagé par électrolyse, est en entier absorbé par la chaux placée dans le tube.*

Je fais le vide dans l'appareil pour faire absorber par la chaux le chlore dissous, et ne laisser dans le flacon que l'hypochlorite formé. Le dosage du chlore, retenu par la chaux du tube, m'indique un douzième du chlore produit ; le liquide du flacon a l'odeur particulière aux hypochlorites, *et le dosage indique la plus forte proportion du chlore retenu sous cette forme : hypochlorite de magnésie et de potasse.*

2° Je refais l'expérience, en mettant cette fois dans le flacon A une dissolution de chlorure de calcium et de sodium. Résultat : comme la première fois, l'hydrogène se dégage abondamment, sans que le papier de tournesol se décolore, ni que la dissolution d'iodure de potassium brunisse. Je fais le vide, puis je dose la chaux du tube qui n'a retenu qu'un dixième du chlore produit : *le reste, soit les neuf dixièmes, l'a été par la chaux du flacon.* Ce n'est pas par la soude, puisqu'elle précipite la chaux et n'y existe pas à l'état alcalin ; une fois l'hypochlorite de chaux produit, elle formera de l'hypochlorite par double décomposition ; mais c'est la chaux seule qui est chargée de retenir le chlore, et elle en a retenu les neuf dixièmes.

Dans ces deux expériences, la magnésie et la chaux se sont assez bien détachées de la cathode ; la première nous donne par anticipation l'absorption du chlore par la magnésie.

3° Je refais une troisième expérience, en mettant dans le flacon A de l'acide chlorhydrique à 21° B. ; j'amorce le courant au moyen de 4 éléments au bichromate dissous dans l'acide azotique. En trois heures et demie, j'avais obtenu 8 ampères-heure : la moitié de la chaux avait bruni dans le tube ; *le dosage m'indiqua la majeure partie du chlore retenu par la chaux*, et ni le papier de tournesol ni la dissolution d'iodure n'avaient varié pour cette forte proportion.

Un peu de chlore dissous était resté dans le flacon, et je n'avais pas fait le vide, craignant d'évaporer encore trop d'acide.

Conclusion pratique. — Puisque le chlore est entièrement retenu par la chaux, rien n'est plus facile que de se débarrasser du chlore perdu dans nos laboratoires électrochimiques, aussi gênant pour l'expérimentateur que pernicieux pour les appareils, en l'utilisant. Pour cela, il suffit de disposer des lits de chaux au-dessous de la hotte à aspiration, ou mieux dans la table elle-même d'opération.

Le chlore étant un gaz lourd, on l'aspirerait par le bas, en le faisant ensuite communiquer avec une colonne montante où brûlerait un bec de Bunsen, ou même avec un aspirateur sous forme de ventilateur électrique. La table serait garnie d'un disque en porcelaine à claire-voie, le gaz y serait aspiré, arrêté par des étages de chaux éteinte, puis l'air, qui

l'accompagnerait forcément, continuerait seul, soit dans la colonne montante, soit dans le tuyau d'évacuation, où serait l'aspirateur électrique.

Dans ces préparations intermittentes et à dégagement lent, nous n'éviterons pas qu'une partie de la chaux soit neutralisée par l'acide carbonique de l'air. Nous ne cherchons pas un hypochlorite de première pureté, mais une utilisation. Nous devrons donc l'employer pour agir sur une dissolution de carbonate de potasse ou de soude ; le carbonate de chaux formé étant insoluble ne réagira pas, c'est clair, mais tout l'hypochlorite de chaux produit se transformera en hypochlorite de potasse ou de soude, sans que la pureté de ces derniers puisse en être diminuée.

On en tirera ensuite à volonté des chlorates, perchlorates, acides chlorique, perchlorique.

Quant aux autres actions secondaires, l'insolubilité de la plupart de ses sels, comme pour la baryte et la strontiane, en annule à peu près les effets. Mais elle attire rapidement l'acide carbonique de l'air, et sa dissolution se recouvre d'un léger voile de carbonate de chaux.

335. Caractères distinctifs et dosage. — Nous avons vu (310), au CH. DE LA BARYTE, le moyen de classer les métaux en chimie ordinaire par l'acide sulfhydrique en liqueur acide, puis par le sulfure d'ammonium après avoir saturé par l'ammoniaque, et par le carbonate d'ammoniaque pour les alcalino-terreux : les alcalis restent dissous. Et, à la suite, en chimie électrolytique, en déposant les métaux en liqueur acide, puis en liqueur neutre, et enfin les oxydes pour cette catégorie.

L'important est de reconnaître quand nous arriverons à la chaux, dans le dépôt qui s'opère sur la cathode. Le réactif ordinaire de la chaux est l'acide oxalique ; d'autre part, l'acide sulfurique la précipite presque entièrement, et entièrement en ajoutant de l'alcool. Il ne précipite pas la magnésie. Le carbonate d'ammoniaque, après addition de sels ammoniacaux, ne précipite plus la magnésie et précipite encore la chaux.

La séparation de la chaux et de la strontiane est pénible en chimie ordinaire, et n'est qu'un jeu d'enfant en électrolyse.

Les bases qui se déposent avant la magnésie se reconnaissent dans le bain, sans réactif, à leur couleur ou autrement.

Là seulement où la difficulté commence, c'est quand il y a des acides, comme les acides phosphorique, arsénique, qui suivent la chaux dans le dépôt. Ne serait-il pas plus expéditif d'employer la méthode ordinaire ? On dissout dans l'acide chlorhydrique, on sature d'ammoniaque, on ajoute une goutte ou deux d'acide, puis de l'acétate de soude et l'oxalate d'ammoniaque, et on laisse déposer vingt-quatre heures.

C'est la méthode classique, mais je n'ai jamais été bien convaincu que quelques oxalates insolubles ne puissent s'y mêler à l'oxalate de chaux.

En tout cas, si on veut la méthode électrolytique, on trouvera au **173** le moyen de séparer ces deux acides, et d'avoir toutes les bases à l'état d'azotates, qu'il est possible ensuite de doser par électrolyse, soit à cet état, soit en les transformant en chlorures par plusieurs ébullitions avec l'acide chlorhydrique. Les uns et les autres doivent être rendus neutres par la potasse ou la soude.

L'hydrate de chaux est blanc, compact sur la cathode, et ne donne pas de coloration sensible au chalumeau. Il précipite le phosphate d'ammoniaque, mais pas en présence du citrate d'ammoniaque ou de l'acide acétique.

336. Emplois. — Elle sert pour faire les mortiers ; en absorbant l'acide carbonique de l'air, elle durcit et assure la solidité des bâtiments ; on la mêle de sable pour lui donner un peu de porosité. Cuite avec le silicate d'alumine (argile), elle forme le mortier hydraulique, qui résiste à l'action de l'eau. On l'emploie dans les opérations du tannage des peaux, dans la fabrication des bougies stéariques et pour le chaulage des terres. Dans les laboratoires, elle sert à préparer la potasse, la soude et l'ammoniaque.

Le chalumeau oxhydrique, dirigé sur un bâton de chaux, forme la lumière Drummond pour les projections lumineuses.

Son abondance et son bas prix lui ont valu les emplois les plus variés. Unie à la silice et à la soude, elle forme le verre commun.

SELS DE CALCIUM

337. État naturel. — La chaux est très abondante dans la nature. Elle existe, à l'état de carbonate surtout, dans les sols arables, dans le sous-sol calcaire, dans les carrières de craie et de marbre, dans le corail, dans le spath d'Irlande cristallisé en rhomboèdres, dans l'aragonite cristallisée en prismes, dans l'albâtre, etc. Le sulfate de chaux, ou plâtre, se trouve à Montmartre, Pantin, Belleville, dans les terrains tertiaires, et dans une masse d'endroits ; on trouve même, dans la nature, du sulfate anhydre, dans les terrains anciens ; du sulfate de chaux et de soude. Le phosphate est assez répandu : il est nécessaire à la vie des plantes et des animaux (**162**). Le borate se rencontre au Pérou. Le fluorure de calcium existe dans les filons de plomb, de zinc et d'étain ; l'azotate, dans les matériaux salpêtrés.

338. Électrolyse de ces sels. — A ce point de nos études, il semble que l'électrolyse ait perdu presque tous ses droits. A chaud, il y a telle-

ment de sels réfractaires ou décomposables par la chaleur, et tellement d'insolubles dans l'eau, que cette étude paraît bien limitée. Aussi l'avons-nous choisie de préférence pour montrer toutes les ressources de l'électrolyse.

A chaud. — Le chlorure et mieux l'iodure nous ont donné le calcium. Le fluorure fond à une température élevée, attaque le fer, et formerait du fluor, qui est tellement corrosif que rien de pratique ne pourrait en provenir. Le bromure n'est conseillé par personne.

A froid. — 1° Nous avons comme sels solubles : le chlorure, l'azotate, le chlorate et le perchlorate ; le bromate ;

2° Le fluorure est soluble dans l'acide chlorhydrique ou fluorhydrique ; le sulfite, le phosphate, l'arséniate, le carbonate sont solubles dans un excès d'acide ou dans un acide qui sépare une partie de leur acide constitutif par double décomposition ;

3° L'arsénite est soluble dans les sels ammoniacaux ;

4° Le sulfate, le borate et le silicate sont insolubles.

La chaux est soluble dans l'ammoniaque.

Première catégorie. — Le chlorure donne du chlore d'une part, de la chaux et de l'hydrogène de l'autre. La chaux est adhérente à la cathode, intercepte plus des $\frac{9}{10}$ du courant ; mais, en sel double et avec fort courant, elle se détache. Avec vase poreux, le chlore se dégage ; sans vase poreux, elle forme des hypochlorites.

Si la dissolution s'échauffe, elle forme des chlorates.

Mêmes réactions pour le bromure et l'iodure.

Ce qu'on appelle hypochlorite dans le commerce est un mélange d'hypochlorite et de chlorure. Le chlore part en premier ; mais, mêlé à un sel formé par un oxacide, le chlorure laisse toujours dégager un peu d'oxygène (49).

J'essaye de l'électrolyser dans le voltamètre du commerce de 300 centimètres cubes, au moyen de 4 éléments au bichromate. Le courant est si faible que je n'obtiens en huit heures et demie que 21 centimètres cubes d'hydrogène, soit un courant de $0^a,006$. Encore ai-je dû le renforcer par un peu d'eau de Javel. Dans le même temps, je n'obtiens que $1^{cm3},5$ au pôle positif, où le chlore aurait dû produire également 21 centimètres cubes. Mais le chlore est soluble et repris par la chaux : le bain est alcalin et a dû absorber $19^{cm3},5$ de chlore.

Au bout de vingt-cinq heures, il y a au pôle positif $3^{cm3},75$ de gaz incolore ; une allumette présentant quelques points en ignition s'y rallume : c'est de l'oxygène.

Le chlorate, le perchlorate et le bromate donneraient l'acide et l'oxygène au pôle positif, la chaux et l'hydrogène au pôle négatif.

Dans un liquide, où la chaux est soluble, l'azotate donne de l'azotite. Nous l'avons réalisé par le sucre; on le peut également par l'ammoniaque, qui la dissout, et ne précipite la chaux qu'en liqueur concentrée. L'azotate de chaux employé seul donne de l'acide azotique et de l'oxygène, de la chaux et de l'hydrogène.

Deuxième catégorie. — N'y a-t-il rien à retirer d'un sel insoluble, qui se dissout dans un excès d'acide? Prenons comme exemple le phosphate. J'attaque du phosphate de chaux naturel par l'acide sulfurique dilué. Il se forme du biphosphate de chaux soluble et du sulfate de chaux insoluble. Je filtre ou je décante après repos, et j'isole le premier de ces sels.

Il contient comme impureté environ 0,003 de sulfate de chaux, du sulfate de fer et d'alumine, du biphosphate également de ces deux dernières bases.

Je traite par du chlorure de baryum, en versant tour à tour dans un vase à réaction : 1° la dissolution; 2° le chlorure de baryum, et essayant dans la partie claire lequel on doit rajouter jusqu'à cessation du précipité par l'un comme par l'autre. L'acide sulfurique a disparu.

J'électrolyse le liquide, après filtration ou décantation, avec faible courant : le fer se dépose en premier, puis l'alumine. Au pôle positif, le chlore se dégage en premier. Il ne reste plus que le biphosphate de chaux pur.

Électrolysons ce dernier dans les conditions décrites au 120 et spécialisées au 170. Nous aurons d'une part de l'acide phosphorique et de l'oxygène, de l'autre du phosphate de chaux et de l'hydrogène. Indépendamment d'une préparation d'acide phosphorique inattendue, il est assez curieux d'avoir celle du phosphate de chaux pur par électrolyse. La résistance est trop grande, et nous ne la conseillons pas. Nous avons voulu montrer que ce qui paraît impossible est souvent obtenu comme résidu d'autres fabrications. C'est ce que nous constaterons dans la préparation du peroxyde de fer, par exemple.

Mais toute cette catégorie opérerait de même.

Troisième catégorie. — Les arsénites solubles dans les sels ammoniacaux donneraient le dépôt ordinaire d'arsenic à la cathode, et, dans l'acide sulfureux, de sulfure d'arsenic. Les arséniates, étant réduits par cet acide, donneraient aussi du sulfure d'arsenic.

Quatrième catégorie. — Les sels insolubles, comme le sulfate de chaux, peuvent être traités par le charbon au rouge: on obtient le sulfure de calcium.

Le sulfure de calcium, trop peu soluble pour l'électrolyser, traité par le carbonate de soude, donnerait du carbonate de chaux et du sulfure de sodium, qui déposerait son soufre au pôle positif, et on aurait de plus la chaux dans le précipité de carbonate de chaux initial.

Dans le borate et le silicate, on peut séparer l'acide de la base et les électrolyser ensuite, notamment pour en faire l'analyse. Si l'on met trois verres à la suite, avec une mèche d'amiante qui réunit le premier au second, le second au troisième, et qu'on verse dans le premier du sulfate de soude, dans le troisième du chlorure ou de l'azotate de chaux, en rendant le second conducteur par une dissolution de chlorure de sodium ou d'azotate de soude, et qu'on fasse passer le courant du sel de calcium au sulfate de soude, l'acide sulfurique se rendant au pôle positif et la chaux au pôle négatif se rencontreront dans le verre du milieu et y formeront un précipité de sulfate de chaux.

Le sulfate de chaux est insoluble, et, pour prouver que *rien n'est impossible par l'électricité*, nous avons réussi : 1° à l'analyser ; 2° à le produire par l'électrolyse.

339. Production de ces sels. — Ordinairement on dissout le carbonate dans les acides pour les sels solubles. On produit les autres par double décomposition. PAR ÉLECTROLYSE, on réunit les acides et les bases obtenus par elle, et j'ai de plus prouvé que la double décomposition elle-même pouvait être remplacée par une action électrolytique.

340. Emplois. — Le carbonate de chaux, qui contient de l'argile, se délite à la pluie et sert à marner les terres ; pur, il forme la pierre à bâtir.

Le marbre, qui est de formation ignée, est très dur, et sert pour les décors, la sculpture ou le pavage. Le phosphate est employé en agriculture et en médecine ; le fluorure, pour préparer l'acide fluorhydrique et faire la gravure sur verre ; l'hypochlorite, comme décolorant et désinfectant ; le silicate de chaux et de soude forme le verre blanc.

On a dû remarquer que le carbonate de chaux présentait un cas de dimorphisme assez remarquable, et qu'il pouvait cristalliser en rhomboèdres comme le spath d'Irlande, ou en prismes comme l'aragonite. Ces cas ne sont pas rares en chimie ; nous en trouvons un exemple dans le soufre et dans beaucoup d'autres substances. On est vraiment à se demander s'il y avait lieu de bouleverser les anciennes formules chimiques qui retombent en électrolyse, quand les nouvelles n'y retombent pas, pour une architecture des atomes, qui a servi souvent à en fixer la valence, quand on voit que les mêmes groupements d'atomes peuvent adopter une architecture différente. Cette forme de cristallisation ne serait donc pas une qualité intrinsèque, mais contingente, et ne pourrait servir à les fixer. Il me plaît de le faire remarquer, au moment où nous arrivons bientôt à l'aluminium, dont la formule a été remaniée de tant de façons qu'on en a fait, pour l'électrochimie, une formule hexavalente.

PRODUCTIONS AU FOUR ÉLECTRIQUE DE QUELQUES COMPOSÉS DU CALCIUM

341. Nitrate de chaux. — Nous avons signalé, au **154**, la fabrication de l'acide azotique par l'azote et l'oxygène de l'air, combinés au moyen de l'arc électrique, produisant de l'oxyde azotique qu'on refroidit rapidement pour empêcher sa dissociation, puis qu'on fait circuler dans des tours de granit, au milieu de fragments de quartz, sur lesquels coule une eau, qui d'abord est de l'eau pure, puis qui se charge d'acide azotique monohydraté, à raison de 50 0 0. On le combine à la chaux, et on a le nitrate de chaux, qui est livré à 13 0 0 d'azote nitrique. Il ne faut pas oublier qu'il est un peu hygrométrique, devient pâteux à l'humidité, qu'il faudra en réclamer la livraison en caisses hermétiques à la Norvège, qui a du bois pour les faire, et ne pas laisser ces caisses ouvertes à l'air, au moment de l'emploi.

D'ailleurs, il est probable qu'il contient des éléments étrangers qui pourraient le rendre plus maniable et moins délicat, car l'azote théorique du nitrate de chaux est de 17 0 0.

342. Calcium-cyanamide. — Ce nouvel engrais, dont nous avons parlé au **218**, s'obtient en faisant absorber, dans des cornues au rouge, de l'azote au carbure de calcium, jusqu'à ce que l'azote, envoyé sous une légère pression, ne soit plus absorbé. 1 équivalent ou 1 atome de carbone se sépare et se trouve remplacé par 1 équivalent ou 2 atomes d'azote. Il y a donc 1 de charbon en moins que dans le cyanure, dont nous nous occuperons plus loin.

Mise dans le sol et enfouie, la cyanamide se change en ammoniaque et en carbonate de chaux. Elle contient les impuretés propres au carbure commercial, et une légère quantité de carbure non altérée ; pour éviter que cet engrais ne répande des vapeurs d'acétylène, on l'étale sous des hangars à l'humidité. *Les renseignements sur ces deux nouveaux engrais sont pris dans le* Bulletin *du 15 mars* 1906 de la Société des Agriculteurs de France, *et sont fournis par M. Guillin, le distingué directeur du laboratoire de la Société.*

343. Carbure de calcium. — Nous avons traité déjà au **244** la question du carbure de calcium, ce produit des fours électriques qui donne l'acétylène. Ces renseignements, pris dans *Le four électrique de Henri Moissan*, n'ont pas trait uniquement à la production des carbures, car si à la formule :

$$CaO + 3C = C^2Ca + CO,$$

nous substituons :

$$CaO + C = CO + Ca,$$

nous isolons le métal, il sort du four des flammes blanches de calcium, et un tube refroidi à circulation d'eau condense le calcium en poudre ; cette poudre dégage de l'hydrogène en masse en la mettant dans l'eau, qui devient laiteuse ; mais, ajoutait-il, je n'ai pas réussi à l'agglomérer pour en faire un lingot.

344. Cyanure de calcium. — H. Moissan, dans son four, évitait avec soin l'effet de l'électrolyse et de la vapeur de carbone. Mais, pour faire des cyanures, je les ai recherchées au contraire. En mettant dans une petite coupelle un mélange de carbonate de potasse et de charbon, et en faisant jaillir au milieu de la masse l'arc électrique, j'ai eu un produit, qui a donné les réactions du cyanure de potassium (*fig.* 26). J'ai remplacé par un mélange de chaux pure et de charbon, avec insufflation d'azote pur, au moyen d'un tuyau en terre de pipe : j'ai eu abondamment les réactions du cyanure de calcium. En redissolvant la masse dans l'eau bouillante, en filtrant et en traitant par l'azotate d'argent, précipité de cyanure d'argent considérable. En traitant par le sulfate ferreux et ferrique, un peu aiguisé d'acide chlorhydrique, la liqueur devient d'un beau bleu intense.

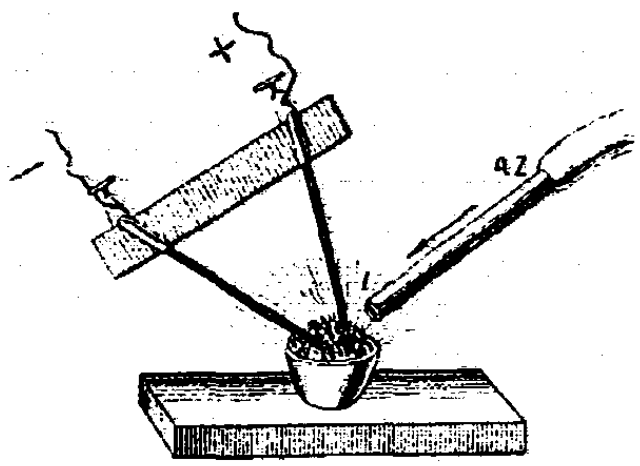


FIGURE 26.

En anciens équivalents : $KO,CO^2 + 4C + Az = KC^2Az + 3CO$.
En formule atomique : $CO^3K^2 + 4C + 2Az = K^2C^2Az^2$ ou $2KCy + 3CO$.
En anciens équivalents : $CaO + 3C + Az = CaC^2Az + CO$.
En formule atomique : $CaO + 3C + 2Az = CaC^2Az^2$ ou $CaCy + CO$.

En un mot, dans les formules atomiques, ce qui était resté monovalent, comme K et Az, pour retomber, porte la particule 2 : K^2, Az^2, C ayant été porté de 6 à 12, O de 8 à 16 et Ca de 20 à 40, dans l'établissement de ces formules.

Le cyanure de calcium, en solution aqueuse, jouit des avantages suivants : 1° il ne peut contenir de carbonate, le carbonate de chaux étant insoluble ; 2° d'excès de base, la chaux n'étant soluble qu'à 0,0013, et se précipitant rapidement par l'exposition à l'air. On l'a facilement pur : en filtrant, le charbon reste insoluble. Quoique produit avec des matériaux à vil prix, il donne, avec le carbonate de potasse, du cyanure

de potassium pur, et conséquemment rend leur jeunesse aux bains de cyanure qui ont vieilli, et se sont transformés en carbonate de potasse, par l'exposition à l'air, en laissant précipiter leurs cyanures métalliques, qui se redissolvent ainsi pour travailler à nouveau.

MAGNÉSIUM :

$$\frac{Mg}{2} = 12.$$

1 ampère-heure = 0gr,11856.

345. Équivalent du magnésium. — Comme j'ai prévenu déjà, les petites fractions qu'ajoutent les auteurs sont si peu définies qu'elles diffèrent dans chaque tableau, selon la source où l'on puise. Nous comptons sur l'intelligence de nos lecteurs pour prendre les dernières parues.

346. Appréciation sur le magnésium. — Le magnésium ouvre la série des métaux qui ont une utilisation à l'état métallique. Mais, de plus, un certain nombre de ses sels redeviennent solubles, parfois même déliquescents; ainsi, le sulfate, le séléniate de magnésie se dissolvent dans l'eau. Il n'y a guère d'insolubles que le fluorure, le sulfite, le sélénite, le carbonate, le phosphate, l'arséniate, tous, à l'exception du fluorure, solubles dans un excès d'acide; l'arséniate, le borate et le silicate ayant aussi leurs dissolvants spéciaux.

347. Force contre-électromotrice des sels de magnésium. — La thermochimie nous donne pour les calories de $MgCl^2$, formule bivalente, 151,2, dont la moitié est 75cr,6, qui, divisées par 23,04, font 3v,28. Ici, l'affinité des éléments a suffisamment baissé pour que le magnésium puisse être déplacé par le potassium ou le sodium. C'est par le potassium que l'a isolé Bussy, et par le sodium H. Sainte-Claire Deville et Caron. Bunsen l'a extrait du chlorure anhydre en fusion, et Matthiessen du chlorure anhydre de magnésium et de potassium.

On n'a plus aujourd'hui que l'embarras du choix des méthodes.

Dans l'eau, nous ne séparons en définitive que le chlore de l'hydrogène = 39cr,4 et l'acide chlorhydrique de la magnésie = 13cr,8. Total 53cr,2, qui, divisées par 23,04, donnent 2v,31. Mais, par suite de l'affinité du chlore pour la magnésie, comme précédemment nous ne compterons que 2 volts.

Comme nous l'avons fait remarquer (319), ici l'affinité pour l'eau est

si considérable que nous ne pouvons déshydrater le chlorure de magnésium sans en décomposer une grande partie en magnésie et en acide chlorhydrique qui se dégage. Ce n'est pas tout : le chlorure anhydre est altéré rapidement quand on le fond en présence de l'oxygène de l'air. De là, deux conclusions : 1° on ne l'obtiendra dans de bonnes conditions que si on fait agir par voie ignée le chlore sur la magnésie au rouge, ou même, d'après *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, l'acide chlorhydrique, bien que, si l'on chauffe le chlorure anhydre ou l'oxychlorure résultant de la calcination de la *carnallite* (chlorure double de magnésium et de potassium naturel) ou du chlorure de magnésium humide, dans un courant d'air, on chasse le chlore à son tour et on produise de la magnésie ; 2° on ne peut chauffer le chlorure anhydre sans le préserver du contact de l'air, soit dans un petit creuset de platine fermé, pour le dosage, soit dans un courant de gaz inerte, qui, dans la circonstance, est le gaz d'éclairage, pour l'électrolyse à chaud.

348. Résistance des sels de magnésium. — Une difficulté va se présenter désormais à chacune de ces recherches : l'insolubilité de la base sur la cathode arrête notablement le courant. Comment peut-on doser la résistance propre du sel dissous, en dehors de la résistance considérable occasionnée par le dépôt ? Bien que je ne doive exposer la méthode qui m'a servi qu'au CH. DE L'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL, parce que seul il m'a permis de faire des contrôles de mesurage absolument parfaits, cependant je vais en donner une idée ici pour en faire comprendre le bien fondé, et montrer comment j'ai tourné cette difficulté.

Pour cela, je recours aux acides organiques, et, dans le cas particulier de la magnésie, de préférence à l'acide citrique. L'acide organique a l'avantage d'agir très peu par double décomposition pour isoler l'acide minéral, de plus de conduire très peu (207), et de n'apporter qu'une faible variation dans le résultat. Et pourtant je tiens un compte absolu de cette variation.

Voici ma manière d'opérer :

Je me sers d'un vase rectangulaire en verre, avec cloison mastiquée à 2 centimètres de l'une des parois. Deux lames de platine se trouvent dans le fond de chaque côté et ont la même largeur de 2 centimètres. Elles y sont collées par de la gutta et ne travaillent que sur leur face antérieure. Leur écartement est de $6^{cm},90$; j'y verse la dissolution jusqu'à un point d'affleurement placé à $3^{cm},45$ du fond. Comme leur surface est de $2 \times 3,45 = 6^{cm2},90$, et que leur distance est de $6^{cm},90$, elles ont une surface égale à leur distance. Or la résistance est proportionnelle à la distance et inversement proportionnelle à la surface. Donc

nous aurons exactement la résistance en ohms par centimètre cube.

Examinons d'abord la résistance de l'acide citrique.

J'opère en dissolvant 1 équivalent électrochimique par litre. Mais, comme mon appareil ne contient pas 1 litre, j'en prépare seulement 60 centimètres cubes et j'y dissous les 0,060 de l'équivalent, soit, au lieu de 47gr,5 de chlorure de magnésium,

$$47^{gr},5 \times 0,060 = 2^{gr},85.$$

Comme je dois les mêler d'acide citrique, je fais un premier essai avec cet acide.

Je me sers du courant de 45 accumulateurs Tudor. Au voltmètre Bréguet, ils marquent 94 volts; je fais dissoudre 1gr,5 d'acide citrique, et je mesure la force électromotrice de polarisation, environ 2 volts, soit 92 volts utiles pour agir sur la dissolution. Je porte à 60 centimètres cubes, je verse jusqu'au point d'affleurement, et je fais passer le courant, en interposant un rhéostat, qui, mesuré très exactement, en comprenant la résistance d'ailleurs très faible de la ligne, donne 14ω,20. Il passe à 15° C. : 1a,5 :

$$\frac{92^{v}}{1^{a},5} = 61^{\omega},33,$$

dont il faut décompter 14ω,20. Il reste, pour la dissolution d'acide citrique, 47ω,13. Je fais ensuite une expérience de contrôle de cette méthode d'abord sur le chlorure de potassium. Un équivalent de ce sel = 74gr,5 à employer par litre, soit 4gr,47 pour 60 centimètres cubes; je dissous cette quantité additionnée de 1gr,5 d'acide citrique, je porte le volume à 60 centimètres cubes, et j'en verse ce qu'il faut également jusqu'au point d'affleurement.

Pour bien comprendre cette opération, reportons-nous au paragraphe 4, où j'explique, pour le calcul des courants dérivés, ce qu'est la conductibilité, c'est-à-dire la réciproque de la résistance. Or la résistance de l'acide citrique est 47,13. Donc sa conductibilité $\frac{1}{47^{\omega},13} = 0,021$. La résistance du chlorure de potassium est déjà connue 265. Elle est de 11,13; donc sa conductibilité de $\frac{1}{11^{\omega},13} = 0,089$. Comme le courant passe en même temps par l'acide citrique et par le chlorure de potassium, de même que dans une dérivation, les deux conductibilités s'ajoutent, et nous avons :

$$\text{Conductibilité totale} = 0,021 + 0,089 = 0,110.$$

La réciproque du total $\frac{1}{0,110}$, pour revenir à la résistance du mélange,

$= 9^{\omega},09$, chiffre que nous n'aurions jamais trouvé en opérant sur les résistances. Je transporte ce mélange dans l'appareil qui sert à mesurer les ohms-centimètre. Le rhéostat de $14^{\omega},20$ étant en permanence sur le parcours, et le liquide résistant pour $9^{\omega},09$, soit une résistance totale de

$$14^{\omega},20 + 9^{\omega},09 = 23^{\omega},29,$$

je dois avoir :

$$\frac{92^{v}}{23^{\omega},29} = 3^{a},95.$$

Je m'assure qu'il passe bien $3^{a},95$, et j'en conclus que la méthode est rigoureusement exacte et logique.

Donc l'acide citrique réussit, et redissoudra la magnésie sur la cathode. Je dissous alors $2^{gr},85$ de chlorure de magnésium anhydre et $1^{gr},5$ d'acide citrique et je porte la dissolution à 60 centimètres cubes. Le chiffre que je trouve est $17^{\omega},82$ par la même méthode, et il n'y a aucun dépôt de magnésie sur la cathode. Avec moitié de chlorure de magnésium et moitié de chlorure de potassium, j'obtiens $14^{\omega},12$. La différence n'est pas assez considérable pour dire qu'il y a une plus grande utilité, en nous servant de ces résultats à chaud, à électrolyser le sel simple ou le sel double, question que nous allons reprendre à un autre point de vue dans la fabrication du magnésium.

Mes appareils de mesure sont de la maison Bréguet, *retombant rigoureusement en hydrogène dégagé*, avec les corrections de dilatation, de pression barométrique, de vapeur d'eau, de hauteur du liquide. En prenant un grand nombre de volts, toute erreur de fraction s'affaiblit dans le quotient et devient négligeable. Si j'avais pris un sel double, par exemple d'ammonium, pour empêcher le dépôt de magnésie, en sus des volts d'affinité de l'acide pour la base comme force contre-électromotrice de polarisation, j'aurais eu ceux d'affinité des deux sels. J'ai pris un acide organique, qui conduit peu et décompose très peu un sel à acide minéral, j'ai contrôlé le bien fondé de ce moyen sur le chlorure de potassium. Il a réussi et je l'ai employé.

La méthode est irréprochable à tous les points de vue.

349. Fabrication du magnésium. — Les principes sont désormais posés pour une bonne fabrication. Ecartons d'abord le procédé Bussy, par le potassium dans du platine, car le platine est attaqué, et l'un et l'autre sont de trop haut prix.

Le procédé H. Sainte-Claire Deville et H. Caron, si on évite l'électrolyse, au moyen du sodium, dans un creuset de fer, est seul pratique.

Si, au lieu de décomposer le chlorure de magnésium anhydre par le potassium ou le sodium, on veut le décomposer par électrolyse, il y a

d'abord le procédé Bunsen, qui opérait dans un creuset de porcelaine, et qui employait au pôle négatif un charbon dentelé pour arrêter les globules de magnésium, et les mettre à l'abri du contact de l'air, car le magnésium est plus léger que le sel fondu, et vient brûler à la surface.

Troost reprend ce procédé en remplaçant le creuset de porcelaine par un creuset de fer, et en empêchant, par un courant de gaz d'éclairage, le magnésium de subir l'oxydation à l'air. Il introduit une cathode en fer sur laquelle se fait le dépôt (*Traité élémentaire de chimie* par cet auteur).

Wagner, *Fischer* et *Gautier* préfèrent la carnallite, produit naturel qui se trouve dans les dépôts des lacs salés à Stassfurt (Allemagne), et se servent d'un creuset en fonte, faisant office de cathode. Tous deux se servent de vase poreux et d'une anode en charbon (Voir *Traité de Chimie industrielle* par ces auteurs).

Voici les premiers essais auxquels je me suis livré pour arrêter les bases de cette fabrication. L'ancien procédé, pour produire le chlorure de magnésium anhydre, consistait à chauffer le chlorure de magnésium hydraté avec du chlorure d'ammonium. Ce procédé est défectueux : 1° ce mélange attaque la porcelaine ; 2° il donne des projections dans le platine ; 3° le dégagement d'acide chlorhydrique qu'il produit attaquerait certainement le fer. Enfin : 4° il ne donne pas un produit pur : on m'en a livré deux fois dans une bonne maison, contenant la première fois 13 et la seconde fois 55 0 0 d'humidité.

Par les nouveaux procédés, c'est-à-dire par voie ignée : action du chlore ou de l'acide chlorhydrique au rouge sur la magnésie, j'en ai reçu ne contenant pas un millième d'humidité et contenant très peu de magnésie réduite. Donc, si l'on veut préparer son chlorure, il faut opérer ainsi.

Matthiessen a préféré le chlorure double, dans la proportion de 3 équivalents de chlorure de potassium pour 4 de chlorure de magnésium, sel plus facile à préparer d'abord, d'une densité inférieure à celle du magnésium, et qui le laisse tomber au fond du sel en fusion, pour le préserver du contact de l'air. C'est le procédé repris par *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, sauf la proportion des sels : on prend la proportion donnée par la nature, et en faisant passer un courant de gaz d'éclairage, qui préserve mieux du contact de l'air, comme l'a conseillé en premier Fischer.

Quel que soit le sel, simple ou double, il ne faut pas oublier qu'il est très hygrométrique. De plus, j'ai constaté qu'il est volatil et qu'au contact de l'air il se transforme au rouge rapidement en magnésie, qui est infusible et qui entrave la réduction par électrolyse rapidement. Le sel, simple ou double, fond au rouge sombre, mais le courant ne passe bien qu'au rouge cerise. Le magnésium impur peut être distillé dans un courant d'hydrogène sec.

Voici maintenant comment j'ai mené l'opération pour noter toutes les péripéties de cette fabrication (*fig.* 27).

J'ai commandé un creuset en fer muni d'un tube de fer, rivé dans le haut, pour amener le gaz d'éclairage, que, par précaution, je faisais passer sur du chlorure de calcium desséché. Je l'ai posé sur un triangle, sur la sole d'un fourneau à réverbère; mais, au lieu de charbon, je le chauffais au moyen d'un bec de gaz, formant chalumeau et alimenté par une soufflerie fonctionnant au moyen de sept dards. Il y avait un petit vase poreux et deux couvercles en terre, l'un entourant le vase poreux, en laissant passer un fil de fer terminé par une lame du même métal, qui touchait le fond du creuset et formait cathode, l'autre surmontant le vase poreux et laissant passer un crayon de charbon formant anode. J'opérai ainsi cinq quarts d'heure au rouge cerise, après y avoir fait fondre un mélange de 30 grammes de chlorure de potassium et 40 de chlorure de magnésium.

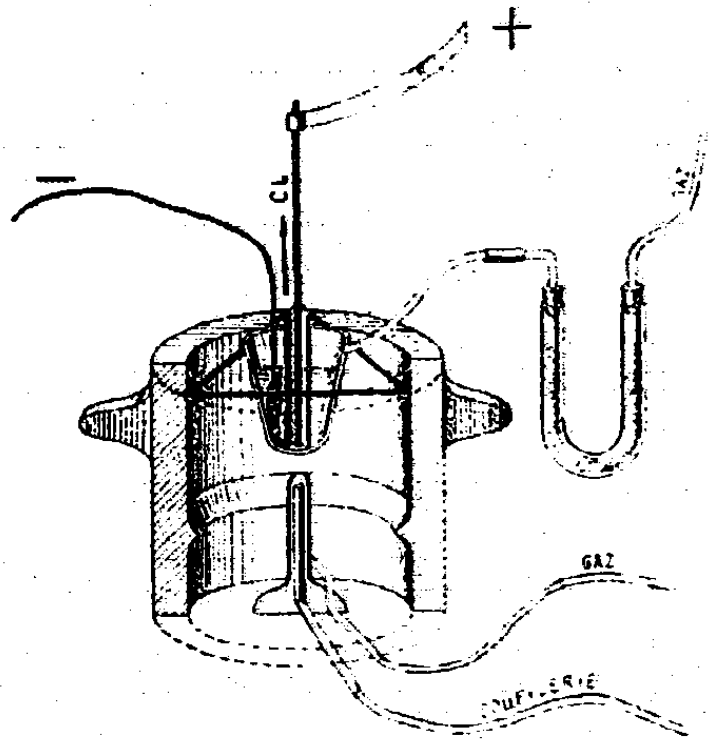


FIGURE 27.

CONCLUSION. — Des globules de magnésium s'étaient déposés sur la cathode et y adhéraient fortement. Il y a donc intérêt dans un cours à faire déposer le métal sur une lame formant cathode, et que l'on peut montrer aux élèves.

Comme elle touchait le fond du creuset, il y en avait aussi sur celui-ci, qui était entré dans le courant. Ces globules étaient entourés d'une gangue très dure, difficile à enlever par le marteau et le burin. Le magnésium n'attaque pas l'eau froide, mais la moindre trace d'oxyde de fer est réduite par le magnésium, qui se recouvre de poudre de fer; il se forme une action électrolytique au contact des deux métaux, et le magnésium est attaqué, si l'on se sert de l'eau pour dissoudre cette gangue. Aussi n'ai-je pu conserver les globules isolés ainsi qu'en les desséchant et en les enfermant dans un tube de verre scellé à la lampe.

Il faut donc produire le magnésium suffisamment en grand pour pratiquer une coulée, user le sel à la limite, et n'opérer que dans des chaudières très propres. Mais, en petit, il vaut mieux laisser remonter le métal à la surface, où il sera plus facile de l'enlever et de le recueillir.

L'anode en charbon est exposée à brûler par l'effet de la soufflerie et à diminuer de diamètre peu à peu. Pour éviter cet inconvénient, la recouvrir d'un tube de porcelaine dans les petits appareils.

Pour opérer en grand, je préfère la carnallite, parce que je pars toujours du produit naturel pour l'amener au produit définitif. Puisqu'en la desséchant en vase clos elle perd de l'acide chlorhydrique, et du chlore en sus par l'action de l'air au rouge, on a sous la main l'acide chlorhydrique et le chlore qui servent à la régénérer.

Quand il a de la cohésion, le magnésium n'attaque pas l'eau à froid. Becquerel a pu anciennement en faire cristalliser dans l'eau, au moyen de deux couples à action très lente.

350. Actions secondaires. — Le magnésium est le premier métal de cette catégorie qui ne déplace pas les métaux alcalins à chaud. Est-ce à dire que nous chauffons les sels doubles à une température moins élevée ? Nullement. Y a-t-il une plus belle démonstration des règles posées par Berthollet et expliquées par Malaguti ? Entre deux affinités voisines, il y a partage proportionnel aux affinités en présence ; mais, si l'une d'elles quitte le centre de réaction, par suite de l'insolubilité ou de la volatilité du produit, il y a peu à peu expulsion de celle-ci. Quand l'affinité est trop faible, le partage ne se fait pas. Vous me demanderez l'explication de ce phénomène ; la réponse est facile : le potassium décompose trop vite le chlorure de magnésium pour avoir le temps de s'échapper.

La magnésie est plus insoluble encore que la chaux. Dans l'eau froide, sa solubilité est de 0,000194, et dans l'eau bouillante de 0,000028. On peut donc conclure que l'azotate de magnésie ne donnera qu'un faible courant et que l'azotite ne se formera pas. Est-ce à dire que ce soit impossible ? Nullement. L'ammonium a moins d'affinité que le magnésium et, en sel double, se forme en premier, en même temps qu'il assure la solubilité de la magnésie. Or l'ammonium forme de l'azotite. On aurait donc de l'azotite de magnésie par double décomposition. La seule difficulté serait de les séparer.

Le magnésium agit comme précédemment sur les acides réductibles dans les sels solubles, comme le tellurite, et ceux à qui on trouve un dissolvant, comme serait l'arsénite dans l'acide chlorhydrique par exemple.

Dans les sels doubles, il fait déposer le métal, comme le zinc, le nickel ou le fer, et, si le métal décompose l'eau, la base. Il agit ainsi pour tous ceux qui suivent.

351. Caractères et emploi. — Le magnésium est un métal blanc d'argent, qui fond et se volatilise à peu près dans les mêmes conditions

que le zinc. La moindre élévation de température, le moindre contact d'un métal d'affinité inférieure l'amène à décomposer l'eau. Son amalgame est aussi altérable que les précédents; il est aussi très difficile à obtenir.

On fond ce métal et on le comprime fortement dans un moule d'acier, d'où il sort sous forme de fil ou de ruban, au moyen d'une petite ouverture ménagée à cet effet. En allumant ces fils ou ces rubans, on obtient un éclat incomparable, et on s'en sert dans les fêtes publiques, où l'on produit ainsi des effets d'illumination, ou pour les signaux. Sa limaille mêlée de chlorate de potasse sert aux photographes pour obtenir des clichés instantanés dans les endroits ou dans les jours sombres.

MAGNÉSIE :

$$\frac{MgO}{2} = 20.$$

1 ampère-heure = 0gr,74760.

Mais, dans l'eau, on obtient toujours l'hydrate de magnésie = 29, MgO, HO en anciens équivalents, $\frac{Mg(OH)^2}{2}$ en formule atomique, qui est bivalente en électrochimie.

352. Production électrolytique de la magnésie. — En sel simple, le courant qui passe dans un sel de magnésium est très affaibli; en sel double, avec courant élevé, la magnésie se détache de la cathode en partie, et le courant s'améliore. Il ne suffirait donc pas d'électrolyser du sel de Sedlitz ou d'Epsom (sulfate de magnésie) pour avoir un bon rendement. Il vaut mieux employer la carnallite (chlorure double de magnésium et de potassium) avec vase poreux. Nous l'avons essayée au 1° du 334, et nous avons obtenu un courant satisfaisant[1].

On obtient du chlore, et, comme il faut un vase poreux, de la magnésie, du chlorure de potassium et de l'hydrogène. Voir aux chapitres spéciaux le moyen d'utiliser ces deux gaz. Les impuretés, fer, etc., sont dans les premiers dépôts. On opère avec courant réduit, si on veut les séparer.

Si l'on tenait à électrolyser le sulfate de magnésie, il faudrait le mêler à du sulfate de soude ou de potasse qu'on régénérerait par la séparation

1. A 2 ampères et au-dessus par décimètre carré, la magnésie se détache, que ce soit en sel simple ou en sel double. Mais le sel alcalin assure la conductibilité, quand la magnésie a disparu, une conductibilité double au début pour la même quantité de magnésie engagée, et la possibilité de faire passer un courant plus fort conséquemment.

qu'opère le courant, et on obtiendrait de l'oxygène et de l'hydrogène, ainsi que de l'acide sulfurique, en réalité quatre produits, mais non cinq, si on a déjà fourni le sulfate alcalin que l'on retrouverait simplement.

Quant au sel alcalin, si on veut le retrouver pur, rien n'est plus facile que de précipiter le reliquat de magnésie par le carbonate de potasse ou de soude, de filtrer ou de décanter après dépôt. On reprend par l'acide chlorhydrique ou sulfurique pour transformer l'excès de carbonate alcalin en chlorure ou sulfate ensuite.

353. Actions secondaires de la magnésie. — L'expérience que nous venons de rappeler, du **1° 334**, nous a montré que la magnésie, qui, en sel simple, adhère à la cathode, affaiblit notablement le courant, et n'absorbe pas sensiblement le chlore, tandis qu'en sel double, avec courant élevé, elle l'absorbe très facilement pour faire un hypochlorite.

Mais, comme pour les bases précédentes, l'insolubilité presque complète de la magnésie en limite considérablement les actions secondaires, si étendues pour la potasse et la soude (**272**).

L'hydrate, comme le carbonate de magnésie calciné, donne la magnésie anhydre. Celle-ci absorbe de nouveau l'eau et l'acide carbonique de l'air. L'hydrate obtenu par électrolyse se carbonate à l'air. D'après M. Schlœsing, la magnésie pure, fortement calcinée, est inaltérable à l'air.

354. Caractères et dosage. — Ses propriétés sont celles des alcalino-terreux. Elle n'est en conséquence précipitable ni par l'acide sulfhydrique ni par le sulfure d'ammonium. Elle l'est par le carbonate de soude ou de potasse.

Elle en diffère en ce que le sesquicarbonate d'ammoniaque (carbonate ordinaire) ne la précipite pas en présence des sels ammoniacaux et sert à les séparer. Cette action des sels ammoniacaux est très remarquable, car, du moment où les sels ammoniacaux sont en quantité suffisante pour faire un sel double avec le sel de magnésie, il n'y a plus pour précipiter que quelques acides spéciaux, comme l'acide phosphorique, arsénique : phosphate ou arséniate ammoniaco-magnésien, ou silicique : silicate de magnésie. On cite cependant le protocarbonate d'ammoniaque que l'on produit en versant une quantité déterminée d'ammoniaque dans une dissolution de sesquicarbonate, comme donnant peu à peu un précipité des deux carbonates (ammoniaque et magnésie).

L'acide oxalique ne la précipite pas, comme la chaux le serait en grande partie, ni l'oxalate d'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux, où la strontiane et la chaux le seraient en totalité.

L'acide sulfurique précipite la baryte et, additionné d'alcool, la strontiane et la chaux. Ordinairement on la dose par l'acide phosphorique et

l'ammoniaque, quand les autres alcalino-terreux ont été enlevés par le sesquicarbonate d'ammoniaque. Le phosphate ammoniaco-magnésien calciné donne du pyrophosphate de magnésie.

En chimie électrolytique, la magnésie se dépose à son rang. On la reconnaît par les acides sulfurique, oxalique, qu'on peut, pour ce dernier, pour plus de précision, neutraliser par l'ammoniaque. Les sulfures alcalins, et, au besoin, le carbonate d'ammoniaque, additionné de chlorure d'ammonium, ne la précipitent pas, comme les sels des métaux qui suivent.

355. Emplois. — La magnésie, faiblement calcinée, sert à neutraliser les acides de l'estomac ; elle est employée comme contrepoison des acides minéraux, et principalement de l'acide arsénieux. A l'état de magnésie comprimée, on en fait des creusets et des briques infusibles. Elle est supérieure à la chaux pour les fours électriques.

SELS DE MAGNÉSIUM

356. État naturel. — On trouve, dans la nature, le carbonate de magnésie. Uni au carbonate de chaux, il constitue la *dolomie*, que l'on trouve à Sainte-Marie-aux-Mines (France), à Traversello (Piémont), à Guanaxuato (Mexique), à Cornouailles et Cumberland. Le sulfate de magnésie existe à Epsom (Angleterre), à Sedlitz (Bohême) et dans l'eau de la mer. Le chlorure de magnésium et de potassium se rencontre dans les dépôts d'anciens lacs salés, à Stassfurt (Allemagne). Les Allemands en retirent le magnésium, la magnésie, le chlorure de potassium. On trouve également la magnésie dans la *boracite* (borate), l'*écume de mer* (silicate), le talc, etc.

357. Leur électrolyse. — Le chlorure, en sel simple ou double, donne le magnésium. Il n'y a donc aucune utilité de recourir au bromure ou à l'iodure. Le fluorure, même uni au fluorure de potassium, ne fond qu'au rouge blanc, à une température où le magnésium est volatil. Il n'est donc pas possible de remplacer le chlorure si altérable par le fluorure, comme nous le ferons dans la fabrication de l'aluminium. Il offre toutes les difficultés que présentent en plus les composés du fluor.

Les autres sont décomposables, comme l'azotate à partir de 100° C., le sulfate qui fond et se décompose à une température élevée, ou réfractaires : phosphate, silicate. Leur électrolyse à chaud n'a pas d'intérêt.

Pour ce qui est des sels solubles, nous avons déjà vu leur électrolyse : chlorure, sulfate, azotate. Elle n'est guère pratique qu'en sel double, et ne nous apporte aucun élément nouveau. Quant à ce qui se produit

pour les sels qui se dissolvent dans un excès d'acide, comme le phosphate, l'arséniate, le sulfite, le carbonate, ou dans les sels ammoniacaux, comme l'arsénite, nous avons longuement traité le sujet (338), pour les sels de chaux, auxquels nous renvoyons. Le phosphate ammoniaco-magnésien, étant soluble dans un excès d'acide, pourrait être produit par le même procédé que le phosphate de chaux (Voir le 2°). Il suffirait d'avoir de l'acide phosphorique, de la magnésie et de l'ammoniaque, dans une dissolution acide, et de tout mettre au pôle négatif, en rendant par un peu d'acide le pôle positif conducteur. Pour le 4°, donnons ce nouvel exemple de trois verres communiquant, contenant le premier du carbonate de soude, le deuxième du sulfate de soude, le troisième du sulfate de magnésie. Si nous faisons passer le courant du premier au troisième nous trouverons, à la fin de l'expérience, dans le troisième, tout l'acide sulfurique, dans le premier toute la soude, et dans le deuxième du carbonate de magnésie, sel insoluble produit par le courant. Tous les sels insolubles peuvent l'être ainsi, bien qu'un sel insoluble ne soit par lui-même pas électrolysable.

Il me paraît inutile d'ouvrir un nouveau paragraphe sur la PRODUCTION ÉLECTROLYTIQUE DE CES SELS. On les a, pour les sels solubles, par l'union des acides et de la base déjà obtenue, et, pour les sels insolubles, qu'on produit ordinairement par double décomposition, il était intéressant de savoir qu'on pouvait la remplacer par une opération électrolytique, laissant comme résidus, en plus du sel insoluble, un acide et un alcali, et, en plus, de l'oxygène et de l'hydrogène.

$$H, \qquad \overset{\rightarrow}{NaO,CO^2}, \qquad \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{NaO,SO^3}}, \qquad \underset{\leftarrow}{MgO,SO^3}. \qquad O.$$

358. Leur emploi. — Le sulfate et le citrate servent de purgatifs. La *carnallite*, à la préparation de l'acide chlorhydrique, de la magnésie et des composés de la potasse (chlorure double). La *kaïnite* (sulfate double) sert comme engrais. La *dolomie* (carbonate de chaux et de magnésie), traitée par l'acide sulfurique, donne du sulfate de chaux peu soluble et du sulfate de magnésie, qui cristallise par évaporation ; elle sert à le préparer. L'*écume de mer* (silicate) est employée pour la confection des pipes de luxe. L'acide phosphorique et la magnésie servent à fixer l'ammoniaque des eaux vannes pour la restituer à l'agriculture. Comme ces trois substances font partie du règne organique, on trouve du phosphate ammoniaco-magnésien dans les céréales, dans les urines, etc.

359. Passivité de la magnésie au four électrique. — De jour en jour on apprécie la qualité de la magnésie pour les creusets et les

briques réfractaires, on l'emploie comme brasque des tubes et creusets pour le chauffage électrique, pour les creusets qui servent aux réductions de métaux dans les nouveaux procédés d'*aluminothermie*, à 2.000° C. Les fours électriques en chaux se détériorent à l'air ; ceux en carbonate de chaux ne peuvent se chauffer sans un degré de siccité absolu, et la partie qui s'est transformée en chaux se délite à l'air, c'est-à-dire après avoir été calcinée. La magnésie résiste beaucoup mieux que la chaux dans les portions délicates de ces fours ; elle ne se décompose pas ; elle ne forme pas de carbure. Aussi la partie centrale doit-elle toujours être en magnésie, surtout celle en contact avec les creusets de charbon. H. Moissan conseillait une cavité centrale assez grande, formée de plaques alternées de magnésie, en contact avec la chaux, puis de charbon intérieurement. Il brasquait ses tubes à l'intérieur de magnésie, quand il voulait éviter l'action de la vapeur ou du contact du carbone. J'ai essayé un four en magnésie : il a admirablement travaillé.

C'est une substance excellente, et nous ne pouvons que souhaiter sa diffusion pour les hautes températures.

AMMONIUM

360. — C'est ici que devrait se trouver normalement l'ammonium ; en effet il est déplacé avant les métaux alcalino-terreux que nous venons d'étudier, et ceux qui suivent sont déplacés avant lui (282). Si nous préférons étudier l'action de l'ammoniaque sur les autres bases, elle précipite généralement bien les oxydes qui suivent, à commencer par l'alumine, mais elle ne précipite pas la baryte ni la strontiane, un peu de chaux seulement dans les liquides très concentrés, et la magnésie jusqu'à la formation d'un sel double, dont la faible affinité suffit pour lui enlever tout pouvoir précipitant. Nous sommes obligés d'en demander la raison à Berthollet, qui nous répondra : retournez le problème ; chauffez la liqueur : l'ammoniaque deviendra volatile, et c'est elle qui sera expulsée par la chaux, et même à 100° C. par la magnésie. Aussi la différence constatée dans les réactions des alcalino-terreux tient-elle uniquement à l'insolubilité de la base, ce que nous avons pu constater en sucrant l'azotate de chaux, en dissolvant un arsénite dans l'acide chlorhydrique, etc. Toutes les actions secondaires du potassium ou du sodium se retrouvent dans ces métaux, quand ils sont solubles ou quand nous leur trouvons un dissolvant spécial.

Or l'ammonium a ses sels solubles, comme les métaux alcalins.

ALUMINIUM :

Al = 9.

1 ampère-heure = 0gr.33642.

361. Rang occupé par l'aluminium en électrochimie. — Si nous faisions une chimie ordinaire, nous sortirions, à partir de l'aluminium, des métaux alcalino-terreux, car ses sels sont précipitables par le sulfure d'ammonium. En chimie électrolytique, nous avons adopté une classification différente, celle des métaux donnant à froid des oxydes solubles ou à peine solubles dans l'eau. L'électrolyse des sels d'aluminium dissous rentre donc absolument dans la deuxième catégorie, dont les propriétés sont exposées au paragraphe 300. Toujours, en électrolyse aqueuse, j'ai eu la décomposition de l'eau, le dégagement de l'hydrogène et la formation d'alumine, jamais le métal, comme on le verra dans le cours de ce chapitre. De plus, l'alumine se dépose avant les métaux qui précèdent et après ceux qui suivent. Il est donc bien là à sa place, et ses propriétés sont celles de la seconde catégorie, comme ses actions secondaires.

362. Équivalent électrochimique de l'aluminium. — Au Ch. III de la Partie préliminaire, nous avons fait un exposé complet des trois genres de formules successivement adoptés en chimie, nous avons fourni le tableau des équivalents électrochimiques, des équivalents chimiques et des poids atomiques, et montré sous quelles influences ces derniers s'étaient imposés. Au 23, nous avons donné une indication de ce qu'étaient devenues les formules si simples des sels d'aluminium, qui forment un véritable dédale à la suite de leurs divers avatars; puis nous avons insisté sur l'*affinité*, supérieure au point de vue de l'utilité, du développement de la science, aux questions de densité de vapeur, de chaleur spécifique, de cristallisation, de température d'ébullition ou de congélation des dissolutions salines, et nous avons montré qu'elle retombe, quant à elle, dans des conditions de précision remarquable, avec les forces en volts des combinaisons ou des décompositions électrolytiques, et les quantités engagées ou dégagées par l'équivalent de courant en ampères; enfin nous avons établi que les anciens équivalents, allégés des quelques variations consenties à l'origine en faveur de la théorie atomique en germe à cette époque, comme pour la formule des sesquioxydes, étaient les seuls qui concordent avec les résultats fournis en électrolyse et qui en facilitent la compréhension.

Si donc les sels d'alumine n'avaient pas cristallisé dans le genre des sels de sesquioxyde de fer, le sulfate d'alumine avait d'abord été formulé AlO,SO^3, dans lequel $Al = 9$, $O = 8$, $SO^3 = 40$; Mitscherlich, constatant ce fait d'isomorphisme dans les deux cristallisations, n'aurait pas demandé d'en faire un sesquioxyde (*sesqui*, une fois et demie autant d'oxygène), et, comme la théorie atomique n'admet pas de fraction d'atome, on n'aurait pas dû ensuite multiplier tout par 2, soit $Al^2O^3,3SO^3$, dans lequel O ayant été multiplié par $1\frac{1}{2}$, puis par 2, devient O^3; puis SO^3, pour les mêmes raisons, devient $3SO^3$, et $Al \times 1\frac{1}{2}$ était devenu 13.5, puis $\times 2$ forma à la suite $Al^2 = 27$. L'aluminium Al^2, forme sous laquelle il se combine, était devenu ainsi trivalent; finalement une question de calorie spécifique intervint : on doubla l'oxygène, l'acide sulfurique et l'aluminium, et Al^2 devint hexavalent. La formule resta $Al^2O^3,3SO^3$, mais dans laquelle $Al^2 = 54$ (ou 9×6), $O^3 = 48$ (ou 8×6), $3SO^3 = 240$ (ou 40×6).

L'électrolyse, qu'on n'avait pas consultée pour ces transformations successives, continua de donner $Al = 9$, $O = 8$, $SO^3 = 40$. Nous nous sommes contentés jusqu'ici de traduire, en électrochimie, les anciens équivalents et les formules atomiques. Voulez-vous que, dans ce chapitre, nous inaugurions les formules en équivalents électrochimiques, tels que nous les avons établis au tableau du paragraphe 22? Nous avons déjà donné la formule de la cryolithe :

En anciens équivalents : $Al^2F^3,3NaF$ (formule trivalente),
En formule atomique : $6NaF,Al^2F^6$ (formule hexavalente),
En équivalents électrochimiques : NaF,AlF (formule monovalente),

dans laquelle $Na = 23$, $F = 19$, $Al = 9$; comme c'est simple! et c'est ce que donne le courant par équivalent d'électricité = 26,7522 ampères-heure. L'alumine y deviendrait AlO, soit $Al = 9$, $O = 8$; c'est ce que dégage l'électricité. Tout, jusqu'au carbure d'aluminium, se simplifierait : Al^2C, où $Al^2 = 18$ et $C = 6$, et, dans l'eau, donnerait du méthane; Al^2 s'emparant de 2 d'oxygène = 16, et $C = 6$ rencontrant les 2 d'hydrogène devenus libres = 2. Il n'est jusqu'au silicate d'alumine AlO,SiO, où $Al = 9$, $O = 8$, $Si = 7$, comme nous l'avons vu (227), qui deviendrait d'une énorme simplicité, et c'est toujours ce que donne le courant. Je n'attaque, au point de vue théorique, ni la thèse scientifique des cristallisations isomorphes, ni celle des chaleurs spécifiques, ni celle des densités de vapeur; je me contente, en admettant celle des réactions électrochimiques, de montrer quelle simplification en résulterait, quelle facilité de compréhension en jaillirait pour les élèves et les praticiens, au lieu du dédale où l'on est entré!

Après tout, il est possible que l'alumine, qui ne se combine pas aux acides faibles comme l'acide carbonique, soit un sesquioxyde, à l'égal du sesquioxyde de fer ou de chrome. Il n'en est pas moins vrai que ces remaniements successifs ont obscurci ce qui était clair à l'origine, et nous obligent à déchiffrer, avant d'actionner un bain, des formules que des thèses de l'ordre plutôt métaphysique ont contribué à obscurcir.

Formules électrochimiques des composés de l'aluminium. — Si l'on veut savoir d'un seul coup ce qui se produit dans les bains, il suffit d'en tracer la formule électrochimique.

Les *anciens équivalents* les donnent, quand ils n'ont été altérés ni à l'origine ni depuis par les formules atomiques, ce qu'on reconnaît instantanément au tableau du paragraphe 22. Là où l'équivalent électrochimique concorde avec l'équivalent chimique, on n'a qu'à le prendre :

KO,SO^3 donne, pour 1 équivalent d'électricité, 1 de K, 1 de O, 1 de SO^3. K peut produire H ou faire déposer Zn, ou réduire SO^3 à la température blanche. N'importe : c'est l'équivalent actionné.

Là où il est le double, comme pour le phosphore, 1 équivalent d'électricité n'en déplacera que la moitié, et conséquemment la moitié des corps qui lui sont unis. $2NaO,HO,PO^5$, où HO ne joue pas, ne donnera que Na ou NaO + H dans l'eau, et au pôle positif $\frac{PO^5}{2}$ + O, et ainsi de suite.

Dans les *formules atomiques*, là où il y a concordance, il en est de même.

Ainsi NaCl donne, pour 1 équivalent d'électricité, Na et Cl ou, dans l'eau, Na $\frac{O}{2}$ + H et Cl.

Là où on a doublé, comme $CaCl^2$, on aura, dans le même cas, $\frac{Ca}{2} = 20$ et Cl, ou dans l'eau $\frac{CaO}{2}$ + H et Cl.

Or, l'aluminium, en *anciens équivalents*, était toujours $Al^2 = 27$, donc trois fois l'équivalent électrochimique. Donc tout ce qui lui était uni devait être divisé par 3. Ainsi Al^2Cl^3 donnait $\frac{Al^2}{3} = 9$ et ne dégageait que Cl, Al^2Br^3 que Br, Al^2F^3 que F. En rendant sa valeur 9 à l'aluminium, la formule serait :

AlCl, AlBr, AlF.

$\frac{Al^2O^3,3SO^3}{3}$ deviendrait AlO,SO^3, et l'équivalent d'électricité produirait, sauf actions secondaires étudiées plus loin, Al = 9, O = 8, $SO^3 = 40$, c'est-à-dire l'ancien équivalent, tel qu'il fut formulé à l'origine.

Si je pars des *formules atomiques*, Al^2 y vaut 54, donc 6 fois 9. Donc

tout ce qui lui est combiné doit être divisé par 6. Exemple : Al^2Cl^6 donnerait $\frac{Al^2}{6} = 9$ et Cl, qui est le même dans les deux colonnes. $(SO^4)^3 Al^2$ donnerait $\frac{Al^2}{6} = 9$ et $\frac{(SO^4)^3}{3} = 96$. Mais S et O sont doublés dans la colonne des poids atomiques. Donc SO^4 en lui rétablissant son ancienne valeur = 48, mais l'oxygène de la base se sépare seul, doit lui être attribué, et nous retrouvons ainsi AlO,SO^3.

La cryolithe, en *anciens équivalents*, $Al^2F^3,3NaF$, en prenant Al = 9, devient le tiers pour le reste ou AlF,NaF. En *formule atomique* $6NaF,Al^2F^6$, elle n'en est plus que le sixième ou NaF,AlF.

L'alun, en *anciens équivalents*, $(KO,SO^3)(Al^2O^3,3SO^3)$, en négligeant l'eau qui ne joue pas, n'est plus que le $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{3}(KO,SO^3) + (AlO,SO^3)$. Elle donne Al = 9 et O + SO^3; dans l'eau, AlO + H. En *formule atomique* $SO^4K^2 + (SO^4)^3 Al^2$, elle devient $\frac{1}{6}(SO^4K^2) + \frac{1}{2}(SO^4)Al$, mais SO^4 a été doublé sur l'équivalent électrochimique. Donc $\frac{1}{3}(SO^4K)$ et SO^4Al, en lui restituant sa valeur primitive. 1 équivalent d'électricité en dégagera Al = 9, O = 8 et SO^3 = 40, ou AlO = 17 + H. $\frac{1}{3}$ d'équivalent en plus produira de l'aluminate de potasse.

La formule du kaolin, en prenant $\frac{1}{3}$ de Al^2O^3,SiO^3, formule des anciens équivalents, deviendra donc AlO,SiO, en prenant Si = 7, ce qui semble son véritable équivalent électrochimique. Nous ne l'avons pas obtenu au Ch. du Silicium par les réactions examinées antérieurement, mais ici l'aluminium le réduit en entier, et c'est ce que nous obtiendrons exactement.

En un mot, la formule électrochimique, c'est la formule en anciens équivalents, en lui restituant sa valeur primitive : Al = 9. Nous l'avons quittée, parce que l'alun, en liqueur acide, cristallise en octaèdres réguliers, comme l'alun de sesquioxyde de chrome et l'alun de sesquioxyde de fer; mais ici j'invoquerai l'autorité de Wurtz lui-même : Gay-Lussac était dans le vrai en formulant $Fe^{2\,3}O,SO^3$; Berzélius n'y était pas en formulant $Fe^2O^3,3SO^3$. C'est là qu'est la distinction ! L'affinité peut varier, mais la valence des autres éléments reste la même (*Conclusion finale du Ch. IV de son livre*).

Fractions d'équivalent. — Elles ont varié beaucoup, selon les auteurs. Pelouze et Frémy lui donnaient en 1867 un chiffre qui eût produit 9,11 ; Wurtz en 1879, 9,16 ; l'*Annuaire des Longitudes* de 1896, 9,13 ; ceux de 1902 et 1906, 9,02 ; Riban, 9 ; Troost, 9. En attendant que les savants

accordent leur lyre, je laisse à l'intelligence de mes lecteurs le soin de les suivre dans leur évolution.

363. Force contre-électromotrice de polarisation des sels d'aluminium. — Praticien d'abord, à la recherche des résultats avant tout, je ne fais jamais de théorie pour l'amour de l'art. Nous allons voir que toute autre conception que l'équivalent électrochimique nous eût donné deux résultats erronés, l'un pour la force contre-électromotrice de polarisation, l'autre pour la conductibilité de ses sels. Car, bien que l'action secondaire sur l'eau nous donne pour tous une perte de volts à peu près identique, cependant les sels métalliques déplacent, avant toute action secondaire, le métal inférieur, dont le sel entre dans le courant, de préférence à l'hydrogène, car l'eau n'y entre pas et n'est décomposée que postérieurement par le métal déjà isolé. Or l'aluminium dans l'eau est déplacé par le magnésium (à défaut de renseignements suffisants sur l'ammonium que je néglige ici), et s'oxyde ensuite aux dépens de l'eau pour donner un dépôt d'alumine ; mais il déplace à son tour le manganèse, qui forme, en présence des sels d'aluminium, un dépôt de protoxyde de manganèse. Ses calories sont donc inférieures à $187^c,1$ pour $MgCl^2$, bivalent, soit $93^c,55$, en formule monovalente, et supérieures à $128^c,6$ pour $MnCl^2$ bivalent, soit $64^c,3$, pour la formule monovalente également.

Or les calories, pour 9 grammes d'aluminium unis à $35^{gr},5$ de chlore à l'état dissous, sont $79^c,35$, inférieures par conséquent à $93^c,55$ pour celui de magnésium, supérieures à $64^c,3$ pour celui de manganèse, et correspondent à AlCl, où Al = 9 et Cl = 35,5, comme dans les formules électrochimiques. Essayez de multiplier par $1\frac{1}{2}$, pour faire un sesquivalent, vous aurez $119^c,02$; par 3 pour faire un trivalent, vous aurez $238^c,05$, toutes deux supérieures aux calories du chlorure de magnésium et de potassium lui-même.

Il n'est donc pas possible de le prendre autrement. Or $79^c,35$ divisées par 23,04 donnent $3^v,44$; mais l'aluminium décomposant l'eau pour faire de l'alumine, dans les sels dissous, nous n'avons en réalité que les $39^c,4$ de l'acide chlorhydrique décomposé, et les $9^c,3$ de sa combinaison avec l'alumine à vaincre, total $48^c,7$, qui, divisées par 23,04, font $2^v,11$, et, en tenant compte de l'action du chlore sur l'alumine, environ 2 volts.

Quant au chlorure anhydre, dont les calories, dans les mêmes conditions, pour Al = 9 et Cl = 35,5, sont $53^c,95$, divisées par 23,04, elles donnent $2^v,34$.

L'affinité pour l'eau n'a fait que croître depuis le chlorure de baryum et arrive ici à son maximum, $25^c,4$. Si, pour comparer toujours en for-

mule monovalente, nous comptons les calories du chlorure anhydre 53c,95 et de la vapeur d'eau 29c,65, total 83c,6, et que nous les comparions à celles de l'alumine hydratée 65c,5 et de l'acide chlorhydrique gazeux 22 calories : total 87c,5, il est tout indiqué que, si l'on cherche à évaporer le chlorure d'aluminium dissous, c'est l'acide chlorhydrique qui se vaporisera et l'alumine qui restera, avec un gain de calories de 3c,9. On peut donc estimer qu'il est plutôt à l'état de chlorhydrate d'alumine. Ce fait ne prouve rien pour la formule des sesquioxydes, car le chlorure de magnésium hydraté à la calcination donne un oxychlorure, de même que le perchlorure de fer hydraté.

Le chlorure anhydre passe directement de l'état solide à l'état gazeux, et, si on le fond à l'état de chlorure double d'aluminium et de sodium, où il est un peu plus facile à manier, on constate que l'action de l'oxygène de l'air y forme peu à peu de l'alumine aux dépens du chlore qui se dégage. Le bromure et l'iodure ne sont pas plus maniables, et le fluorure au blanc passe de l'état solide à l'état gazeux, mais réussit pour l'électrolyse à l'état de fluorure double d'aluminium et de sodium (Voir *Électrolyse de ces sels*, 375).

364. Résistance des sels d'aluminium. — La résistance des sels d'aluminium est aussi difficile à établir que celle des sels de magnésium, par suite du dépôt d'alumine sur la cathode. Mais, ayant constaté que l'acide tartrique réussissait très bien avec tous les oxydes insolubles qui restent, et notamment qu'il empêche le dépôt de bioxyde de manganèse au pôle positif et d'hydrate de protoxyde au pôle négatif pour le métal suivant, toutes les mesures qui restent à prendre, avec dépôt des bases insolubles, le seront désormais avec 1gr,5 d'acide tartrique dans mon appareil qui sert à doser les ohms-centimètre. Je me suis assuré auparavant que, malgré le léger trouble qu'il produit dans la dissolution de chlorure de potassium, en employant la méthode décrite 348 et faisant le contrôle sur ce sel, je retrouvais sa résistance déjà connue par essai direct, et qu'il n'en changeait pas le résultat.

La difficulté était de préparer un sel pur et dosé pour en régler ensuite la contenance par litre. L'alumine en gelée, si elle n'est tout récemment précipitée, fond dans l'acide avec une lenteur désespérante, puis s'y dissout en excès pour faire un oxychlorure.

Je versai dans l'eau de l'acide chlorhydrique, préalablement dosé au moyen de la perte de poids que subit une lame de zinc dans 10 grammes de cet acide versé dans l'eau sur la balance. Puis j'y mis une première lame d'aluminium formant l'équivalent de l'acide employé, le tout dans un ballon à fond plat, qui fut placé au-dessus d'une petite lampe. Non seulement elle fondit, mais une seconde lame semblable y fondit à la

suite, ce qui s'explique, s'il se formait un oxychlorure. Une troisième lame semblable y fondit à son tour, et la moitié d'une quatrième. L'aluminium que j'avais reçu était mou et bleuâtre ; il contenait des masses de silicium, dont il peut prendre jusqu'à 70 0/0, et qui lui donne ces propriétés physiques.

Electrolysé avec anode d'aluminium, il déposait du silicium sur la cathode de platine, sans trace d'alumine ni de fer, car, redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, puis traité par l'ammoniaque et le tanin, il ne donna aucun précipité d'encre. L'ammoniaque y produisit seulement un précipité de silice, insoluble dans les acides.

C'était une dissolution de silicate d'alumine dans l'acide chlorhydrique. Jamais je ne trouvai de solution acide plus propice au dépôt de silicium dans les bains galvaniques, et c'est d'elle que je me servis toujours par la suite pour étudier les actions secondaires du silicium, dans leur tendance à former des siliciures avec les dépôts métalliques, en vue de vérifier la pureté des métaux déposés dans les analyses électrolytiques.

J'étudiai une troisième méthode, en dissolvant dans l'eau du chlorure anhydre. Ce chlorure contenait du fer. Pour le purifier, j'actionnai toute une nuit la dissolution au moyen d'une anode en aluminium et de trois de mes piles au bichromate. Le lendemain, la cathode de cuivre était ferrée, il y avait du fer en poudre au fond du vase électrolytique, le liquide était encore un peu jaunâtre ; mais bientôt l'alumine se déposa à son tour dans un liquide incolore. J'analysai le chlore, après filtration, au moyen de l'azotate d'argent, l'alumine par évaporation et calcination ; il y avait 2 équivalents d'alumine pour 1 de chlore trouvé : c'était un oxychlorure.

J'adoptai alors la méthode suivante :

Je versai de l'acide chlorhydrique dosé, dans l'eau sur une balance, puis je mis l'acide ainsi préservé de l'évaporation de cet acide dans un ballon à fond plat, et j'y laissai séjourner de l'aluminium pur, équivalent pour équivalent, en activant l'attaque du métal par le contact d'une lame de platine. Cette fois la méthode était fixée, j'avais le même équivalent pour l'aluminium et pour le chlore ; je m'étais servi de produits purs : une éprouvette graduée suffit à m'en faire connaître le titre.

Je réglai à raison de 9 grammes d'aluminium et 35^{gr},5 de chlorure par litre, soit les 0,060 pour verser dans mon petit appareil, et j'opérai comme il est décrit à la *Résistance des sels de magnésium*.

J'obtins pour la résistance en ohms-centimètre, à raison d'un équivalent électrochimique par litre de dissolution, à 15° C., 19°,14. Celui de baryum m'avait donné 14°,39, de strontium 18°,17, de calcium 19°,50, de magnésium 17°,82 ; celui de manganèse me donna depuis 15°,79. Cette résistance était donc très normale. Si j'avais pris un sesquivalent ou un

trivalent, elle ne serait plus en bonne relation avec ses voisines. Donc j'étais encore dans le vrai en adoptant la formule monovalente.

Je réduisis à moitié équivalent électrochimique, puis j'y ajoutai moitié équivalent de chlorure de sodium, par litre de dissolution à 15° C. J'obtins 17ᵃ,27.

365. Fabrication de l'aluminium. — Depuis la découverte de l'aluminium par Wöhler en 1827, au moyen de la réaction du potassium sur le chlorure d'aluminium anhydre, la fabrication de ce métal prit une certaine extension à la suite des travaux de H. Sainte-Claire Deville, en 1854, qui l'obtint industriellement en faisant réagir le sodium sur un mélange de chlorure double d'aluminium et de sodium avec de la cryolithe. Cette dernière, qui est un fluorure double d'aluminium et de sodium, augmentait la fluidité de la masse, et donne également de l'aluminium par la réaction du sodium.

Comme procédé électrolytique, on avait bien retiré l'aluminium du chlorure double d'aluminium et de sodium, qui fond à 200°, au moyen de la pile, mais on n'avait obtenu qu'une poudre mêlée de matière saline, qu'il fallait ensuite agglomérer pour l'avoir en culots. La cathode était en platine, d'où on le détachait.

Un savant anglais, plus récemment, proposa de réduire l'alumine par le charbon, sous l'influence de l'arc électrique. Mais la dépense en calories fut considérable, et le procédé fut abandonné.

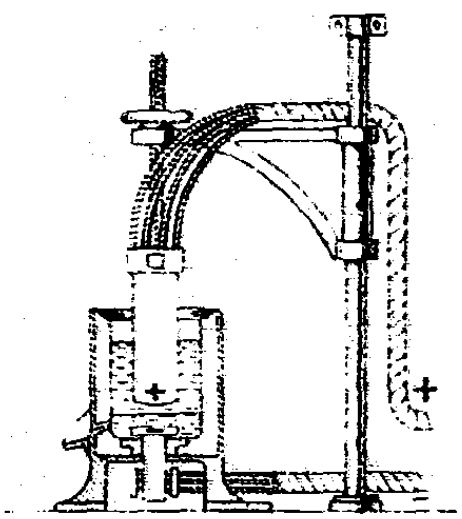


FIGURE 28.

De 1888 à 1893, le procédé Héroult, qui semble à peu près le dernier mot de cette fabrication, fut appliqué à Froges près de Dijon (*fig.* 28). Le creuset est garni de charbon, au fond duquel est une plaque métallique, formant l'électrode négative. L'anode est un bloc de charbon. On introduit, dans le creuset, de la cryolithe ; quand elle est à l'état de fusion, on ajoute de l'alumine, qui fond dans la cryolithe et se décompose en première.

Les volts exigés par chacun des éléments en présence, comme potentiels, sont les suivants : alumine, 2ᵛ,8 ; fluorure d'aluminium, 4 volts ; fluorure de sodium, 4ᵛ,7. La silice y fond également et se trouve réduite par l'aluminium, auquel le silicium communique une teinte d'un bleu accentué et une mollesse qui lui enlève ses meilleures qualités. Il est d'ailleurs plus altérable. La seconde impureté à éviter est le fer, qui se trouve souvent en abondance dans la *bauxite* ou l'alumine naturelle.

Si, au contraire, on veut préparer un ferro-aluminium ou un bronze

d'aluminium, on met, dans le fond du creuset, du fer ou du cuivre qui fondent et s'allient à l'aluminium produit.

L'anode brûle dans l'oxygène, et un tampon de charbon permet de pratiquer une coulée du métal ou de ses alliages, dans le bas du creuset.

La *Société métallurgique suisse* de Neuhausen, à la chute du Rhin, a employé d'abord comme anode un faisceau de charbons, et comme cathode une caisse en fer garnie intérieurement d'un épais revêtement de charbon (*fig.* 28 *bis*), puis elle a abandonné ce système pour revenir à celui que nous venons d'indiquer, une forte anode en charbon et la cathode en charbon mobile indiquée par Kiliani, avec une électrode métallique placée en dessous du charbon.

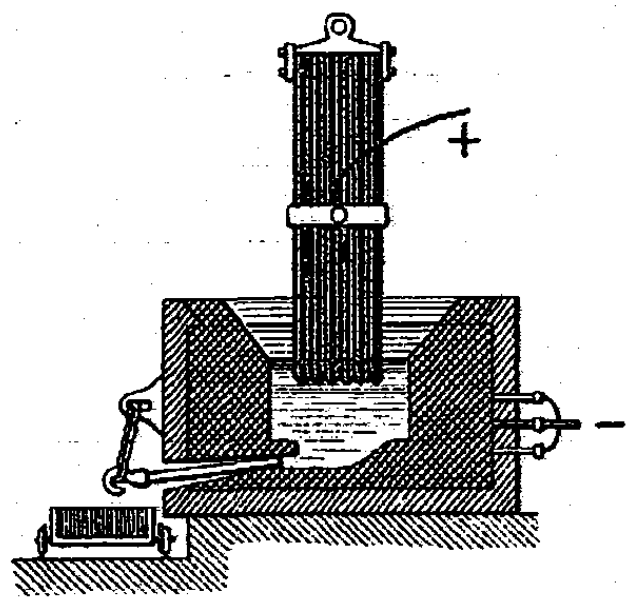


FIGURE 28 *bis*.

La *British Aluminium Company*, à Foyers (Ecosse), travaille de même, mais a repris le faisceau de charbons comme anode. Il en est ainsi également de la *Pittsburg Reduction Company*, qui a une usine à Pittsburg et une autre au Niagara, où elle produisait par jour une tonne d'aluminium, et se proposait un agrandissement qui devait en porter la production à 2 tonnes 1/2. Des voltmètres, placés sur le parcours, permettent de reconnaître si le potentiel absorbé dans la réaction augmente, et si le bain a besoin de nouvelle alumine.

Minet indique l'emploi d'un creuset en fer, et, pour permettre à ce métal de résister à l'action de la cryolithe fondue, une dérivation, qui dirige, au moyen d'un rhéostat, sur le creuset, un centième du courant en ampères et le recouvre d'une légère couche d'aluminium; les électrodes sont en charbon, et il ajoute au mélange une notable quantité de chlorure de sodium. Quant au voltage nécessaire, outre la décomposition électrolytique, pour le chauffage du bain, et au rendement en métal produit, une tension de 7v,5 suffit, et on peut prétendre à un rendement de 75 0/0 ou 25 grammes d'aluminium par cheval-heure; mais, pour toutes ces données, nous renvoyons à l'ouvrage de *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*.

Voilà certes un des beaux triomphes de l'électrolyse et une nouvelle justification du titre de ce livre et de sa devise : *Rien d'impossible par l'électricité !*

Quant à l'*électrolyse aqueuse*, j'ai essayé tous les sels minéraux, même le fluorure soluble (fluoaluminate d'alumine) et tous les sels organiques d'aluminium, avec tous les voltages et ampérages. La seule chose que

j'aie obtenue est, sur le cuivre, un miroitage gris, qui ne se reproduisait pas sur une cathode d'un autre métal, et un peu de poudre noire. J'ai purifié à l'absolu mes sels de silice et de fer, et n'ai plus rien obtenu, en dehors du dépôt d'alumine en gelée.

Avec cathode de mercure et le procédé Kellner, on a une poudre d'aluminium mouillée et non dissoute par le mercure, comme font les métaux réfractaires. Si l'on supprime le vase poreux, il est difficile de préserver l'aluminium de toute attaque. Cependant j'ai obtenu une seule fois un dépôt très mince à la surface, que j'ai réuni, qui pouvait former 1 milligramme d'amalgame, et a dégagé de l'hydrogène dans une solution de soude bouillante. Or le silicium ne s'amalgame pas, et le fer n'est pas soluble dans la soude : c'était un amalgame d'aluminium.

Roseleur déclare que tous les six mois un procédé nouveau était publié pour aluminier les métaux. Il les a essayés avec beaucoup de soin, et n'a jamais réussi. Nous verrons plus loin dans quelles conditions la chose est possible (375).

Purification de l'aluminium. — L'aluminium ainsi obtenu peut contenir diverses impuretés, notamment : le fer, qui existe dans la *bauxite* naturelle, la silice, selon la provenance et le traitement de l'alumine employée ; il peut rester un peu de sel interposé, et, dans certains cas, du sodium. Si la cathode métallique est imparfaitement recouverte par le charbon, elle a pu se dissoudre partiellement dans l'aluminium fondu.

Le procédé ancien consistait à fondre l'aluminium dans un creuset de plombagine ouvert, sans aucune espèce de fondant ; sinon il mouillerait le creuset et en réduirait la matière siliceuse. On le laisse assez longtemps, on l'écume avec une écumoire en fonte non décapée pour éviter qu'elle ne soit mouillée par l'aluminium, et on recommence ainsi plusieurs fois.

Ce procédé est tout à fait inutile, si l'on se sert de ma méthode pour produire l'alumine pure, destinée à être réduite dans le bain, d'une cathode en charbon, et si on ne pousse pas trop loin la réduction de la cryolithe, qui, lorsqu'elle est privée d'alumine, réduit son fluorure d'aluminium, et donne du sodium, quand celui-ci s'épuise à son tour.

366. Caractères de l'aluminium. — L'aluminium ancien, toujours un peu ferrugineux, avait de la ténacité, de la sonorité, et était peu altérable. J'en ai fait une spatule, qui me sert pour les pesées de sels et leur transport dans la balance, pour détacher les cristaux ; elle ne s'altérait, superficiellement d'ailleurs, que par l'action des sels dont il était resté quelques portions pendant une quinzaine de jours à la surface.

L'aluminium du commerce est plutôt aujourd'hui silicié. Dans cet

état, il est mou comme du plomb, franchement bleuâtre, et plus altérable que l'aluminium pur. Sa sonorité a disparu, et son effet dans les phonographes est inférieur à celui du laiton.

Le sodium s'oxyde, l'attaque et y fait des piqûres, que la présence des sels peut y produire aussi à la longue.

L'aluminium pur est blanc, à peine bleuâtre, d'une sonorité faible, ayant un peu moins de résistance que le cuivre jaune à l'usage. Il est très malléable et très ductile. Comme il graisse les outils avec lesquels on le travaille, on pare à cet inconvénient en les recouvrant d'huile et d'un peu de rhum, d'essence de térébenthine ou de pétrole. On le polit, en mêlant à la poudre de polissage de l'acide stéarique et de l'essence de térébenthine. En le plongeant dans la soude en fusion ignée, on le débarrasse de silicium à la surface, et on obtient un très beau mat.

On a beaucoup vanté son inaltérabilité ; on l'a comparé aux métaux précieux. Sa base ne s'alliant pas aux acides carbonique ni sulfhydrique, il est à l'abri de leurs attaques; l'oxygène, même au rouge, est à peu près sans action sur lui, par suite d'une légère couche d'alumine qui le protège; mais il attaque par fusion ignée les carbonates alcalins, les borates et les silicates, dont il réduit le bore et le silicium.

L'acide acétique ne l'attaque pas, et les dissolutions salines l'altèrent à peine. On en fait aujourd'hui des ustensiles de cuisine, qu'on peut recommander par conséquent, car ils sont légers, élégants; d'ailleurs ses sels, s'il s'en forme une petite quantité, ne sont pas vénéneux. Il est complètement inattaquable par les matières grasses.

Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Mais son inaltérabilité chimique n'est que relative.

L'acide sulfurique ne l'attaque que très lentement. L'acide azotique également. Cependant, dans certains essais d'accumulateurs au charbon, dont il sera parlé au CH. DE PLOMB, j'avais employé comme conducteurs des lames d'aluminium fixées par des boulons sur les plaques de charbon. Au bout de quinze jours, j'y trouvai des cristaux de sulfate d'alumine, l'acide ayant monté par capillarité jusqu'aux lames d'aluminium.

Mais, si l'on verse dans un vase à électrolyse de l'acide sulfurique étendu, et qu'on y plonge une lame de zinc et une lame d'aluminium, reliées par des conducteurs à un galvanomètre, on constate que le courant va de l'aluminium au zinc, et qu'il joue comme le platine. En remplaçant l'acide sulfurique par l'acide azotique, et le zinc par le cuivre, le cuivre en forme également le pôle négatif ou attaqué, et l'aluminium le pôle positif.

Ses véritables dissolvants sont les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, ou les lessives de potasse ou de soude. Mais l'hy-

drogène n'est pas retenu comme par le zinc, et il n'y a pas à songer à en faire des piles à voltage surélevé.

367. Actions secondaires. — Désormais les actions secondaires à chaud sont absolument normales : l'aluminium est déplacé par le potassium et le sodium, et déplace les métaux qui suivent. Il déplace également le silicium et le bore.

A froid, l'insolubilité de l'alumine, qui se forme par décomposition de l'eau, en limite considérablement l'étendue. Ainsi l'azotate d'alumine, électrolysé à raison de $0^a,5$ pendant une demi-heure, a à peine bruni le sulfate ferreux et n'a pas donné de bioxyde d'azote (oxyde azotique) par l'acide sulfurique.

Toutefois une réaction très intéressante est celle que l'on obtient en électrolysant la dissolution d'aluminium fortement silicié, dont j'ai parlé (364), dans l'acide chlorhydrique. Indépendamment de l'hydrogène silicié qui a dû se former, et des résidus : silicium, protoxyde de silicium, qui ont peu à peu disparu, ce liquide contenait énormément de silice, et jamais, en dissolution acide, je n'ai trouvé un liquide qui dépose aussi facilement du silicium, pour en étudier les actions secondaires au pôle négatif. Il ne faut pas oublier que la silice est d'autant plus soluble dans un acide qu'elle est à l'état de silicate, et le silicate d'alumine nous en donne une preuve nouvelle.

368. Emploi de l'aluminium. — La plus grande partie de l'aluminium produit annuellement sert à la préparation des métaux réfractaires et de leurs alliages par LES PROCÉDÉS GOLDSCHMIDT. Ce métal, si inaltérable, même en présence des oxydes métalliques à affinité inférieure à la température rouge, dès qu'on atteint la température de fusion de l'alumine, les réduit en développant une chaleur considérable. Pour cela, on se sert d'une poudre d'allumage, composée de poudre d'aluminium et de bioxyde de baryum, à laquelle on met le feu en y plongeant une allumette-tison enflammée.

La chaleur, communiquée sur un point, s'étend bientôt à toute la masse, composée d'aluminium en petite grenaille et des oxydes des métaux, en proportion équivalente, que l'on veut produire, ou de leurs mélanges, si l'on veut en faire des alliages. Non seulement les métaux les plus réfractaires sont réduits et fondus, comme le chrome et le titane, mais l'alumine fond également, et laisse par le refroidissement un corindon très dur, et supérieur à l'émeri pour le polissage des métaux.

On se sert d'un creuset de tôle ou d'argile, brasqué de magnésie et que l'on fait recuire. On peut pratiquer une coulée pour les métaux et une autre pour l'alumine, et faire un travail continu. On peut même

souder les rails, ou remettre une dent à un engrenage, en faisant ainsi la soudure autogène, à 2.000°.

On a pu préparer ainsi le fer et l'acier, le manganèse et le chrome, le nickel, etc., et, dans les cas où on désire un alliage, dans ceux surtout où le métal isolé, comme le titane par exemple, ne pourrait être refondu, le ferrotitane, l'acier chromé, le ferromanganèse, le ferronickel, le ferrobore, le cuivre-chrome ou le cuivre-nickel.

L'aluminium s'emploie également, à l'état pur, pour les ustensiles de cuisine, les objets de luxe, comme les jumelles, les statuettes, les objets de décor. On l'a proposé pour alléger la gamelle du soldat. Les premiers modèles se piquaient, parce que le métal contenait du sodium.

L'aluminium forme avec le cuivre un excellent bronze, connu depuis longtemps. On l'allie également à l'étain, au zinc, au nickel, au manganèse, au tungstène, mélange qui, paraît-il, résiste aux acides, et même au magnésium, qui produit le magnalium, un alliage d'une blancheur et d'une légèreté extraordinaires.

L'aluminium a la page blanche de la jeunesse, sur laquelle on peut encore beaucoup écrire. La plupart de ces alliages peuvent se faire par le procédé de réduction, l'*aluminothermie*, dont nous venons de parler, en maintenant un excès d'aluminium dans l'oxyde à réduire.

Pour la dorure, l'argenture, le cuivrage, etc., on le place dans une lessive de potasse, jusqu'à ce que l'hydrogène se dégage; on le secoue et on le porte dans le bain, qui doit être alcalin, c'est-à-dire au cyanure, au pyrophosphate, etc. Si le dépôt laisse à désirer, on peut, après le bain de potasse, faire l'amalgamation, au moyen d'une dissolution de bichlorure de mercure à 6 grammes par litre. On obtient un produit très résistant (Voir *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*).

ALUMINE

En équivalents anciens : $\frac{Al^2O^3}{3} = 17$;

En formule atomique : $\frac{Al^2O^3}{6} = 17$

En équivalents électrochimiques : $AlO = 17$.

Mais, dans l'eau, on obtient l'alumine hydratée :

En équivalents anciens : $\frac{Al^2O^3,3HO}{3} = 26$;

En formule atomique : $\frac{Al^2O^3,3H^2O}{6} = 26$;

En équivalents électrochimiques : $AlO,HO = 26$.

369. Préparation de l'alumine. — Comment prépare-t-on l'alun de nos jours ? En attaquant l'argile cuite ou l'*alunite* par l'acide sulfurique ; la silice se précipite, il se forme du sulfate d'alumine ; on le combine avec du sulfate de potasse. Il se produit un sulfate double, soluble à 13 0/0 environ à 15° et à 357 0/0 à 100°, et que l'on fait cristalliser. Si je veux en retirer de l'alumine par le courant, l'opération est on ne peut plus facile ; l'alun, en dissolution un peu chauffée pour assurer sa solubilité, est électrolysé avec vase poreux. J'en retire : 1° et 2° de l'oxygène et de l'hydrogène que je recueille ; 3° de l'alumine au pôle négatif ; 4° de l'acide sulfurique au pôle positif, et, par la disparition du sulfate d'alumine, 5° je régénère mon sulfate de potasse. En tout cinq produits dont deux resserviront pour une nouvelle opération, l'acide sulfurique et le sulfate de potasse, et trois dont je bénéficie. Comme dans la préparation de l'acide sulfurique (120), il faut tout mettre au pôle négatif et amorcer le courant avec un peu d'acide au pôle positif.

J'ai promis de tout extraire des produits de la nature : y a-t-il plus commun que l'argile ? de tout produire par l'électricité : or elle régénère les produits, et je n'ai dépensé que de l'électricité. J'ai l'hydrogène et l'oxygène en sus.

Alumine pure. — La cuisson m'a débarrassé des matières organiques, s'il y en a. La silice est, comme l'alumine, soluble en liqueur alcaline ; elle est un peu soluble seulement en liqueur acide, et insoluble en liqueur neutre. C'est le procédé le plus facile de s'en défaire : un peu de potasse l'entraîne tout entière à la première apparition du précipité. Il y a un second moyen : le silicium, le fer, et tous les métaux inférieurs se déposent avant l'alumine (364). Notez qu'il ne peut y avoir que quelques traces de silice dissoute dans l'eau mère, et dont les cristaux d'alun seraient restés imprégnés, ou de sel de fer entraîné surtout dans les mêmes conditions. Une première électrolyse suffit pour en débarrasser, en ne dépensant pas plus d'un ampère par décimètre carré de surface de dépôt. On décante, puis on fait l'électrolyse des produits purs.

L'alumine anhydre s'obtient par la calcination de l'alumine hydratée.

370. Actions secondaires. — J'ai électrolysé du chlorure double d'aluminium et de sodium en solution aqueuse, avec deux lames de platine formant anode et cathode. L'alumine, qui était restée adhérente à la cathode avec le chlorure simple, en sel double et avec fort courant, s'est disséminée dans toute la masse ; il se dégageait une mousse abondante produite par l'hydrogène au pôle négatif, et, au pôle positif, quoique l'équivalent du chlore en volume soit le même, à peine un léger dégagement apparaissait-il sur la lame de platine formant anode, et encore disparaissait-il presque entièrement dans le haut ; tout au plus la

petite trace d'oxygène qui s'échappe dans l'électrolyse des chlorures (49). Donc le chlore était retenu par l'alumine (*liqueur de Wilson* ou hypochlorite). En sel simple, l'alumine adhère à la cathode et le chlore ne la rencontrerait pas.

Mais une action secondaire nouvelle se manifeste. Le chlorure électrolysé, avec anode d'aluminium ou vase poreux, donne au pôle négatif un oxyde qui se dissout dans le chlorure (364), pour former un oxychlorure soluble. En continuant, l'alumine se dépose; toutefois elle se dépose quand même à son rang.

371. Caractères et dosage. — L'alumine, qui ne fond qu'à la température du chalumeau oxhydrique, et devient insoluble dans les acides et dans les solutions aqueuses de potasse et de soude, après avoir été calcinée à 300°, se distingue par ses qualités réfractaires. Précipitée depuis quelque temps, elle ne fond que lentement dans les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique; les acides faibles, comme l'acide carbonique ou sulfhydrique, ne se combinent pas avec elle; en double décomposition, ils se dégagent. Calcinée, elle n'est plus soluble que dans le bisulfate de potasse en fusion ignée, l'acide fluorhydrique, la potasse ou la soude au creuset d'argent, ou les carbonates de ces bases au cerise blanc.

Les pierres précieuses comme les corindons, le rubis, l'améthyste, la topaze, etc., formées d'alumine, doivent être traitées au cerise blanc par le carbonate de soude, après les avoir porphyrisées.

Toutefois, hydratée, elle est un peu soluble dans une eau chargée d'acide carbonique, et, dans les précipitations de ses sels par les carbonates de potasse ou de soude, il se forme un peu de carbonate double. L'acide acétique ne se combine avec l'alumine que par double décomposition. Par le même moyen, l'hyposulfite de soude donne un hyposulfite d'alumine, qui se décompose pour la moindre cause, en chauffant par exemple.

Une de ses propriétés caractéristiques est qu'elle se dissout dans les alcalis et se précipite par les acides. Elle se distingue de la silice, qui opère de même, en ce que le bisulfate de potasse en fusion l'attaque et rend insoluble cette dernière.

En chimie ordinaire, elle se précipite par le sulfure d'ammonium, ce qui la distingue des bases précédentes. Ses réactifs sont l'ammoniaque en liqueur concentrée, après addition de chlorure d'ammonium, le *sulfure d'ammonium*, et l'hyposulfite de soude qui permet de la séparer. Au chalumeau, l'azotate de cobalt lui communique une belle couleur bleue. Aucun acide ne la précipite de ses sels, mais seulement de sa dissolution dans la potasse ou la soude.

En chimie électrolytique, elle se dépose en gelée à la cathode, ou forme de légers flocons blancs, faciles à reconnaître, qui flottent dans le liquide. De plus, elle se dépose à son rang, ce qui permet de la séparer, mais sa solubilité dans son chlorure en rend le dosage difficile par les chlorures (Voir le CH. DES ANALYSES).

372. L'alumine dans la nature. — L'alumine est un des produits les plus répandus dans la nature, comme on le verra aux sels d'aluminium. Mais on la trouve aussi isolée, comme dans la *bauxite* (hydrate d'alumine naturel), l'émeri et les diverses sortes de corindon : rubis, spath adamantin, saphir, améthyste, topaze, émeraude orientale; quelques traces d'oxydes métalliques donnent à ces pierres précieuses leurs belles couleurs, qui chatoient à l'œil si agréablement. On la trouve aussi dans les spinelles ou aluminates de magnésie, colorés par divers oxydes.

373. Emplois de l'alumine. — Outre les divers emplois des aluns, l'alumine sert comme mordant en teinture; l'alumine naturelle, pour la fabrication de l'aluminium; nous avons vu comment on peut l'obtenir pure. L'émeri, qui est un corindon, coloré par de l'oxyde de fer, sert de poudre à roder, à polir; on fait du papier et de la toile d'émeri, des meules d'émeri. Les pierres précieuses, dont nous avons parlé plus haut, sont très recherchées par les joailliers, qui leur donnent souvent une très haute valeur.

SELS D'ALUMINIUM

374. État naturel. — Il existe au Groënland une masse assez considérable de fluorure d'aluminium et de sodium (*cryolithe*). Le sulfate d'alumine et de potasse (*alun*) se trouve dans le voisinage des volcans, comme à Pouzzoles, à Tolfa près de Civita-Vecchia, où il porte le nom d'*alunite*; il contient, en sus de l'alumine hydratée, de la silice et de l'oxyde de fer. Le phosphate se trouve dans la *wawellite*, la *childrénite*, la *turquoise*, la *chlorophyllite* et l'*amblygonite*. La *klaprothine* contient en plus du phosphate de magnésie.

Mais là où l'alumine est abondante, c'est dans les silicates. Les *schistes*, comme les ardoises, sont du silicate d'alumine coloré par des oxydes métalliques. Il en est de même des argiles; l'argile pure, comme il en existe à Cornouailles, forme le *kaolin*, qui sert pour la porcelaine; colorée, elle forme les argiles communes. Les *ocres* sont de l'argile contenant des oxydes colorants. Le silicate d'alumine, combiné au silicate de potasse, forme le *feldspath*, vernis de porcelaine. L'outremer est un sili-

cate d'alumine coloré par une substance sulfurée sodo-aluminique particulière, et se rencontre dans le *lapis-lazuli*.

375. Électrolyse à chaud. — Aluminiage du fer et du cuivre. — Le chlorure anhydre ne fond qu'en tube scellé entre 186° et 190°. A l'air, il se volatilise sans fondre; aussi n'est-il pas pratiquement électrolysable.

Le chlorure double d'aluminium et de sodium est au contraire très facile à électrolyser. Il fond à 200°, n'émet pas les vapeurs agaçantes du chlorure simple à froid; il est aussi moins sensible à l'humidité. J'en ai fait fondre dans un creuset de porcelaine, et j'ai essayé l'aluminiage du fer et du cuivre. Je l'ai parfaitement réussi.

Les anciens chimistes, qui n'obtenaient qu'une poudre mêlée de sel, négligeaient de régler le courant sur la surface de dépôt. En l'abaissant progressivement jusqu'à 1ᵃ,5 par décimètre carré, j'ai eu un très bel aluminiage. On pourra donc désormais donner le ton de l'aluminium à des statuettes, dessus de pendule, montures de jumelles, etc.

Le nettoyage doit se faire à sec; le bain est d'ailleurs désoxydant.

Le bromure fond à 93° et bout à 260°; l'iodure fond à 125° et bout à 350°. Ils sont aussi très altérables non seulement à l'humidité, mais par l'oxygène de l'air; la vapeur du second s'y enflamme.

Le fluorure passe au rouge blanc directement de l'état solide à l'état gazeux. A l'état de fluorure double, il fond vers 800° et sert à la préparation de l'aluminium; l'alumine s'y dissout et se décompose d'abord, et, par l'aluminium produit, le silicium est réduit, ainsi que le bore, s'il s'en trouve.

Les autres sont ou trop réfractaires, ou décomposables comme l'azotate et le sulfate.

376. Électrolyse à froid. — L'électrolyse à froid donne de l'alumine en gelée sur la cathode, qui arrête partiellement le courant, et, dans l'électrolyse du chlorure, y fond d'abord, pour faire un oxychlorure, et ne se dépose que quand l'alumine y est prépondérante. En sel double, l'alumine fait des flocons qui flottent dans le liquide, et absorbent le chlore, s'il s'en dégage sur une anode de platine. Nous avons étudié l'alun pour la production de l'alumine.

Le chlorure d'aluminium silicié, avec anode d'aluminium, est tout à fait propre pour le dépôt de silicium et la production des siliciures.

377. Leurs emplois. — Le kaolin sert à faire la porcelaine; le feldspath, à la vernir; les argiles communes, à la confection des poteries, des faïences et des briques. L'alumine communique son caractère réfractaire à l'argile; la cuisson lui enlève sa plasticité et la rend même inattaquable

aux acides, quand elle a été poussée au degré voulu. L'argile presque pure est employée pour les briques et les carreaux réfractaires.

L'argile cuite avec de la chaux forme le mortier hydraulique : silicate et aluminate de chaux. La marne est un carbonate de chaux attendri par la présence de l'argile, et qui se délite à la surface du sol, sous l'influence des agents atmosphériques.

Dans le sol, l'argile retient l'ammoniaque et forme la base des terres fertiles. C'est le meilleur épurateur pour les eaux ammoniacales et les eaux vannes, à condition d'utiliser, de fertiliser, et conséquemment de ne pas la sursaturer, mais d'en tirer profit par des cultures en grand, qui deviennent alors rémunératrices. Dans ces conditions, il vaut mieux des céréales et des légumineuses, comme à Berlin, que des racines et des plantes à fleur du sol, qui se contaminent, comme à Paris.

On a vu l'usage de la cryolithe pour faire de l'aluminium ; des argiles et de l'alunite pour la fabrication de l'alun.

378. L'aluminium et ses composés au four électrique. — La réduction de l'alumine par le charbon, que nous avons relatée plus haut (365), n'a pas donné de bons résultats. Cette étude a été reprise par H. Moissan dans *Le four électrique*.

Dans les conditions ordinaires, l'alumine n'est pas réduite, et ce n'est que dans le cas de températures très élevées, dans un tube où les vapeurs d'alumine et de carbone se rencontrent, qu'il en a obtenu quelques globules. Nous citons d'autant plus volontiers cet essai qu'il est suivi d'une étude excessivement intéressante sur les impuretés de l'aluminium, le moyen de les analyser, de réaliser ses alliages les plus difficiles, et qu'elle est propre à rendre les plus grands services au point de vue de sa fabrication, de l'augmentation de ses emplois, et des progrès qu'ils peuvent ainsi nous procurer par la suite.

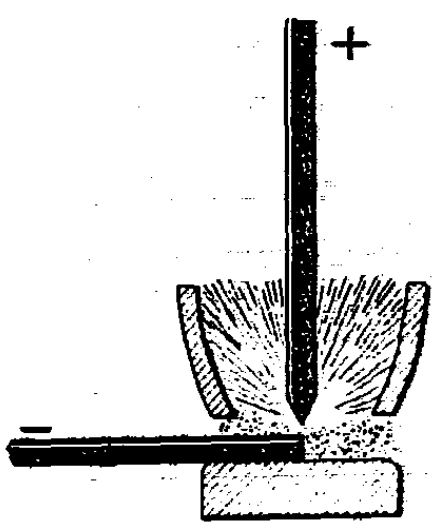


FIGURE 29.

Le vrai moyen de préparer l'aluminium par voie électrique est donc l'électrolyse à chaud de son fluorure double, et mieux en y faisant dissoudre de l'alumine qui forme un fluorure d'aluminium et un aluminate de soude dans le bain par double décomposition, afin de se débarrasser du fluor, en faisant dégager l'oxygène à sa place.

Le four, dont on se sert, et que nous représentons d'une manière embryonnaire (*fig.* 29), diffère essentiellement de celui de H. Moissan. Tandis que celui-ci évitait avec soin les effets d'électrolyse, c'est l'électrolyse qui en forme le point de mire. Touchez le fond d'un creuset de

charbon relié au pôle négatif, au moyen d'un crayon de charbon relié au pôle positif, vous avez l'arc électrique ; projetez dans le creuset incandescent de la cryolithe et de la bauxite, vous avez de l'aluminium. Si vous disposez d'une énergie considérable, vous remplacerez le crayon de charbon par un faisceau de crayons ou un bloc de charbon. Mais comment se comportera le creuset ? Il ne faut pas oublier que le charbon est transformé par l'arc en graphite, et que sa conductibilité, beaucoup plus faible que celle des métaux, s'en trouve diminuée par la désagrégation qu'il subit. Vous aurez là l'explication des transformations opérées dans les constructions successives, pour revenir enfin au métal directement sous le charbon ou au creuset métallique isolé du contact de la cryolithe par un mince dépôt d'aluminium.

Carbure d'aluminium. — On peut voir, dans *Le four électrique*, comment H. Moissan a obtenu le carbure de ce métal, au moyen de nacelles de charbon placées dans un tube de charbon traversé par un courant d'hydrogène, et d'un courant de 300 ampères et 65 volts. On trouve, dans les nacelles, de l'aluminium pailleté de cristaux brillants de couleur jaune. L'aluminium étant attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, à la température de la glace, on isole rapidement le carbure.

Ce carbure est décomposé lentement par l'eau et donne du méthane :

(*Formule atomique*) $C^3Al^4 + 12H^2O = 3CH^4 + 2\ Al^2\ OH^6$.

Traduisons en formule électrochimique comme nous l'avons promis. C = 6 en équivalent électrochimique, au lieu de 12 en poids atomique. Nous devons doubler pour avoir le même poids ; donc C^6. Al = 9 en électrochimie, 27 en poids atomique. Nous devons tripler (Voir tableau du 22) ; donc Al^{12}, mais C^6Al^{12} ; en simplifiant, donne CAl^4. Dressons la formule :

(*En équivalents électrochimiques*) $CAl^2 + 4HO = 2\ AlO,HO) + CH^2$.

Je renonce à montrer comment les formules atomiques en germe nous obligèrent, pour l'ancien gaz des marais, qu'on appelle aujourd'hui méthane, à le formuler C^2H^4, en multipliant tout par 2 dans le reste de la formule ; puis, pour faire de l'aluminium = 9 un sesquivalent = 13.5, à tout multiplier, sauf Al déjà porté de l'équivalent 9 à l'équivalent 13.5, par 1 1/2 ; enfin, pour avoir des nombres entiers et faire disparaître les demis, à multiplier de nouveau par 2, de manière que la formule en anciens équivalents ainsi torturés devient :

$2C^3Al^4 + 24HO = 4Al^2O^3,3HO + 3C^2H^4$.

Par la suite, dans la formule atomique, le méthane fut inscrit CH^4,

et tout fut doublé, sauf H, qui prit la forme de H^2 ; nous retrouvâmes assez de chiffres pairs pour simplifier en divisant par 2, et nous arrivâmes à :

$$C^3Al^2 + 12H^2O = 2(Al^2O^3,3H^2O) + 3CH^4.$$

Enfin, l'habitude de mettre tout l'oxygène ensemble, bien qu'il travaille d'une manière fort différente selon qu'il est uni à un métal, qu'il forme un acide ou de l'eau (27), aboutit à la formule ci-dessus.

Elle est moins simple assurément, et, si elle satisfait ceux qui s'appliquent aux chaleurs spécifiques, aux densités de vapeur, aux lois de l'isomorphisme, aux températures d'ébullition et de congélation, elle devient très compliquée pour ceux qui travaillent en vue des progrès à conquérir, et c'est pour moi *une masse indigeste et lourde*, qui retardera beaucoup l'essor de l'électrochimie, et dont il faudrait se délester un peu, si l'on veut s'élever plus facilement dans les hauteurs.

Reproduction des pierres précieuses. — Les anciens chimistes, qui ne disposaient pas de nos moyens calorifiques, se servaient d'un dissolvant vaporisable à ce qu'on appelait « les hautes températures », comme l'acide borique, ou faisaient réagir des gaz et des vapeurs pour avoir des produits de sublimation.

Aujourd'hui, rien n'est plus facile que de fondre l'alumine. On a déjà fondu des petits rubis ensemble, avec un peu d'alumine comme fondant, pour en avoir de gros, et on les a parfaitement réussis. On peut ajouter à l'alumine l'oxyde de manganèse pour avoir la teinte violette, le chromate de magnésie pour la couleur rouge, un oxyde de chrome ou de fer pour le vert, ou de cobalt pour le bleu. Les lapidaires, paraît-il, s'y reconnaissent toujours, et l'un d'eux m'a dit : « Toutes ces découvertes n'ont en aucune façon fait baisser les pierres véritables. »

Je trouve que tout va pour le mieux. Les élégantes, qui voudront en avoir de vraies, en trouveront toujours, et celles qui ne peuvent s'en payer que d'artificielles en porteront aussi, et alors tout le monde sera content.

MANGANÈSE :

$$\frac{Mn}{2} = 27,5.$$

1 ampère-heure = 1gr,02795.

379. Rang occupé par le manganèse en électrochimie. — On est trop habitué à considérer le manganèse comme un métal qui se dépose toujours à l'état de bioxyde au pôle positif, tandis qu'il se dépose égale-

ment à l'état d'hydrate de protoxyde au pôle négatif, en décomposant l'eau, et toujours à son rang dans l'ordre des dépôts, avant l'alumine et après l'oxyde de chrome. On trouvera même un moyen, dans ce chapitre, d'en empêcher le dépôt au pôle *positif*, par un agent qui en réduit le bioxyde, comme l'acide chlorhydrique ou sulfureux, ou, au pôle négatif, en maintenant dans la liqueur un sel d'un métal à affinité inférieure. Il n'y a pas d'exemple dans tous mes essais de sels de manganèse de toute nature que le métal se soit déposé, mais toujours un hydrate blanc, brunissant par le chlore dégagé au pôle positif, l'oxygène électrolytique ou celui de l'air. Il rentre donc dans la catégorie dont il est traité au paragraphe 300, et manifeste les propriétés, comme les actions secondaires, de la seconde catégorie : *Métaux qui donnent dans l'eau une base insoluble.* Le degré d'oxydation peut varier dans l'électrolyse du manganate ou du permanganate de potasse, mais la thèse reste toujours vraie. Il n'y a du reste qu'un équivalent, car, dans ces deux électrolyses, le dégagement d'hydrogène montre assez que la réduction n'est pas complète, et que le dépôt est inférieur forcément à l'équivalent indiqué par le calcul.

380. Force contre-électromotrice des sels de manganèse. — Les volts de décomposition, pour le chlorure anhydre, sont, d'après la thermochimie, 112^c,6, formule bivalente ($MnCl^2$), dont la moitié, 56^c,3, divisée par 23,04, donne 2^v,44.

Dans l'eau, nous avons 128^c,6, dont la moitié, 64^c,3, donnerait 2^v,79, si nous le comparions aux chlorures voisins ; mais, en cas d'électrolyse du sel pur, où le métal décompose l'eau uniquement, et où il ne s'agit plus de calculer son affinité, pour en décider l'ordre de dépôt par rapport à un sel de métal inférieur, nous ne perdons en réalité qu'un voltage correspondant à 39^c,4 pour la décomposition de l'acide chlorhydrique, et 11^c,8 pour sa séparation de l'oxyde de manganèse : total 51^c,2, qui, divisées par 23,04, donnent 2^v,22. Bien que l'action du chlore soit différente, et qu'il se porte sur le protoxyde plutôt pour l'oxyder et reformer de l'acide chlorhydrique, par la décomposition de l'eau dans ses éléments, en l'absence de vase poreux, nous ne compterons que 2 volts pratiquement, ce qui est conforme à l'essai direct.

Ici, les affinités de $\frac{MnCl^2}{2} = 56^c,3 +$ celles de la vapeur d'eau $= 29^c,15$, total 85^c,45, sont supérieures à celles de $\frac{MnO,(H^2O)^n}{2} = 47^c,75 + HCl$ gazeux $= 22^c$, total 69^c,75. J'ai donc pu le déshydrater, le fondre au rouge ; mais alors un phénomène de substitution s'est opéré entre l'oxygène de l'air et le chlore du sel, et tout s'est transformé en oxyde salin. Même, en creuset de platine fermé, le sel en fut maculé. Le sel double

se forme aisément à la même température, par addition de chlorure de potassium; mais, si on veut l'électrolyser, il faut opérer dans un gaz inerte. Ce défaut se reproduit plus ou moins avec tous les chlorures, et forme l'action de masse déjà signalée.

381. Résistance des sels de manganèse. — Bien que l'acide oxalique paraît indiqué pour faire disparaître le dépôt de bioxyde sur l'anode, l'insolubilité de l'oxalate de mangan' se formé en excluait l'emploi. C'est alors que j'essayai l'acide tartrique, qui enleva parfaitement le dépôt sur les deux pôles, et me permit, comme je l'ai expliqué (364), de mesurer la résistance intrinsèque du chlorure de manganèse, indépendamment des deux dépôts, positif et négatif, qui cette fois concourent tous deux à l'augmenter singulièrement.

J'ai donc opéré comme il a été établi à la résistance des sels d'aluminium (364) et de magnésium (348), et comme il sera plus amplement décrit au CH. DE L'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL, et j'ai trouvé en ohms-centimètre, pour une dissolution contenant l'équivalent électrochimique de chlorure de manganèse par litre de dissolution, à 15° C., 15°,79.

J'ai remplacé par 1/2 équivalent de chlorure de manganèse et 1/2 équivalent de chlorure de potassium, et j'ai obtenu 13°,42.

382. Fabrication du manganèse. — H. Sainte-Claire Deville le préparait en réduisant l'oxyde salin purifié, qu'il chauffait avec du charbon dans un creuset de chaux; d'autres faisaient agir le sodium sur le fluorure ou le chlorure de manganèse. H. Moissan l'a obtenu au four électrique, mais la facile volatilisation de ce métal oblige à modérer le courant, et, pour éviter la présence du carbone, il conseille, afin de l'avoir pur, un affinage en le refondant en présence d'un excès d'oxyde, au four à vent ordinaire.

On l'obtient facilement pur par les procédés Goldschmidt. J'ai pris un creuset en fer brasqué de magnésie, et qui avait été convenablement recuit. J'y ai versé un mélange de fine grenaille d'aluminium et d'oxyde de manganèse, en quantité équivalente, puis j'ai déterminé l'inflammation, au moyen d'un peu de poudre d'allumage (368). Il s'est produit des gerbes de feu partant de la masse en ignition, j'ai dû faire tomber, au moyen d'une tige en fer, un peu du mélange resté adhérent aux parois, pendant que le centre se creusait. Après refroidissement, j'ai renversé le creuset, et j'ai facilement détaché la masse qui venait d'être fondue; deux ou trois coups de burin ont séparé un beau culot de manganèse d'un bloc qui ressemblait à de l'améthyste, mais un peu fumée. L'oxyde employé était du bioxyde, mais réussit aussi bien avec un autre :

(*Formule électrochimique*) $MnO^2 + 2Al = 2AlO + Mn$.

Donc 18 de Al pour 43,5 de MnO^2 :

(*Formule atomique*) $3MnO^2 + 4Al = 2Al^2O^3 + 3Mn$.

La formule serait la même en équivalents chimiques.

383. Caractères du manganèse. — Le manganèse est un métal réfractaire, qui rappelle l'aspect de la fonte blanche, peu altérable à l'air sec, et qui le devient d'autant plus à l'air humide qu'il contient plus de carbone. Il est attaqué par l'eau bouillante et se dissout rapidement dans les acides, auxquels il communique la teinte rosée de ses sels de protoxyde.

La lime l'entame facilement, quand il est pur; mais, quand il est carburé, il produit un acier d'une grande dureté qui raye le verre.

384. Actions secondaires. — Dans l'électrolyse de tous les sels, j'ai eu la décomposition de l'eau, au pôle négatif, avec production d'un hydrate blanc de protoxyde de manganèse. Celui-ci s'altérant à l'air, pour se transformer en sesquioxyde, brunissait rapidement; on sait que la présence du chlore peut le pousser jusqu'au bioxyde. C'est ce que l'oxygène et le chlore font au pôle positif, où on le dose généralement à cet état. Cependant M. *Ribau* cite un auteur, sans le garantir, d'après lequel le sulfocyanure de manganèse donnerait le métal. J'ai donc préparé ce sel, et l'ai électrolysé pendant quarante-huit heures. Le pôle négatif a immédiatement dégagé de l'hydrogène et déposé un peu de métal, qui, redissous et précipité par l'ammoniaque en excès, m'a donné une dissolution rose, puis rouge brun, que le sulfure d'ammonium a précipitée en noir : c'était du cobalt, dont le sel contenait quelques traces.

Mais l'hydrogène, apparaissant dès le début, montrait que nous avions un métal qui décomposait l'eau pour se reconstituer à l'état d'oxyde. Une mousse brune indiquait de plus que cet oxyde avait les caractères de l'oxyde de manganèse, qui brunit à l'air ou par l'oxygène du bain. Au pôle positif, j'eus un dépôt noir, qui dégagea de l'acide carbonique abondamment en présence de l'acide oxalique; quant à l'acide sulfocyanhydrique, il s'était décomposé, il donnait un précipité blanc avec le chlorure de baryum : acide sulfurique, et bleu avec un mélange de chlorure ferreux et ferrique : cyanure, tandis qu'il eût été rouge avec le sulfocyanure.

Quelque chose d'assez curieux, c'est que l'électrolyse de l'azotate de manganèse, malgré l'insolubilité de la base, m'a donné avec le sulfate ferreux neutre, puis légèrement acide, le caractère tranché d'azotite formé.

Quant à la réduction de l'acide sulfureux, comme pour la plupart de

ces métaux, elle ne se fait pas, et ne reparaîtra que dans les derniers: elle reparaît toujours en rendant acide, mais alors ce n'est plus le métal, mais l'hydrogène qui le réduit, sans aucun dépôt, dans le cas présent, de bioxyde de manganèse à l'anode.

385. Usages du manganèse. — On prépare aujourd'hui des ferromanganèses pour l'affinage de la fonte et la fabrication de l'acier. Le manganèse donne de la qualité à l'acier, mais surtout il épure la fonte. Le procédé Thomas permet, au moyen de la chaux, d'enlever son phosphore à la fonte en fusion, avec une forte insufflation d'air. On obtient des scories de déphosphoration recherchées par l'agriculture comme engrais. Le procédé Bessemer, au moyen d'une forte insufflation d'air, permet aussi d'enlever le soufre, le phosphore, et une partie du silicium se brûle et forme un silicate de fer fusible. Ensuite, on ajoute du ferromanganèse.

Le ferromanganèse, qui se prépare dans les hauts fourneaux à cet effet, jouit de la propriété, en vertu de la plus grande affinité, d'enlever au fer ces métalloïdes avec lesquels il se combine, de s'oxyder plus vite et de les transformer plus rapidement en sels fusibles, comme MM. Troost et Hautefeuille l'ont établi. C'est donc un moyen d'épuration de la fonte, et de plus la présence du manganèse donne de la qualité aux aciers qui en résultent, fournit le carbone nécessaire à l'aciération et enlève le silicium en entier.

Observons que les procédés Goldschmidt permettent de le produire, ayant la teneur en fer et en manganèse que l'on désire, avec la plus grande facilité.

Le manganèse nous servira à fabriquer le permanganate de potasse.

OXYDES DE MANGANÈSE

386. Leur énumération. — Il y en a six :

1° Le protoxyde MnO, base des sels de manganèse, auquel se réduisent tous les autres au rouge, dans un courant d'hydrogène, et que l'on obtient en électrolyse aqueuse à l'état d'hydrate.

Formule électrochimique : $MnO,HO = 42,5$,

en partant des *équivalents*, et :

$$\frac{MnO,H^2O}{2} = 43,5,$$

en partant des *formules atomiques*.

Il est blanc, se colore en brun à l'air, et par l'oxygène ou le chlore des bains.

Le chlore peut même le pousser jusqu'au brun noirâtre ou au noir, quand il se dégage librement. C'est lui qui se forme toujours au pôle négatif dans l'électrolyse aqueuse des sels de manganèse.

2° Le sesquioxyde, Mn^2O^3, d'après la formule des sesquioxydes : oxydation à l'air du premier, mais souvent imparfaite, ou d'une calcination ménagée de l'azotate, et que nous obtiendrons hydraté, quant à nous, dans la réduction au pôle négatif du manganate ou du permanganate de potasse.

3° L'oxyde salin, combinaison du 2° et du 1° :

$$Mn^2O^3 + MnO = Mn^3O^4,$$

que l'on obtient dans la calcination de tous les autres à l'air, ou même du 4° en vase clos pour en retirer l'oxygène.

4° Le bioxyde ou peroxyde, MnO^2, qui forme un hydrate $MnO^2.HO$ en *formule électrochimique* = 52.5, ou 43.5 étant desséché, et, en *formule atomique*, réduite pour l'électrochimie, $\frac{MnO^2.H^2O}{2}$. Il se forme, au pôle positif, dans l'électrolyse de tous les sels de manganèse, mais se redissout en présence des acides chlorhydrique ou sulfureux libres.

5° L'acide manganique, MnO^3, qui n'existe qu'en combinaison avec les bases.

6° L'acide permanganique, Mn^2O^7, qui prend 1 équivalent de base, avec le double de manganèse, le double d'oxygène, sauf à découvrir un septième d'oxygène en sus, dans celui qu'une grande quantité d'eau tient en dissolution, ou par la réduction d'une partie en sesquioxyde de manganèse, quand on lui enlève la moitié de sa base par un acide.

Il passe alors du vert des manganates au violet des permanganates et si, à l'inverse, on chauffe le permanganate avec un alcali, il perd ce septième d'oxygène, et revient à 2 équivalents de manganate vert. De là, le nom de *caméléon minéral*.

387. Réactifs pour les reconnaître. — L'industrie apprécie les oxydes naturels dont elle se sert dans la préparation du chlore, selon la quantité d'oxygène en sus de l'unité qu'ils contiennent, et qui dégage une quantité de chlore correspondante, en les chauffant avec l'acide chlorhydrique.

De là le procédé d'analyse de Gay-Lussac, qui les chauffait avec cet acide, recueillait le chlore dégagé et le dosait.

Ici nous ne pouvons rien faire de pareil.

C'est qu'en effet, dans l'électrolyse aqueuse, nous aurions à tourner les difficultés suivantes qui sont considérables : 1° dessécher la lame de platine en sortant du bain, sans que le produit perde ou gagne de l'oxygène ; 2° comme nous avons des hydrates, chasser l'eau des hydrates sans changer le degré d'oxydation, ou se rendre compte de ce qu'il en reste ; 3° pour des essais rapides et fréquemment répétés, le courant, arrêté par des dépôts aux deux pôles, est excessivement faible, la quantité déposée est minime. Or, tenons compte de ce fait, c'est que le protoxyde de manganèse étant compté pour 35,5, le sesquioxyde pour la même quantité de manganèse doit l'être pour 39,5, l'oxyde salin pour 38,16, le bioxyde pour 43,5. Soit, comme quantité d'oxygène au-dessus de l'unité, 4 dans le premier, 2,66 dans le second, 8 dans le troisième. Si nous avons à opérer sur des milligrammes, nous pouvons juger, après des opérations excessivement délicates, de la précision qui nous resterait entre deux oxydes voisins, qui encore peuvent être mêlés. Je me suis appliqué à trouver une méthode, et voici celle à laquelle je me suis arrêté :

Le protoxyde est *soluble dans l'acide sulfurique étendu*, qu'il colore en rose très tendre. Il ne donne avec l'acide oxalique aucun dégagement d'acide carbonique, et avec l'acide chlorhydrique aucun dégagement de chlore.

Le sesquioxyde est *insoluble dans l'acide sulfurique étendu* ; mais, si on y dissout du protoxyde de manganèse (et il suffit pour cela d'y laisser pendant quelques instants un morceau de manganèse), il s'y dissout lentement et le colore en brun rougeâtre.

L'oxyde salin est une combinaison des deux et un produit de calcination uniquement ; l'acide sulfurique a la propriété d'y dissoudre le premier, et, après en avoir dissous, de dissoudre *le second en brun rougeâtre directement*.

Le bioxyde *est insoluble de toutes façons dans l'acide sulfurique étendu et froid, et reste au fond du vase, sous forme de dépôt noir insoluble*.

L'acide oxalique donne, avec les trois derniers, un dégagement d'acide carbonique, se colore en brun, se décolore lentement à froid, rapidement à chaud, et, mis sur le platine, y laisse un dépôt d'oxalate insoluble qu'il faut enlever, mais ne peut servir à les distinguer.

L'acide chlorhydrique forme avec eux un sesquichlorure appelé trichlorure aujourd'hui, d'un brun verdâtre, qui se décompose spontanément en dégageant du chlore, et ne les distingue pas davantage.

Une solution d'hydrate de baryte donne, avec les manganates alcalins, *un précipité vert*, et avec les permanganates solubles *un liquide rose*. Une dissolution d'azotate de plomb donne, avec le permanganate, *un précipité d'un jaune brun, et ne précipite pas l'acide permanganique isolé*.

L'acide sulfureux nettoie instantanément les lames de platine, où se sont faits des dépôts; l'acide chlorhydrique également.

388. Production de tous ces oxydes par l'électricité. — Le protoxyde se forme au pôle négatif, dans l'électrolyse de tous les sels de manganèse. Pour le recueillir, il faut: 1° opérer avec un sel double, pour qu'il n'intercepte pas le courant, et se détache de la cathode; 2° mettre un vase poreux pour éviter l'action de l'oxygène ou du chlore des bains; 3° opérer dans une atmosphère de gaz inerte, et, comme l'hydrogène s'y dégage, couvrir le pôle négatif; 4° rendre conducteur au pôle positif; 5° filtrer ou décanter et laver, en évitant l'accès de l'air. Pour toutes ces raisons, nous n'en conseillons pas l'emploi pour faire les sels de manganèse. Il vaut mieux pour cela employer le carbonate.

Le sesquioxyde est le résidu de la fabrication du permanganate, ou de l'oxydation à l'air du premier.

L'oxyde salin se produit dans la calcination des autres, protoxyde, sesquioxyde ou bioxyde; cette calcination peut se faire aujourd'hui dans les petits fours, dont nous avons parlé (304), et qui remplacent le bec de Bunsen et le four Perrot.

Le bioxyde se dépose au pôle positif dans l'électrolyse des sels. Les acides organiques se brûlent mal (207), et n'en empêchent pas le dépôt. L'acide tartrique le détache simplement, mais s'y brûle incomplètement; l'acide oxalique y dépose un oxalate insoluble et aggrave le problème sans le résoudre. L'acide sulfureux l'empêche; de même, en dissolvant le chlorure de plomb et le chlorure de manganèse dans une eau contenant moitié acide chlorhydrique, on a tout le plomb au pôle négatif, sans trace d'oxyde de manganèse et sans aucun dépôt au pôle positif, séparation réputée impossible dans certains livres jusqu'ici.

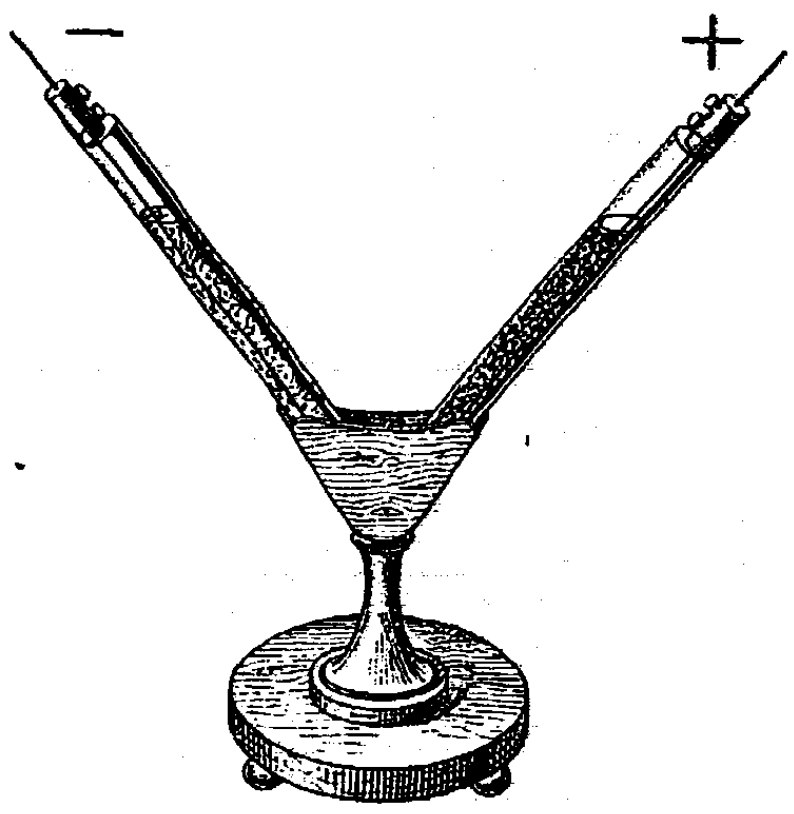


FIGURE 30.

L'électrolyse à froid de l'hydrate ou du carbonate de potasse, avec anode de manganèse, m'a donné du manganate vert, plus ou moins

mêlé de permanganate, et la couleur pensée, qui indique la combinaison des deux sels, qu'on peut reconnaître au moyen de l'hydrate de baryte. Mais leur décomposition simultanée à l'autre pôle a détruit le travail trop vite pour arriver au succès d'une préparation de permanganate par cette voie. Du manganate traité dans un tube en V (*fig.* 30) a, il est vrai, oxydé l'acide manganique et produit de l'acide permanganique libre, reconnaissable à l'azotate de plomb; mais il s'est dégagé de l'oxygène et de l'hydrogène, preuve d'une action incomplète de part et d'autre, et le résultat de cet essai a surtout été la production de sesquioxyde de manganèse aux deux pôles.

J'ai mieux réussi dans l'hydrate de potasse en fusion, qui m'a donné au creuset d'argent, avec une anode en manganèse, du manganate de potasse, mêlé d'oxyde rouge de manganèse.

On dissout dans l'eau bouillante, puis, après refroidissement, on fait passer un courant d'acide carbonique, que nous obtenons mêlé d'oxygène (207)[1]. Il se forme du permanganate et du sesquioxyde de manganèse. On filtre sur de l'amiante, et on fait cristalliser. La *Société des produits chimiques de Berlin* met, pour l'oxyder, le manganate dans le compartiment des anodes ; je l'ai réussi, mais il faut lui rendre la potasse qui s'en échappe et l'opération reste bien délicate.

L'électrolyse du permanganate, exempt de manganate, peut donner de l'acide permanganique. Nous ne le conseillons pas ; c'est un résultat encore trop aléatoire pour la pratique.

389. Actions secondaires. — L'action du chlore est remarquable sur ces oxydes. Non seulement l'acide chlorhydrique les dissout tous, pour former des chlorures qui perdent facilement leur chlore, au-dessus de celui qui reste dans le protochlorure, fait dont on a profité pour la fabrication du chlore ; mais, de plus, les sels formés par les acides oxygénés du chlore se décomposent spontanément pour porter ces oxydes à l'état de peroxydes MnO^2. Il n'y a donc ni hypochlorite ni chlorate, mais seulement une peroxydation dans les bains.

Quant à la production de permanganate sur une anode de platine, j'ai fait les essais les plus variés, j'en ai eu si rarement et si peu, dans l'électrolyse des sels, que je considère ce fait comme tout à fait négligeable en pratique.

Nous ne reparlerons pas, du reste, des considérations faites dans les chapitres précédents sur les actions secondaires si peu nombreuses des

1. Le bicarbonate de potasse étant soluble à 21 0/0, celui de soude à 10, et celui d'ammoniaque à 12, on doit préférer le premier, pour éviter que le sel trop peu conducteur ne soit chassé du vase poreux au pôle positif. On retrouve, dans cette préparation, la potasse nécessaire pour une seconde opération, mais l'oxygène fourni n'oxyde pas le sesquioxyde, qui en forme toujours le résidu.

bases insolubles. La seule chose que nous ayons à signaler est l'instabilité d'un grand nombre de ses sels, l'altérabilité du protoxyde par l'oxygène ou le chlore, et la réduction de l'acide permanganique par les composés organiques ou les corps réducteurs de la chimie minérale. L'acide carbonique de l'air ne paraît pas exercer d'action sur le protoxyde dans les bains galvaniques. Celle de l'oxygène est trop prompte pour cela du reste.

Comme l'aluminium, le manganèse provoque le dépôt de silicium dans les bains qui en contiennent.

390. Caractères et dosage. — Les oxydes du manganèse, chauffés avec l'acide chlorhydrique, donnent une quantité de chlore correspondante à l'oxygène qui est unie au métal et dépasse l'unité. On dose le chlore.

Les sels de manganèse sont légèrement rosés et donnent avec le sulfure d'ammonium un précipité couleur chair caractéristique, soluble dans les acides ; avec la potasse ou la soude, un précipité blanc, brunissant à l'air. Une petite quantité chauffée avec un alcali fixe donne un sel vert qu'un acide fait passer au violet.

L'acide sulfureux décolore et dissout tous les oxydes ; l'acide oxalique les ramène au protoxyde, en dégageant de l'acide carbonique.

Le sulfure d'ammonium ou mieux de sodium le distingue des alcalino-terreux qui précèdent ; la soude redissout l'alumine ; pour les métaux qui suivent, la séparation en est laborieuse. Ordinairement on le dose en le précipitant par le carbonate de soude, après avoir chassé les sels ammoniacaux, on lave, on calcine et on pèse à l'état d'oxyde salin.

En électrochimie, on peut séparer le manganèse à l'état de bioxyde au pôle positif, quand les métaux qui déposent des peroxydes ont disparu : plomb, argent, bismuth, etc. On le peut à l'état de protoxyde au pôle négatif : il se dépose à son rang, mais alors avec vase poreux, pour l'y maintenir.

Au chalumeau, il donne une perle violette.

391. État naturel. — Georges Ville a prouvé qu'il était l'un des 14 éléments nécessaires aux plantes. Ce métal est donc assez répandu.

Le sesquioxyde porte le nom de *braunite*, quand il est anhydre ; de *manganite*, quand il est hydraté. Il est d'un brun noirâtre. L'*hausmannite* est de l'oxyde salin. La *pyrolusite* est du bioxyde pur ; et, bien que le bioxyde soit assez répandu, il contient généralement du spath fluor, des hydrates de sesquioxyde de manganèse et de fer, du carbonate de chaux, de la baryte. Le bioxyde est noir.

392. Emplois. — Le bioxyde sert à la préparation du chlore et des chlorures décolorants. Il sert de savon aux verriers, et décolore le verre coloré par l'oxyde de fer ; en excès, il donne le verre violet.

Aggloméré avec de la gomme laque et fortement comprimé, il forme le dépolarisant des piles Leclanché. D'après *Hospitalier*, cette pile fournit un voltage de 1v,4 à 1v,5 ; elle donne peu d'ampères et se polarise vite, mais elle dure des années pour sonneries et services intermittents.

Dans mes essais d'accumulateurs, j'ai voulu me rendre compte si le bioxyde de manganèse pouvait servir comme dépolarisant dans une pile réversible, qui renverrait le courant. J'ai employé un vase à électrolyse (*fig.* 18), qui nous a servi à retirer l'acide azotique du nitrate de soude.

J'ai d'abord, pour en comparer la force, remplacé la lame de platine *en forme de S du pôle positif par une de plomb, et la couronne de fils* d'argent du pôle négatif par une lame de zinc, entourant le vase poreux. Comme liquide, j'ai employé une dissolution de sulfate de zinc et de soude. Chargé par des piles, il m'a renvoyé une force assez sérieuse sur une bobine de Ruhmkorff.

J'ai alors remplacé la lame de plomb par celle de platine, entourée de morceaux de bioxyde de manganèse. Je n'ai pu, à la décharge, qu'actionner et mettre en mouvement la bobine avec peine. J'ai eu recours alors à un charbon de cornues, dans les pores duquel j'espérais loger du bioxyde de manganèse, comme je l'ai fait pour le bioxyde de plomb. Chargé d'un demi-ampère pendant une heure, à la décharge, il n'a pu décomposer ni les sels de protoxyde de fer, ceux de nickel ou de cobalt, pas même ceux de peroxyde de fer, mais seulement ceux d'étain. Ses volts étaient compris entre 1v,76 et 1v,89, mais il n'a pu mettre la bobine en mouvement. D'ailleurs le bioxyde, au lieu de se loger dans sa prison, avait voyagé.

Conclusion. — Il ne suffit pas de reproduire le bioxyde de manganèse, *il faut l'agglomérer sous pression, ce qui est irréalisable, et on n'aurait* encore qu'un accumulateur faible et intermittent.

SELS DE MANGANÈSE

393. État naturel. — Les seuls minerais exploités sont les oxydes, dont nous avons parlé. Le carbonate ne se trouve dans la nature que mêlé à ceux de chaux, de fer et de magnésie. Le sulfure est rare : on en trouve un peu à Cornouailles. A Romanèche près Mâcon, en Prusse, en Bohême et en Silésie, on rencontre une combinaison de baryte et de peroxyde de manganèse, que la calcination change en oxyde rouge salin, et la baryte devient soluble dans les acides. Le manganèse est souvent

mêlé aux minerais de fer, surtout au *fer spathique* et disparaît dans les laitiers des hauts fourneaux, à l'état de silicate de manganèse très fusible, et qui entraîne le silicium.

394. Production et électrolyse de ces sels. — Si je voulais faire de la fantaisie électrochimique, je vous dirais : le manganèse est soluble dans tous les acides. Pratiquement, dans la production du chlore, on attaque ses oxydes par l'acide chlorhydrique : on obtient le chlorure, qu'on peut débarrasser de ses métaux inférieurs par un courant ménagé, et supérieurs par l'acide sulfurique pour la baryte et la plus grande partie de la chaux. Comme l'acide chlorhydrique du commerce en contient, il y a plutôt lieu de rajouter du chlorure de calcium en quantité voulue. Le liquide décanté est traité par le carbonate de soude, qui donne le carbonate de manganèse presque pur, soluble dans les acides.

Les sels insolubles se font par double décomposition.

L'électrolyse à chaud peut se faire pour le chlorure et ses similaires, en sel double, en opérant dans un gaz inerte. Vers 1893, un brevet a été pris en ce sens.

Les autres se décomposent, comme l'azotate, le chlorate, le sulfate, etc., ou sont réfractaires, et leur électrolyse en fusion ignée ne nous apprendrait rien d'intéressant.

L'électrolyse à froid se produirait dans les conditions que nous avons déjà vues au cours de ce chapitre.

395. Emplois. — Le chlorure est employé dans la teinture pour les couleurs brunes dites *solitaires*. L'hyposulfate (réaction de l'acide sulfureux sur le bioxyde), pour la fabrication des autres hyposulfates. Le silicate est la matière colorante des verres violets. Le permanganate de potasse, par la facilité avec laquelle il cède son oxygène, est un antiseptique recherché. Il sert au nettoyage des éponges, qu'on blanchit ensuite à l'acide sulfureux ; mais l'action de la potasse libre qu'il abandonne, et celle de l'acide qui se transforme en acide sulfurique, s'il est lavé insuffisamment, abrège considérablement leur durée.

LE MANGANÈSE AU FOUR ÉLECTRIQUE

396. — Nous avons relaté déjà la production du manganèse au four électrique par H. Moissan (382) ; mais, à cause de la volatilisation facile du manganèse, il fallait opérer sur une petite quantité et un temps relativement court, ou dans le tube de charbon. En présence d'un excès de charbon, le manganèse se sature de carbone, et peut en contenir de

6,35 à 14,59 0/0. Si l'oxyde est en excès, la proportion de carbone dans cette fonte de manganèse peut baisser jusqu'à 4 ou 5 0/0. En la refondant dans un creuset brasqué d'oxyde, on arrive même à l'en débarrasser.

MM. Troost et Hautefeuille ont préparé au four à vent un carbure Mn^3C. On peut le reproduire au four électrique. On opère, avec l'oxyde salin de manganèse : 200, charbon de sucre : 50, dans un tube de charbon fermé pour retenir les vapeurs. Le manganèse, qui peut se conserver dans des vases ouverts, devient très altérable quand il est carburé, et d'autant plus qu'il l'est davantage.

Les procédés Goldschmidt permettent de l'avoir pur instantanément, mais en métallurgie, si on voulait préparer au four électrique des ferromanganèses, l'addition de charbon peut être utile comme désoxydant ou carburant.

Le carbure, préparé comme nous venons de l'indiquer plus haut : CMn^3, donne dans l'eau une égale quantité d'hydrogène et de méthane. Il contient 6,78 de carbone pour 100.

CHROME :

$$\frac{Cr^2}{6} = 17,3666\ldots \textit{ dans les sels de sesquioxyde.}$$

1 ampère-heure = 0gr,6917.

397. Rang occupé par le chrome en électrochimie. — Dans l'électrolyse des chlorures, l'oxyde de chrome s'est déposé avant celui de manganèse, en ne dépassant pas 0gr,6 par décimètre carré [1], et le chrome s'oxyde toujours dans l'eau, en dégageant de l'hydrogène. Il rentre donc dans la seconde catégorie, dont les propriétés ont été décrites au paragraphe 300, et se trouve après le manganèse. Mais est-il bien avant le fer, le nickel et le cobalt ?

Cette expérience est délicate. Non seulement il faut toujours l'emploi d'un vase poreux dans cette catégorie, et des liquides bien neutres, mais les sels de peroxyde de fer reportent le fer, par la baisse d'affinité, entre le zinc et le cobalt, tandis que ceux de protoxyde de fer le placent entre le nickel et le chrome. Nous verrons au CH. DU FER comment on peut préparer par électrolyse un chlorure ferreux tout à fait exempt de chlorure ferrique. De plus, l'affinité du chlore pour le chrome ou pour le fer.

1. La présence du manganèse a été reconnue au moyen de deux méthodes excellentes : d'une part, l'ébullition avec l'acide azotique et le bioxyde de plomb donne du violet ; d'autre part, la potasse et l'azotate de potasse au rouge donnent du vert devenant violet par les acides. Le manganèse paraît dans le dépôt des deux sels à 1 ampère par décimètre carré.

dans le chlorure ferreux, est si peu différente qu'on ne peut avec le courant le plus faible parvenir à les séparer. Enfin un courant trop fort donne du chrome, qui s'oxyde en même temps que ces métaux se déposent, et précipite des oxydes, vert de nickel et rouge de cobalt, qui ôtent tout caractère scientifique à l'expérience en cours.

J'essaye les chlorures de cobalt et de chrome ; le dépôt redissous donne avec l'acide chlorhydrique un liquide rose, avec l'ammoniaque en excès un liquide brun rougeâtre, avec le sulfure d'ammonium un précipité noir : *cobalt*.

En chauffant, le liquide devient bleu. L'azotate de potasse en fusion ignée n'y forme pas la plus petite trace de chromate, ni les acides de bichromate rouge, caractéristique du chrome.

J'essaye les chlorures de nickel et de chrome ; le dépôt redissous donne un liquide vert, l'ammoniaque en excès donne un liquide bleu, le sulfure d'ammonium un précipité noir : *nickel*.

L'azotate de potasse ne donne pas de chromate jaune ; repris par les acides, pas de bichromate rouge.

J'ajoute aux chlorures de nickel, de cobalt et de chrome, du chlorure ferreux, fabriqué par l'électrolyse dans une atmosphère d'hydrogène, rendu neutre par le carbonate de soude versé au compte-gouttes, et produisant la neutralisation dans une atmosphère d'acide carbonique. Le courant est de 0ᵃ,1 par décimètre carré. Le liquide, après redissolution du précipité, est rose, l'ammoniaque en excès y forme un liquide brun rougeâtre, qui devient bleu en chauffant : *cobalt*. L'azotate de potasse n'y forme pas de chromate.

Je reprends par le chlorure de chrome et le chlorure ferreux seuls. Le dépôt de métal mêlé d'oxyde, redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, donne avec l'ammoniaque un précipité jaune ; j'ajoute du tanin, précipité d'encre : *fer*. L'azotate de potasse, chauffé au rouge avec une partie de la dissolution desséchée, forme toujours dans les courants les plus réduits j'ai employé jusqu'au rhéostat d'eau sur le parcours un peu de chromate, rendu plus sensible au moyen de l'acétate de plomb, après l'avoir redissous : il se forme toujours un précipité de chromate de plomb. Donc la séparation, dans ce cas, du chrome et du fer est impossible. Mais, si l'on opère au moyen du chlorure ferrique, elle est complète ; il se dépose du fer et du sesquioxyde de fer, sans trace aucune de chrome à 0ᵃ,5 par décimètre carré. Je l'ai même réussi, à un courant plus élevé, en cherchant à en faire l'analyse, mais ici il ne s'agit que de connaître le rang de dépôt des métaux, pour en avoir la classification.

Conclusion. — Le cobalt et le nickel se déposent avant le chrome. Quant au fer, à l'état de chlorure ferreux, il est impossible de les séparer, mais le fer se dépose avant le chrome, à l'état de chlorure ferrique.

398. Équivalent électrochimique du chrome. — L'aluminium a ouvert la série des sesquioxydes. Aussi, au paragraphe **362**, avons-nous examiné, au point de vue électrochimique, ce qu'ils deviennent dans les bains galvaniques. Nous avons reconnu que, bien qu'on leur attribue 1 équivalent et demi d'oxygène, 1 équivalent et demi d'acide, et que, pour cela, on ait porté celui de l'aluminium de 9 à 13,5, cependant ils se comportent comme si, l'équivalent étant les deux tiers de celui adopté = 9 pour l'aluminium, ils s'unissaient à 8 d'oxygène qu'ils dégagent au pôle positif, et 40 d'acide sulfurique SO^3 qui s'y rend, ou à 35,5 de chlore, etc.

Pour formuler ensuite leurs composés, on a multiplié le tout par 2 : $Al^2O^3,3SO^3$, pour éviter des moitiés d'atomes ; la formule est devenue ainsi trivalente ; mais, tandis qu'on cherchait à éviter des moitiés d'atomes, l'électrolyse en donnait les deux tiers : $\frac{Al^2}{3}$, comme équivalent électrochimique. Dans l'établissement, qui vint postérieurement, des formules atomiques, on doublait presque tous les chiffres des métaux : l'aluminium était porté à 27, et l'électrolyse n'en donnait plus que les deux sixièmes : $\frac{Al^2}{6}$. La formule $Al^2O^3.3SO^3$ devenait hexavalente.

Tout se passe donc comme si, au lieu de s'unir à 1 fois $\frac{1}{2}$ autant d'oxygène et d'acide, le métal n'entrait en combinaison que pour les $\frac{2}{3}$. A la rigueur, nous pouvions, pour l'aluminium, où nous ne connaissons qu'un oxyde (bien qu'un auteur, récemment, ait parlé de la découverte d'un protoxyde AlO, Al = 13,5 et O = 8 en *équivalents anciens*, ou Al = 27, O = 16 en *poids atomiques*), défendre jusqu'à un certain point la formule :

$$AlO,SO^3, \quad \text{où} \quad Al = 9, \quad O = 8, \quad SO^3 = 40,$$

mais nous ne le pourrions plus pour le chrome, qui a des sels chromeux, comme le chlorure, découvert par Péligot, comme le sulfate, préparé par H. Moissan ; quant au fer, les sels ferreux et les sels ferriques sont si connus que nous devrions abandonner la velléité, si nous l'avions, d'attaquer la thèse des sesquioxydes.

Ce que nous disons uniquement, c'est que tout se passe comme s'il n'entrait en combinaison que les $\frac{2}{3}$ de (Al = 13,5), les $\frac{2}{3}$ de (Cr = 26,05), les $\frac{2}{3}$ de (Fe = 28), ou, depuis qu'ils sont devenus bivalents, les $\frac{2}{6}$ de chacun de ces métaux. Je dis $\frac{2}{6}$ et non $\frac{1}{3}$, parce qu'ils sont unis à $\frac{O^3}{6}$, à $\frac{SO^3}{6}$,

à $\frac{Cl^6}{6}$, pour ramener au commun dénominateur les corps qui entrent en combinaison avec eux.

En un mot, l'oxygène, l'acide sulfurique, le chlore, le soufre, qui se portent au pôle positif, s'y rendent toujours selon leurs équivalents, et le métal qui se rend au pôle négatif, selon la proportion où il leur est uni, soit les $\frac{2}{3}$ dans les sesquioxydes, la moitié dans les bioxydes, le double dans les sous-oxydes.

C'est là la règle des équivalents électrochimiques. Donc les $\frac{2}{3}$ de 26.05, ou, le poids atomique ayant été porté de l'équivalent ancien 26,05 au poids atomique 52.1, devenu ainsi en électrochimie bivalent, les $\frac{2}{6}$ de 52.1 dans les sels de chrome ordinaires.

Conclusion. — 1° *Sels chromeux.* — Péligot, en faisant passer de l'hydrogène au rouge sur le chlorure chromique (anciennement sesquichlorure de chrome), obtint le chlorure chromeux. H. Moissan, en attaquant le chrome par l'acide sulfurique concentré et chaud, à l'abri du contact de l'air, obtint le sulfate chromeux.

Le chlorure chromeux s'oxyde à l'air et devient oxychlorure ; le sulfate chromeux, sous-sulfate d'oxyde chromique.

Ce ne sont pas des produits d'électrolyse. D'après les règles que nous venons de poser, Cr uni à 8 d'oxygène dans le sel chromeux, 40 d'acide sulfurique anhydre ou 35.5 de chlore, se séparera pour 26,05 en *ancien équivalent* ou $\frac{52.1}{2}$ en *poids atomique*, qui, étant devenu bivalent, doit être divisé par 2 ; mais il décomposera l'eau et reformera le sesquioxyde. C'est bien le métal lui-même qui se forme dans tous les cas, car il donne un produit vert de Cr^2O^3, tandis que CrO décompose l'eau et donne un produit brun Cr^3O^4, tel qu'il est formé dans ce genre de sels par la potasse.

A la vérité, Bunsen a déclaré avoir préparé du chrome métallique au moyen du chlorure chromeux. J'ai refait l'expérience, comme il l'indiquait, au moyen d'un creuset de charbon placé dans un creuset de porcelaine, chauffé au bain-marie et rempli d'acide chlorhydrique, contenant un petit vase poreux, où l'on met la dissolution bleue de protochlorure. Soit qu'elle n'ait pas été assez concentrée ou que la densité de courant n'ait pas été convenablement réglée selon la surface de dépôt, je n'ai eu que de l'hydrogène et du sesquioxyde de chrome vert, et je considère comme très rare et aléatoire l'obtention du chrome métallique dans l'eau.

Dans ce cas, nous aurions comme équivalent l'*ancien équivalent* = 26,05,

puisqu'il s'unit à Cl monovalent, et dans les *formules atomiques* $\frac{52,1}{2}$, puisqu'il s'unit à 2Cl.

2° *Sels chromiques.* — Ce sont les sels ordinaires de sesquioxyde, comme $Cr^2O^3,3SO^3$. Dans *les anciens équivalents*, O^3 et $3SO^3$ étant trivalents, nous n'en aurons que le tiers, et conséquemment le tiers de Cr^2 qui leur est uni ou $\frac{Cr^2}{3} = 17,3666...$ Dans les *formules atomiques*, où O^3 et $3SO^3$ sont bivalents, et de plus multipliés par 3, nous n'en aurons plus que le sixième, ou $\frac{Cr^2}{6}$ (et Cr ayant été porté de 26,05 à 52,1) = 17,3666..., comme nous l'avons mis en tête de ce chapitre. Il en sera de même du chlorure chromique, autrefois Cr^2Cl^3, aujourd'hui Cr^2Cl^6, mais l'oxyde de chrome formé par le courant se combinera avec le chlorure restant pour donner un oxychlorure soluble ou insoluble, selon la proportion d'oxyde et de chlorure en présence, et toujours insoluble en cherchant à épuiser de chrome le liquide électrolytique.

3° *Acide chromique.* — Quand nous chercherons par électrolyse à produire du chromate ou du bichromate de potasse, c'est-à-dire à combiner Cr à O^3 en présence de la potasse, il nous faudra 3 équivalents d'électricité ou 26,7522 ampères-heure × 3 pour produire 8 (*équivalent électrochimique de l'oxygène*) × 3, en n'en engageant qu'un seul de chrome = 26,05, ou, par équivalent d'électricité = 8 d'oxygène, $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'hydrate de potasse = $\frac{56}{3}$, et $\frac{26,05}{3}$ = 8,683 de chrome. Nous aurons ainsi le chromate, et, en diminuant la potasse de moitié : le bichromate. C'est presque le seul cas où nous aurons besoin de l'équivalent ordinaire.

399. Force contre-électromotrice des sels de chrome. — Le paragraphe précédent était nécessaire pour bien comprendre celui-ci et le suivant. C'est ainsi qu'au chapitre de l'aluminium les chiffres donnés par la thermochimie, pour être comparables à ceux du potassium monovalent, par exemple, ont dû être divisés par 6, $\frac{54}{6}$ étant l'équivalent électrochimique de l'aluminium. Ceux du manganèse bivalent ont dû être divisés par 2, soit :

$$\frac{128^c,6}{2} = 64^c,3.$$

Ceux du protochlorure de fer bivalent doivent l'être par 2, soit :

$$\frac{100^c,1}{2} = 50^c,05.$$

Nous savons donc que les calories de $\frac{Cr^2Cl^6}{6}$ sont comprises entre $64^c,3$ et $50^c,05$, ou, ce qui revient au même, qu'il oppose au passage du courant un voltage compris entre $2^v,79$ et $2^v,172$, mais très voisin du second.

Puis, après cela, la thermochimie nous sera de peu d'utilité. Elle ne nous donne pas clairement la séparation totale du chrome et du chlore, et l'union de l'oxyde de chrome $\frac{1}{6}$ Cr^2O^3 à l'acide chlorhydrique $= 6^c,9$ serait inférieure en affinité à celle de l'oxyde ferreux $\frac{1}{2}$ $FeO = 10^c,7$ combiné à cet acide. Pourtant l'union du chlore au chlorure chromeux $= \frac{131^c,8}{2} = 60^c,9$, ou de l'oxygène avec le même $\frac{100^c,4}{2} = 50^c,2$, se tient assez bien dans ces limites. Le courant d'une de mes piles au bichromate $= 2^v,2$ passe, et donne un courant extra-faible.

De plus un phénomène nouveau s'est manifesté, qui montre que nous sommes très près du voltage donné par le chlorure ferreux : c'est que le chrome a une tendance à agir sur l'eau avant le fer et à en précipiter l'oxyde. Nous sommes donc bien près de la vérité en adoptant $2^v,2$. Encore peuvent-ils être diminués par l'action ultérieure sur l'eau.

400. Résistance des sels de chrome. — La rapide volatilisation du chlorure chromique, même au sein du chlorure de potassium fondu, et sa non moins rapide altération à l'air ne permettent guère de la mesurer à chaud, si ce n'est dans des cas exceptionnels où le chlorure double serait fabriqué par des voies détournées, et chauffé dans un gaz inerte.

A froid, du chlorure chromique anhydre dosé et sec a été mis en présence d'une petite quantité de chlorure chromeux, qui a la singulière propriété de rendre soluble 10.000 parties du premier, que l'eau ne dissoudrait pas quand il est anhydre. Il se produit une vive effervescence, et tout est dissous presque instantanément. Le beau chlorure chromique, couleur fleur de pêcher, devient vert et soluble par cet artifice. Mais le second aussi est dosé ; je rajoute au compte-gouttes deux gouttes d'acide chlorhydrique, nécessaires pour saturer un sesquivalent, car il s'oxyde rapidement à l'air, puis j'opère avec $1^{gr},5$ d'acide tartrique comme précédemment, et je trouve, pour la résistance de $\frac{Cr^2Cl^6}{6} = 52^{gr},866$ dissous par litre à 15° C., en ohms-centimètre :

$$R = 11^o,52.$$

Celui de manganèse m'a donné $15^o,79$, celui de fer (ferreux) $16^o,58$. Je constate encore que ce chiffre, pour la formule $Cr^{2\,3}Cl$ est d'accord

avec les précédents, et ne s'en écarte pas sensiblement, bien que comparé à MnCl et FeCl, ces deux formules étant prises en monovalents.

En opérant sur moitié, et moitié de l'équivalent électrochimique du chlorure de potassium = 37gr,25 par litre de ce dernier, j'obtiens 12gr,38. L'importance d'opérer en sel double n'est donc pas considérable.

401. Fabrication du chrome. — Il est évident que les anciens chimistes, qui réduisaient le sesquioxyde par le charbon, et n'obtenaient à la plus haute température d'un fourneau à vent, comme H. Sainte-Claire Deville, qu'une masse poreuse métallique, ou le sesquichlorure aujourd'hui chlorure chromique, par le potassium, comme Wöhler, et n'obtenaient qu'une poudre grise, n'ont pas connu le chrome fondu et ses remarquables propriétés. Là encore, il appartenait à l'électricité de nous les faire connaître.

H. Moissan, en chauffant le sesquioxyde de chrome additionné de charbon, dans son four à tube, a produit de la fonte de chrome, dans laquelle on distinguait deux carbures définis, C^2Cr^3 et CCr^4, en restituant à Cr sa valeur ordinaire. Chauffé, dans le four à creuset, avec de l'oxyde, il perdait son carbone, mais gardait de l'oxygène. C'était, en style métallurgique, un métal brûlé. En utilisant l'affinité de la chaux pour enlever le carbone, on obtient un meilleur résultat ; mais, si l'on veut pousser jusqu'à la décarburation absolue, le chrome pur forme avec la chaux un oxyde de chrome et de calcium très bien cristallisé. En plaçant la fonte de chrome dans un creuset en chaux vive brasqué de cet oxyde double, et l'y refondant, il a obtenu le chrome pur. Tandis que ces deux carbures rayaient le verre et même le quartz, il avait dès lors un métal mou, qui pouvait se limer et se polir avec facilité.

Il a pu réduire de même le chromite de fer, $FeO.Cr^2O^3$, qui forme le minerai de chrome le plus répandu, le priver de la majeure partie du carbure produit dans la masse, au moyen de la chaux fondue, et le rendre propre à la fabrication des aciers chromés pour les besoins industriels. C'est le ferrochrome, déjà préparé dans les hauts fourneaux à cet effet.

Les procédés Goldschmidt, autrement dits l'*aluminothermie*, permettent également de l'obtenir. La grenaille fine d'aluminium, mêlée d'oxyde de chrome en quantité équivalente, le réduit et donne le métal fondu. Toutefois le chrome est un métal très réfractaire, qu'il est même difficile de fondre en entier au chalumeau oxhydrique, et j'ai dû chauffer, préalablement, n'ayant employé qu'un petit creuset brasqué de magnésie et encore humide, mais ordinairement c'est inutile, m'a-t-on dit, muni de ce mélange, pour obtenir aisément la réaction au moyen de la poudre d'allumage. L'alumine qui en provient a une teinte de rubis un peu noirci.

Mais, si on ne veut préparer qu'un ferrochrome, au moyen de l'oxyde de fer qu'on obtient très pur dans la fabrication du bichromate de potasse et de l'oxyde de chrome, dont nous allons voir la production électrolytique, on peut alors le produire pur et en régler la composition comme on le désire, avec la plus grande facilité. En ajoutant du charbon au mélange, on fait l'acier chromé, au titre que l'on désire.

402. Caractères du chrome. — Le chrome est un métal très réfractaire, qu'on peut considérer comme inattaquable à l'air, et difficilement soluble dans les acides étendus[1]. Il forme avec le fer des aciers très durs, résistant aux boulets, et permet de fabriquer des outils, qui entament très facilement l'acier recuit, lorsqu'il est allié au carbone et lui-même aciéré par conséquent.

C'est un métal blanc, très peu grisâtre, qui conserve facilement son lustre à la température ordinaire, quand il est poli, et peut servir dans tous les cas où l'on a besoin d'un métal réfractaire, comme pour tenir les filaments de charbon dans les becs à incandescence.

Mis comme anode dans les acides étendus, il donne de l'acide chromique, mêlé d'une petite quantité de sesquioxyde de chrome. En reprenant le liquide par l'acétate acide de plomb, j'obtiens un abondant précipité de chromate de plomb, surnagé d'un liquide verdâtre, où l'ammoniaque précipite un peu de sesquioxyde de chrome. L'acide chromique se produit même dans l'électrolyse des sels de chrome, sur une anode insoluble.

Il en est de même dans la potasse étendue, où l'on obtient du chromate, puis du bichromate, tenant en dissolution du chromate de sesquioxyde de chrome. Un vase poreux permet d'isoler l'acide chromique, mais non d'oxyder le sesquioxyde, en entier et pratiquement, pour le transformer en acide chromique.

Je réussis mieux lorsque je le remplaçai par du fer chromé à 80 0/0. Il se fit du chromate, puis du bichromate de potasse, et tout le fer passa à l'état de sesquioxyde hydraté très pur et insoluble dans le bichromate. Ce procédé m'a donné d'excellents résultats. Je repris par du fer chromé à 65 0/0; le résultat fut identique.

Dans l'azotate de potasse, en fusion ignée, une anode de chrome forme du chromate, puis du bichromate. Dans l'hydrate de potasse, en fusion ignée, on obtient de l'oxyde anhydre.

403. Actions secondaires du chrome. — Dans l'électrolyse de l'azotate de chrome, il se forme au pôle négatif de l'oxyde de chrome.

1. L'acide chlorhydrique concentré et chaud l'attaque bien à 100°, l'acide azotique ne l'attaque pas, l'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas même à 100°; concentré, vers 250°, il l'attaque subitement, et le liquide qui se produit, versé dans l'acide étendu et chaud, lui communique instantanément la possibilité de l'attaquer très énergiquement.

mais le sulfate ferreux pas plus que l'acide sulfurique n'y décèlent la moindre trace d'azotite formé. Il n'en sera plus de même pour les métaux de la troisième catégorie, où le zinc nous donnera un peu d'azotite et le nickel de l'ammoniaque, et je me demande, au lieu des chlorures qui travaillent si bien, comment on a pu, dans les analyses, leur préférer des azotates, qui donnent lieu à tant de réactions inattendues, et séparent moins bien les métaux : nous le verrons à la quatrième catégorie. De plus, le chlore est volatil, et, dans une petite quantité d'eau, on peut toujours s'en défaire.

Nous ne repasserons pas ici toutes les actions secondaires décrites au CH. DU POTASSIUM ET DU SODIUM, et qui se sont trouvées annulées dans cette catégorie par l'insolubilité de la base. Ces réactions sont surtout celles de l'hydrogène, et se sont toujours reproduites, quand nous avons trouvé à la base un dissolvant. Or la potasse et la soude à froid, en liqueur alcaline, peuvent dissoudre le sesquioxyde de chrome.

Mais une réaction intéressante, c'est que les métaux qui suivent ont leurs calories de combinaison ou affinités si voisines de celles du chrome que, si le courant n'est pas très réduit, le chrome se dépose en même temps que le fer, le nickel et le cobalt, et, comme il s'oxyde toujours dans l'eau, il précipite leurs oxydes au lieu du métal. S'ils sont mêlés, il se forme des oxydes bigarrés sur la cathode.

404. Emplois présents et à venir. — Nous venons de voir son utilité pour former des aciers, qui, même à 2 0/0 de chrome, sont d'une extrême dureté. Nous avons vu comment il peut servir à la fabrication du bichromate de potasse et des matières colorantes qui en dérivent. Allié au cuivre dans la proportion de 0,5 0/0, il en double presque la ténacité. Son éclat, sa dureté, son inaltérabilité, son caractère réfractaire peuvent lui assurer de nombreux emplois.

Les procédés Goldschmidt permettront de le faire entrer dans un grand nombre d'alliages, auxquels il apportera ses propriétés précieuses. Il a pour lui les promesses de l'avenir.

LES DIVERS OXYDES DE CHROME

405. — Lorsque les sels de chrome se forment dans certains milieux réducteurs, l'oxyde qui sature l'acide est l'oxyde chromeux : CrO. Si on veut l'isoler par la potasse, il décompose l'eau et forme Cr^3O^4. Ce ne sont pas des produits d'électrolyse.

1° L'oxyde des sels de chrome ordinaires, dans lesquels se transforment les premiers au contact de l'air, est le sesquioxyde Cr^2O^3, qui

se constitue dans l'eau à l'état d'hydrate par le courant. La quantité d'eau peut varier selon qu'il provient des sels verts, violets ou rouges; mais de 200° à 250° il devient anhydre, et forme toujours Cr^2O^3. Cette formule, trivalente en *anciens équivalents*, est devenue hexavalente en *formule atomique*.

2° L'acide chromique, qui prend le double d'oxygène de ce dernier : CrO^3, peut former avec les bases des chromates neutres, comme le chromate de potasse, qui est jaune citrin, ou des bichromates acides, comme le bichromate de potasse, qui est de couleur rouge. Son équivalent électrochimique est

$$Cr = 26,05 + O^3 = 24,$$

total : 50,05, et sature 47 d'oxyde de potassium, dans le chromate; il en faut le double ou 100,1, pour la même quantité d'oxyde de potassium, dans le bichromate.

D'où il suit que, pour former :

$$KO,2CrO^3 = 147^{gr},1, \textit{ en équivalents},$$

ou :

$$\frac{Cr^2O^7K^2}{2} \textit{ en formule atomique},$$

il faudra faire absorber 6 équivalents électrochimiques d'oxygène au chrome, ou 160,5132 ampères-heure. Si, de plus, il contient un quart de fer, ou $25^{gr},025$ pour $100^{gr},1$, il faudra en sus, pour le transformer en sesquioxyde, 35,8633 ampères-heure, en tout 196,3765 ampères-heure.

3° L'acide chromique se combine avec le sesquioxyde de chrome, pour former un chromate chromique :

$$Cr^2O^3,CrO^3 = 3CrO^2.$$

Ce chromate, qui se forme dans l'électrolyse précédente, tient d'une part des qualités des chromates : il est soluble en liqueur acide, et d'autre part de celles du sesquioxyde de chrome hydraté : il est soluble non seulement dans les acides, mais aussi dans la potasse et la soude, et son sesquioxyde devient insoluble à l'ébullition dans ces alcalis. L'acétate acide de plomb le sépare en chromate de plomb qui se précipite, et en acétate de sesquioxyde de chrome, d'où l'ammoniaque peut précipiter le sesquioxyde. En liqueur neutre, ce chromate est insoluble.

Nous n'avons donc à examiner que le sesquioxyde de chrome anhydre ou hydraté, l'acide chromique, conséquemment les chromates et bichromates, d'où on peut le retirer, et le chromate de chrome, comme impureté à éviter.

Quant à l'acide perchromique, produit par la réaction de l'eau oxygénée sur l'acide chromique, c'est une production accidentelle et instable, que nous n'avons pas à étudier ici. Il forme une liqueur d'un beau bleu.

406. Réactifs qui permettent de les reconnaître. — L'oxyde de chrome qui se forme par électrolyse à froid des sels de chrome est le sesquioxyde hydraté, soluble dans les acides, comme dans la potasse et la soude. Si on porte le liquide à l'ébullition, il devient insoluble dans les alcalis, mais peut encore se dissoudre dans les acides. Calciné et anhydre, il perd cette dernière propriété.

L'acétate de plomb, dissous dans l'eau distillée et additionné d'acide acétique en excès, précipite l'acide chromique sous forme de chromate de plomb jaune, si le sel est neutre. Le sesquioxyde de chrome, qui peut s'y trouver, se dissout dans l'acide acétique et surnage; l'ammoniaque l'en précipite.

Si le liquide est alcalin, le chromate de plomb prend une couleur fortement orangée.

Le chromate neutre ou alcalin donne avec le chlorure de baryum un précipité jaune de chromate de baryte. Le bichromate n'en donne pas.

L'acide chromique libre laisse sur le papier-filtre une tache verte; le bichromate teint le papier en rouge, sans se décomposer, et le chromate en jaune.

407. Production de ces composés. — Une anode de chrome, dans l'hydrate de potasse ou de soude en fusion ignée, donne le sesquioxyde anhydre, qui forme à l'air une très légère proportion d'acide chromique. Chauffé dans l'eau bouillante, légèrement acidulée, puis lavé par le même procédé dans une eau sans acide, il donne un oxyde très pur.

Les sels de sesquioxyde de chrome, électrolysés avec vase poreux, déposent sur la cathode du sesquioxyde hydraté. Dans le chlorure, cet oxyde se combine au chlorure et donne un oxychlorure. L'azotate est plus cher et moins facile à se procurer, car l'acide azotique n'attaque le chrome que très difficilement. Le sulfate, pour cette réaction, est tout indiqué; je me sers d'acide sulfurique étendu et bouillant, mais il faut commencer la réaction par l'acide concentré vers 250°; on verse dans l'eau : l'attaque continue.

Pour n'employer que les produits de la nature, je puis dissoudre dans cet acide le ferrochrome, qui nous a été fourni par le minerai de fer chromé au four électrique, et en précipiter les deux oxydes par la potasse ou la soude, si la présence des deux ne gêne pas, comme dans la préparation de l'acier chromé par les procédés Goldschmidt.

Mais, si l'on désire des produits purs, il n'y a qu'un moyen pratique

de les séparer : c'est par la fabrication du chromate ou mieux du bichromate alcalin qui en opère la séparation complète, comme on le verra à cette fabrication (413). La dissolution de l'oxyde de chrome dans la potasse ou la soude est incomplète, et ne réussirait pas à les séparer pratiquement, bien que l'oxyde de fer y soit insoluble.

La réduction du chromate ou du bichromate par l'acide sulfureux est instantanée. Il faut 3 équivalents d'acide pour réduire 2 équivalents d'acide chromique :

(*Anciens équivalents*) $2(KO,CrO^3) + 3SO^2 = 2(KO,SO^3) + Cr^2O^3 + SO^3$ (+ eau),

ou :

$$KO,2CrO^3 + 3SO^2 = KO,SO^3 + Cr^2O^3 + 2SO^3 \text{ (+ eau)}.$$

En formule atomique, mettre K^2O au lieu de KO, hydrater l'acide et mettre tout l'oxygène ensemble : KO,CrO^3 devient CrO^4K^2 et $KO,2CrO^3$ également $Cr^2O^7K^2$.

Il n'y a donc pas assez d'acide sulfurique produit pour neutraliser tout l'oxyde de chrome, dont une partie se précipitera. Il faut éviter l'excès d'acide sulfureux, qui donnerait un sulfite insoluble, dont il serait difficile de se débarrasser ensuite.

L'électrolyse avec vase poreux achève la précipitation de l'oxyde de chrome, et donne en plus de l'acide sulfurique, du sulfate de potasse, de l'hydrogène et de l'oxygène.

L'électrolyse, avec anode de chrome, donne toujours de l'acide chromique en très forte proportion, et du sesquioxyde de chrome en proportion plus faible. Si donc nous employons de préférence une dissolution de soude ou de potasse, le courant formera d'abord du chromate, puis du bichromate. Nous verrons plus loin le moyen de les avoir purs. Sinon, il eût fallu les séparer du chromate de chrome formé en même temps, ce qui se produit quand on fait cristalliser plusieurs fois.

Si maintenant nous opérons au moyen du tube en V (*fig.* 30, voir 388) ou d'un vase poreux, avec du chromate jaune citrin, nous constaterons que l'acide chromique se rend au pôle positif avec les anions, qu'il se forme du bichromate rouge de ce côté, et que la potasse ou la soude se rendent au pôle négatif avec les cathions : l'acide chromique y est un peu réduit, la couleur devient verte, et l'alcali chauffé à 100° laisse déposer du sesquioxyde de chrome, qu'il avait dissous.

Si nous poussons plus loin, l'acide chromique est isolé, ce que nous reconnaissons facilement à la tache verte qu'il laisse sur le papier en se desséchant. En essayant de l'évaporer, il perd de l'oxygène, et se change en chromate de chrome brun, que le bichromate de potasse abandonne

en cristallisant. Nous ne pouvons donc le produire qu'en dissolution dans l'eau par ce moyen.

408. Actions secondaires. — Ces actions semblent bien limitées par l'insolubilité du sesquioxyde de chrome. Toutefois nous avons vu qu'il s'unit au chlorure restant et forme un oxychlorure, qui, redissous par l'acide azotique, précipite par l'azotate d'argent une partie de son chlore. Nous avons vu aussi que l'oxyde de chrome a une tendance à se former d'abord et à précipiter les oxydes de fer, de nickel et de cobalt. Ces métaux, pour se déposer à l'état métallique, exigent un voltage supérieur à leur affinité, pour le travail mécanique à accomplir, et c'est ainsi que le chrome, dont l'affinité est très voisine des leurs, a eu plus de difficulté à précipiter le métal, et que nous l'avons remarqué dans la séparation de l'oxyde de chrome et des métaux qui suivent.

L'acide chromique combiné est, quant à lui, faiblement réduit au pôle négatif et facilement s'il est libre (principe des piles au bichromate acidulé par l'acide sulfurique). L'acide chlorhydrique ne pourrait y remplacer l'acide sulfurique, car il dégage du chlore et se comporte moins bien vis-à-vis de l'amalgame. L'acide azotique coupé de moitié eau conduit mieux et développe beaucoup plus d'ampères, si l'on s'en sert pour isoler l'acide chromique, qui se décompose toujours en premier; mais, si l'acide azotique traverse le vase poreux, il est funeste à l'amalgame des zincs.

Quant au chromate de chrome, soluble dans le bichromate, à cause de son excès d'acide, le courant positif n'arrive jamais à l'oxyder en entier pour le transformer en acide chromique.

409. Caractères et dosage. — Les sels ordinaires sont verts (faire bouillir les autres avec HCl pour les y ramener ; la potasse, la soude, ainsi que les carbonates alcalins en précipitent l'oxyde et le redissolvent ; l'ammoniaque les précipite en vert, et plus complètement si l'on ajoute une petite quantité de sulfure d'ammonium. Ils font dégager l'acide sulfhydrique des sulfures alcalins et une partie de l'acide des carbonates.

Ils forment avec le borax un sel d'un vert foncé, et donnent avec le nitrate de potasse au rouge un chromate jaune, qui devient rouge en reprenant par les acides.

L'acide chromique précipite en jaune l'acétate de plomb ; en orangé, s'il est basique, et en jaune le chlorure de baryum, s'il n'est pas acide. Il se réduit par l'acide sulfhydrique, l'acide sulfureux ou l'acide chlorhydrique, ce dernier à l'ébullition. L'ammoniaque sert à doser l'oxyde de chrome, et l'azotate mercureux l'acide chromique.

Il se sépare du manganèse, qui, en liqueur acide, se dépose à l'état solide sur l'anode, et des métaux supérieurs en ce que son oxyde se pré-

cipite avant. Si l'on veut éviter les précautions indiquées pour le faire déposer à son rang avec les métaux qui suivent, on peut le calciner avec le carbonate de soude qui le change en chromate soluble, imprécipitable par les carbonates.

Le nitrate de potasse ou de soude nettoie admirablement les capsules.

410. État naturel. — On trouve dans la nature l'oxyde anhydre et l'oxyde hydraté (*wolkonskoïte*), qui, calciné, donnerait l'oxyde anhydre. S'ils sont suffisamment purs, traités par l'aluminothermie, ils donneraient le métal. On trouve aussi des spinelles ou aluminates de magnésie, colorés en rouge dans le rubis par le bichromate de magnésie, des émeraudes ou silicates d'alumine et de glucine, colorés en vert par l'oxyde de chrome ou de fer ; du chromate de plomb, qui, en macérant avec l'acide sulfurique, donne l'acide chromique. Le véritable minerai est le chromite de fer, dont nous nous sommes entretenus.

411. Emplois. — L'oxyde de chrome est très employé, comme couleur d'un vert sombre : *vert Guignet*, auquel on peut communiquer une *couleur feuillage*, en l'additionnant d'un peu de jaune de chrome. M. Salvetat y ajoutait de l'alumine et du carbonate de cobalt pour obtenir le *vert turquoise*.

Le chromate de plomb donne le *jaune* ; précipité avec un petit excès de potasse, l'*orangé*.

SELS DE CHROME

412. Électrolyse des sels de chrome. — L'azotate est très altérable et devient violet par l'ébullition ; celui que j'avais reçu a dû être traité par l'acétate de plomb pour le ramener au vert. Il ne donne pas d'azotite, mais du sesquioxyde hydraté. Le chlorure donne de l'oxychlorure. Le sulfate donne du sesquioxyde hydraté. Dans les deux premiers, le pôle positif a bruni et rougi dans le troisième ; l'acétate de plomb y a précipité de l'acide chromique et, dans le dernier, en a séparé deux couches, l'une de sulfate de plomb, l'autre de chromate jaune ; il s'était formé de l'acide chromique.

Le bichromate, au pôle négatif, a formé un peu de chromate de chrome brun, qui est resté dissous, à cause de l'excès d'acide chromique, avec dégagement d'hydrogène assez abondant, et a isolé de l'acide chromique à l'autre pôle.

Le chromate a fourni du sesquioxyde vert, qui est resté dissous dans l'excès de potasse, dans les mêmes conditions, et du bichromate.

Les autres sels sont insolubles ou rentrent dans les mêmes catégories et n'offrent rien d'intéressant.

413. Production de ces sels, du chromate et du bichromate. — Ayant l'oxyde hydraté, il est facile de l'unir aux acides correspondants; on peut les obtenir aussi par double décomposition, pour ceux qui sont insolubles.

Quant à la fabrication du chromate et du bichromate, nous avons vu qu'une anode de chrome en donnait dans l'hydrate de potasse en dissolution (402), le calcul du courant nécessaire (405), les réactifs qui permettent de suivre les péripéties de cette préparation (406). En réalité, nous avons eu d'abord du chromate de potasse basique, tenant un peu d'oxyde de chrome en dissolution, mais l'abandonnant si la température monte à 100°, puis du chromate neutre où l'oxyde de chrome est insoluble : enfin la couleur rouge a annoncé la formation de bichromate, et l'excès d'acide chromique qu'il contient a redissous cet oxyde et donné un chromate de chrome brun, dont nous n'avons pu nous débarrasser, en poussant jusqu'à ce qu'il y ait de l'acide chromique libre, avec vase poreux. Il faut éviter avec soin de laisser de ce dernier, qui, pendant la cristallisation, se décompose et augmente la quantité de chromate de chrome à séparer.

Il en a été autrement, lorsque j'ai employé une anode en ferrochrome. Le liquide est arrivé rapidement à l'ébullition ; il s'est formé du chromate de potasse jaune et de l'oxyde de fer insoluble même dans le bichromate. Quand, en effet, la couleur rouge a indiqué la formation du bichromate, ni le tannate, ni le succinate d'ammoniaque ne m'ont indiqué la moindre trace d'oxyde de fer dissous dans le bichromate. J'ai traité par l'acétate de plomb ; il s'est fait un précipité de chromate, mais, dans le liquide clair, le précipité d'oxyde de chrome par l'ammoniaque fut *imperceptible*, et même nul dans la reprise des opérations avec le fer chromé à 65 0/0. Le bichromate était donc pur ; je l'ai fait cristalliser : il était excellent.

La séparation de l'oxyde de fer (Fe^2O^3 hydraté), qui était assez abondant, a été faite par filtration sur un tampon d'amiante. Quand le lavage fut terminé, l'acide azotique au dixième en enleva une trace d'oxyde de cuivre, et de l'oxyde de chrome en très faible quantité ; le reste était du sesquioxyde de fer pur, très soluble dans les acides. Le cuivre provenait de la monture.

Je recommençai avec une dissolution de carbonate de potasse, et je réussis aussi bien. Le fer chromé employé pour cette fabrication était à 80 0/0, mais a réussi aussi bien à 65, tel qu'on l'obtient en calcinant au four électrique le minerai de fer chromé ou chromite de fer avec du charbon.

414. Leurs applications. — Les composés du chrome servaient surtout autrefois à faire des couleurs : de là son nom χρῶμα, couleur : vert de chrome (oxyde), jaune de chrome (chromate de plomb). Le bichromate de potasse est employé pour donner au bois la nuance acajou. En électrochimie, il sert, en l'additionnant d'acide sulfurique, à nous donner une des meilleures piles à grand débit. On a vu (16) tous les perfectionnements que j'y ai introduits pour lui faire réaliser les conditions de la pile parfaite.

Le bichromate de soude, substitué à celui de potasse, me donne une dissolution instantanée, car il est hygrométrique et soluble à 50 0/0 au lieu de 10, et il est moins exposé à déposer des aluns de chrome. A la dose indiquée, il n'en dépose jamais, même en hiver.

L'emploi d'un vase poreux, maintenant l'acide chromique, isolé par l'acide sulfurique, à distance des bulles d'hydrogène qui préservent le zinc en liqueur acide, m'a permis d'en obtenir le rendement théorique, et, par un supplément d'acide, de lui assurer une constance satisfaisante.

Elle jouit de qualités d'énergie, de bon marché, d'inodorité, peut donner toute sa force en un peu plus de trois heures, a pu durer un mois en petit débit, et actionner encore un voltmètre au bout de deux mois.

Toutefois le vase poreux n'arrête les composés du chrome que partiellement ; ils ont des instincts de voyageurs, et viennent à la longue rougir, puis verdir le liquide extérieur, en diminuant la force et le rendement de la pile. Cet inconvénient subsistera, tant que nous n'aurons pas de dépolarisant solide, tenu à l'attache au pôle positif, et donnant un potentiel et un débit aussi élevé que l'acide chromique. Nous l'étudierons au Ch. du Zinc, et nous verrons que ce n'est pas chose aussi facile qu'on le penserait.

Les qualités de cette pile, tous les perfectionnements que j'y ai réunis, m'ont amené à la préférer à toutes les autres, dans la presque universalité des cas.

Mais peut-on par un courant inverse en faire une pile réversible pour le courant ? Cette question est plus théorique que pratique. En supposant que l'oxygène soit absorbé facilement en entier pour refaire de l'acide chromique, ce qui n'est pas pour le sulfate, nous nous heurterions encore aux inconvénients suivants :

1° Le sel de chrome, qui a voyagé et se trouve disséminé dans un volume quatre fois et demie plus grand, devrait être versé dans un vase poreux plus étendu, où nous n'aurions pas la certitude de le maintenir, car, tant qu'il n'est pas transformé en acide chromique, il est attiré par le pôle négatif.

2° Déposer du zinc sur du zinc amalgamé donne un résultat contraire

à l'amalgamation. Au lieu d'avoir du mercure liquide sur le zinc et fournissant au courant le métal dissous qui a le plus d'affinité pour se combiner, nous recouvrons le mercure de mamelons solides qui forment avec lui des composés de plus en plus durs, se transformant au contraire en nœuds d'attaque.

Avec le zinc pur, au lieu de zinc amalgamé, le courant doit être réduit pour un bon dépôt ; l'emploi du zinc pur dans les piles exige l'acide sulfurique pur, non fabriqué dans du plomb (Voir CH. DE L'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL, **514**), et tout contact avec un métal étranger, même un froffement laissant quelques traces, doit être évité avec le plus grand soin.

3° Mais ce n'est pas tout : On sait que le zinc, en flacon fermé, transforme le chlorure chromique en chlorure chromeux, en s'emparant du chlore. Il en est de même avec le sulfate de sesquioxyde, ramené à l'état de protoxyde. Ce dernier s'oxyde à l'air, en même temps que le zinc s'est oxydé. Tous deux exigent une quantité d'acide plus forte, et, quand les sels sont neutres, déposent sur les zincs à la longue une couche verte gélatineuse de sous-sulfates de chrome et dure de sous-sulfates de zinc ou simplement d'oxyde de ce dernier, exigeant les lavages, le gratte-bosse et l'acide pour les revivifier.

Qu'est-ce qu'un courant inverse peut faire dans tous ces cas ? Il faudrait le zinc pur, l'acide sulfurique pur, le transvasement dans un vase poreux plus grand, un courant très réduit pour favoriser le dépôt du zinc à l'état solide, finir pendant la période d'acidité, et on aurait encore peu de résultat. Ce n'est donc pas pratique.

415. Les composés du chrome au four électrique. — Outre les carbures dont nous avons parlé (**401**), M. Moissan a produit au four électrique, au moyen de silice, sesquioxyde de chrome et charbon, un siliciure d'une extrême dureté, rayant le quartz et le corindon avec la plus grande facilité.

CONCLUSION

POUR LES MÉTAUX DONNANT DES OXYDES INSOLUBLES A FROID

---

416. Importance qu'a prise l'électricité dans cette seconde catégorie de métaux. — Cette catégorie comprend les anciens alcalino-terreux, puis s'étend et renferme déjà des métaux de la famille du fer.

Le BARYUM ouvre la série. Le 9 juin 1902, je déposai un travail à l'*Académie des Sciences*, qui fut cité dans les *Comptes rendus*, montrant que c'est par l'amalgame qu'on pouvait l'obtenir. M. Guntz en fit une étude incomparable, partant de l'amalgame produit par électrolyse, le chauffa par l'électricité, en suivant minutieusement les diverses transformations qu'il subissait sous l'influence de l'hydrogène, puis du vide, selon la température, mesurée au moyen de la pince thermo-électrique. Pour la première fois, il l'obtint pur, et tout était produit par l'électricité.

J'ai donné à la suite la préparation de l'*hydrate de baryte*, et, par un faible changement de disposition, du *chlorate de baryte*.

Les actions secondaires disparaissent devant la faible solubilité de l'oxyde; mais, en opérant dans une grande quantité d'eau, où la baryte est soluble, j'ai transformé l'azotate en azotite, et, au moyen d'un sel double, produisant assez d'hydrogène pour détacher l'oxyde de la cathode, j'ai produit l'hypochlorite double, et montré qu'en assurant la solubilité de la base, ces actions secondaires étaient les mêmes que celles du potassium et du sodium, de la potasse et de la soude.

Nous avons retiré les sels du sulfate de baryte, en le transformant en sulfure, ou du carbonate en le purifiant, et en faisant réagir les acides déjà obtenus par nous. Le premier nous a donné l'*acide sulfhydrique* et les *sulfures alcalins*, que nous n'avions pas obtenus en traitant les métalloïdes directement. Nous avons eu tous les sels solubles, et les autres par double décomposition.

Nous nous sommes consolés de l'impossibilité d'électrolyser les sels insolubles, grâce aux produits que le four électrique peut nous donner :

le carbure, l'oxyde, le sulfure, le phosphure, qui nous a apporté l'*hydrogène phosphoré*, que nous n'avions pas eu non plus directement, par sa décomposition dans l'eau.

Le STRONTIUM nous a fourni plus facilement le métal, et aussi facilement l'oxyde. Sa similitude avec le baryum, donnant les mêmes réactions dans la plupart des cas, nous a obligé d'y renvoyer souvent; les actions secondaires y sont encore atténuées par une solubilité plus faible, mais réussissent en y parant par les mêmes moyens.

Le CALCIUM, par son bas prix et la dissémination de ses produits si abondants dans la nature, nous a servi de base pour des études plus approfondies. Nous avons donné la préparation électrolytique du métal; nous avons produit la *chaux pure* par électrolyse et nous avons eu la chaux comme résidu de la production d'acétylène par le carbure de calcium dans l'eau. Nous avons rétabli la production de l'azotite au moyen du sucre qui rend la chaux soluble et ramène toutes les actions secondaires des métaux alcalins, comme un fort courant, surtout en sel double, ramène celle de leurs bases vis-à-vis du chlore.

Nous avons utilisé le chlore perdu pour former l'hypochlorite, et par là les hypochlorites, chlorates et perchlorates alcalins, en le traitant par les carbonates alcalins, puis par l'action de la chaleur.

Nous avons montré tout ce qu'on pouvait tirer des sels solubles dans l'eau ou dans un acide ou dans les sels ammoniacaux ou insolubles. Nous avons pu reproduire ces derniers par électrolyse et donné des exemples qu'on pouvait, par voie indirecte, en électrolyser les éléments.

Le four électrique nous a donné le *nitrate de chaux* fabriqué à Notodden (Norvège), la *cyanamide* pouvant, comme lui, utiliser l'azote de l'air pour l'agriculture, le *carbure* qui produit l'acétylène, et auxquels j'ai ajouté le *cyanure*, qui transforme le carbonate de potasse en cyanure de potassium à 100 0 0 de pureté, et régénère les vieux bains galvaniques.

Nous avons pu extraire le MAGNÉSIUM de la *carnallite*, ainsi que la *magnésie*. En enlevant du chlore et le magnésium, transformé dans l'eau en magnésie, nous avons eu en plus des deux gaz et de cette base, comme résidu : le *chlorure de potassium*, sel alcalin qu'on ne s'attendait guère à voir produire par l'électricité. Le chlore seul, ou brûlé avec l'hydrogène pour former l'acide chlorhydrique, peut être utilisé pour la production du chlorure de magnésium anhydre, qui sert pour le magnésium.

En sel double ammoniacal, il peut reproduire les actions secondaires des métaux alcalins et, en sel double potassique ou sodique, absorber le chlore et former un hypochlorite.

La magnésie est moins fusible que la chaux, elle forme avec l'alumine

des brasques excellentes pour creusets et tubes dans les hautes températures, et sa passivité au four électrique permet de l'employer dans les parties délicates de ces fours.

Avec l'ALUMINIUM commence la série des sesquioxydes, dont nous donnons la formule électrochimique. Puis vient le procédé Héroult pour la fabrication du métal, et nous en ajoutons un second pour la production d'*alumine pure*, extraite de l'argile. Nous purifions l'alun de toutes traces de métaux inférieurs ; nous en retirons de l'oxygène, de l'hydrogène, puis l'alumine, l'acide sulfurique, et, comme résidu, du sulfate de potasse : encore un sel alcalin qui nous est fourni par l'électricité. On comprendra dès lors que tout soit possible, quand on songe à tout ce que nous retirons comme reliquat des autres préparations. L'acide sulfurique et le sulfate de potasse nous étant restitués, l'opération ne nous a coûté que de l'argile et de l'électricité, c'est-à-dire de l'eau qui coule et actionne une dynamo. Ajoutez un autre produit naturel, la *cryolithe*, qui vient du Groënland, et vous aurez l'aluminium pur.

L'aluminium nous donne, par les procédés Goldschmidt, le moyen de nous procurer les métaux qui suivent dans la nomenclature, leurs alliages, la soudure autogène à 2.000°, leur moulage, et un excellent corindon supérieur à l'émeri pour polir les métaux.

Comme action secondaire, nous avons pu faire encore de l'hypochlorite et nous en avons une nouvelle, la dissolution de l'oxyde dans le chlorure.

Par voie ignée, nous avons réussi à aluminier le fer et le cuivre.

Le four électrique nous a donné un nouveau carbure dégageant du méthane et la *reproduction des pierres précieuses*.

Pour le MANGANÈSE, nous avons deux méthodes de production du métal, presque trois : le four électrique, les procédés Goldschmidt et l'électrolyse à chaud moins avantageuse du sel double.

Nous avons produit ensuite le *protoxyde*, le *sesquioxyde*, le *bioxyde*, l'oxyde salin par calcination des précédents, le *manganate* et le *permanganate*, ce dernier avec une grande précision de fabrication.

Nous avons retrouvé, je ne sais pourquoi, la réduction de l'azotate en azotite; quant à l'action du chlore, elle semble se limiter à la simple oxydation, dans l'eau, du protoxyde et du sesquioxyde.

Le four électrique a fourni le métal et le carbure de manganèse et donnerait probablement aussi le ferromanganèse; les procédés Goldschmidt peuvent également fournir à la métallurgie ces produits.

Le CHROME, grâce à son caractère réfractaire et inattaquable par les agents ordinaires, nous apporte des propriétés précieuses, soit à l'état pur, soit à l'état d'alliage. Nous l'avons obtenu au four électrique et par les procédés Goldschmidt, ainsi que le *ferrochrome* et l'*acier chromé*.

Nous en avons retiré l'oxyde, le *chromate*, le *bichromate* et l'*acide chromique*. Dans la production de l'oxyde, nous avons régénéré les produits. Le chromate de chrome nous est venu sans le chercher. Cette étude a été donnée avec une grande étendue, et l'indication de réactifs précieux pour suivre toutes les phases de la fabrication. Une étude approfondie des piles au bichromate nous a donné la pile parfaite à grand débit. Comme résidu de la fabrication du bichromate, nous avons eu le *sesquioxyde de fer pur*.

417. Caractères distinctifs et dosage. — Ces métaux comprennent ceux qui ne sont précipitables ni par l'acide sulfhydrique en liqueur acide, ni par les sulfures alcalins en liqueur neutre, mais le sont par les carbonates alcalins, puis une partie de ceux qui le sont par les sulfures alcalins : l'aluminium, le manganèse et le chrome.

Ils se déposent en ordre inverse de la nomenclature, jusqu'à la chaux inclusivement ; la *strontiane* se dépose après la chaux, puis un mélange de *strontiane* et de *baryte*, avant la séparation des alcalis. Ces deux oxydes sont encore trop solubles pour une bonne séparation ; ils restent dissous simultanément, et l'acide carbonique les précipite ensemble, si on le fait dégager au pôle négatif. On chauffe au besoin pour détruire les bicarbonates. Nous nous servons de l'acide fluosilicique pour les séparer ensuite ; mais, à partir de la *chaux*, nous pouvons faire des analyses complètement électrolytiques.

Le chlorure de strontium colore un bec de Bunsen en rouge carmin, et celui de baryum en vert. Cette expérience et l'essai des réactifs, comme l'acide oxalique, peuvent nous indiquer que le dépôt de la *chaux* est fini. L'acide carbonique nous marquera que celui de *strontiane* ou de *baryte* suit, avant les bases alcalines.

Mais comment saurons-nous que nous passons de la *magnésie* à la *chaux*? par l'acide sulfurique qui dissout la première et pas la seconde, surtout additionné d'alcool, et nous permettra de reconnaître la nature du dépôt, ou par le carbonate d'ammoniaque, mêlé de sels ammoniacaux, dans lequel la magnésie ne se précipite pas et la chaux se précipite, ou par l'acide oxalique.

Et l'*alumine*? Elle forme des flocons légers, à l'apparence de gélatine ; la potasse et la soude la dissolvent, et l'acide l'en précipite. Mais l'alumine fait déposer la silice ou le silicium, selon les milieux. L'acide chlorhydrochlorique oxyde ce dernier instantanément, et, s'il faut ensuite, à cause de la similitude des réactions, les reconnaître, le bisulfate de potasse au rouge dissout l'alumine et rend la silice insoluble.

Le *manganèse* peut à volonté être déposé aux deux pôles. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfureux en empêchent le dépôt au pôle positif,

si on les y met, et au pôle négatif, soit un acide dégageant de l'hydrogène, soit un métal inférieur en dissolution, qui se sépare avant. On peut donc le séparer du plomb, en liqueur chlorhydrique; du chrome qui ne fait pas de dépôt solide, au pôle positif. On le reconnaît au dépôt blanc qui brunit au pôle négatif par l'action de l'air, ou par les sulfures alcalins qui font avec ses sels un précipité couleur chair. Au pôle positif, on le reconnaît par l'acide chlorhydrique qui en dégage du chlore, puis par un sulfure alcalin; on le distingue du plomb en électrolysant ce dernier d'abord en liqueur chlorhydrique : le plomb se sépare, puis, après neutralisation, on a le manganèse. On vérifie s'il n'y a pas d'iode ou de peroxydes avec lesquels on puisse les confondre.

Le *chrome* est de séparation électrolytique difficile, mais non impossible. En chauffant ses composés avec l'azotate de potasse, on a un chromate, que l'on peut précipiter par le nitrate mercureux, si on veut en éviter le dépôt par électrolyse, qui exige de grandes précautions.

AUTRES MÉTAUX DE LA DEUXIÈME CATÉGORIE

---

418. — Ici se placent une quantité de terres rares, et, si l'on s'étonne que nous n'en présentions pas une étude complète, cela tient à deux raisons principales : la première, c'est que, ce travail ayant été commencé en 1892 et ayant demandé environ quinze années pour être conduit avec la perfection indiquée au paragraphe **1**, l'étude de cette nombreuse nomenclature destinée, quoi qu'on fasse, à n'être mise à notre disposition qu'avec une parcimonie extrême par la nature, m'aurait obligé à retarder de plus de dix ans cette publication ; la seconde, c'est qu'un travail aussi considérable ne nous aurait presque rien appris.

L'important était de créer une méthode. Si nous nous reportons au paragraphe **300**, nous constaterons qu'une fois la catégorie d'un métal connue, la manière dont il se comportera dans les bains galvaniques est déjà prévue. L'important est donc d'abord de le classer.

Ensuite vient cette belle séparation des métaux qui ne rencontrera en somme qu'un très petit nombre d'obstacles, pour reconnaître le rang

exact qu'ils occupent dans la nomenclature, afin d'en faire la recherche dans une analyse générale. Et, si l'on trouve ainsi de nouveaux gisements de *thorine* et de *cérine* pour la confection des becs Auer, c'est à la chimie ordinaire qu'il faut s'adresser pour étudier la nature du dépôt, selon le rang où il se présente, par l'étude complète de leurs propriétés.

C'est cette étude aussi qui nous fera pressentir les différences qui se produisent d'un métal à l'autre, comme l'action du chlore qui forme avec l'alumine la liqueur de Wilson (hypochlorite et peroxyde les oxydes inférieurs du manganèse.

Mais rien ne sera définitif avant l'essai direct. Sans lui, nous aurions fait uniquement œuvre d'imagination, nullement de contrôle scientifique. Il faut tout essayer, tout reconnaître, varier les conditions de production et les procédés de contrôle, retenir ce qui a une utilité et chercher comment on peut arriver à la perfection d'une production ou d'un dosage.

N'est-il pas vrai, à ce point de vue, qu'il vaut mieux laisser le soin de ces recherches à ceux qui ont fait leur spécialité de l'étude d'un métal particulier, à Mme Curie par exemple, pour l'étude complète du RADIUM? Le 21 juillet 1902, *dans une communication à l'Académie des Sciences*, elle donnait l'équivalent du radium, qu'elle classait parmi les alcalino-terreux; or H. Moissan l'a isolé, peu de temps avant sa mort, par le procédé qui sert pour le magnésium, c'est-à-dire anode en graphite, cathode en fer, électrolyse du chlorure double à chaud.

L'URANIUM, qu'elle classe dans la même catégorie, décompose l'eau en effet et donne un oxyde insoluble. Ne serait-il pas intéressant de voir si l'électrolyse de son sel double en fusion ignée, en isolant le potassium, ne le réduirait pas aussi, puisque c'est ainsi que l'a obtenu Péligot?

En un mot, le potassium, le chlore, l'oxygène, etc., obtenus par électrolyse au sein du liquide, doivent opérer comme ils ont opéré quand on les a produits par une autre voie, sauf à constater s'il n'y a pas quelque action secondaire qui s'y oppose.

L'important était de créer la méthode. C'est fait! La chimie ordinaire a été l'œuvre d'un grand nombre de savants; du jour où les principes ont été posés, chacun a travaillé dans sa spécialité. Il ne peut en être autrement pour une étude complète par l'électricité.

Quant au chlorure de GLUCINIUM hydraté, bien qu'on ait considéré ce métal comme étant de la famille de l'aluminium, je le regrette, mais il ne m'a donné dans l'eau qu'un dépôt métallique, et semble plutôt appartenir au groupe suivant. Probablement la méthode précédente permettrait de l'extraire par l'électrolyse en fusion ignée du chlorure double, puisque Wöhler l'a préparé par le potassium.

Que disait la chimie ordinaire, et qui faisait présager ces résultats?

Que le glucinium ne décompose l'eau à aucune température, et que les acides chlorhydrique et sulfurique étendus le dissolvent, ce qui suppose un métal supérieur comme affinité à l'hydrogène, mais ne décomposant pas l'eau dans un bain galvanique. Cette conclusion aura pour effet d'enlever quelques illusions; je ne suis pas chargé de les maintenir.

Quant à en donner une étude complète, un métal extrait de l'émeraude de Limoges sera toujours destiné aux applications restreintes. Faut-il retarder pour lui les études, beaucoup plus utiles au point de vue industriel, de l'aluminium, du chrome, des composés de la baryte ou du calcium ? d'autant plus qu'elles peuvent avancer les connaissances électrochimiques à son égard même, en les propageant.

TROISIÈME CATÉGORIE

MÉTAUX QUI SE DÉPOSENT A L'ÉTAT MÉTALLIQUE DANS LES BAINS NEUTRES

FER, NICKEL, COBALT, ZINC, CADMIUM

AUTRES MÉTAUX DE LA FAMILLE DU FER

GÉNÉRALITÉS SUR CES MÉTAUX

419. — Cette classe, qui comprend principalement le fer, le nickel, le cobalt et le zinc, pourrait s'appeler : *Métaux dont l'affinité est supérieure à l'hydrogène.* L'hydrogène peut être considéré en effet comme un métal, et les acides comme des chlorures, des sulfates, des azotates d'hydrogène. D'après les règles posées pour la séparation des métaux, ici c'est l'hydrogène qui doit partir en premier : donc, l'acide se décompose, et le métal ne se dépose pas en liqueur acide.

De là, deux conséquences intéressantes :

1° Si l'on attaque par un acide étendu une anode de l'un de ces métaux, comme une anode de fer par l'acide chlorhydrique, de cobalt par l'acide sulfurique, le sel se formera à l'anode, l'hydrogène seul se dégagera à la cathode, et conséquemment nous obtiendrons du protochlorure de fer, du sulfate de cobalt en dissolution, et ces sels ne se décomposeront pas, tant que la dernière trace d'acide n'aura pas été combinée. De là, un moyen nouveau de fabrication de leurs sels.

2° Si l'acide est formé de produits qui deviennent volatils, comme, dans l'acide chlorhydrique, le chlore et l'hydrogène, ou comme les acides organiques, dont les éléments carbonés se transforment peu à peu en acide carbonique et se brûlent par l'oxygène au pôle positif, ou s'ils sont formés d'éléments fixes, mais enlevés peu à peu du bain au moyen d'un vase poreux, un sel de ces métaux contenant un excès d'acide s'en débarrassera et déposera ensuite son métal.

On peut se demander comment, ayant une affinité supérieure à l'hydrogène, ils ne décomposent pas l'eau, mais seulement l'acide. Ainsi, quand nous décomposions un sulfate de manganèse bien neutre, le manganèse décomposait l'eau, dégageait de l'hydrogène, et formait un dépôt de protoxyde de manganèse hydraté, tandis que, dans l'électrolyse du sulfate de zinc neutre, le zinc se dépose à l'état métallique.

Cela tient à ce que l'eau ne conduit pas et n'entre pas dans le courant. Si le manganèse la décompose, c'est par une action subséquente et non directe ; c'est parce que la poudre de manganèse, telle que le courant la dépose sur la cathode, jouit, dans l'état où elle est, de la propriété de décomposer l'eau, contre laquelle elle se retourne après coup, pour ainsi dire, et n'existant plus à cet état, elle a perdu ainsi sa force contre-électromotrice de polarisation qu'elle ne peut plus opposer. Il ne reste plus que l'affinité de l'oxygène pour l'hydrogène à vaincre, et de l'acide pour la base.

Mais cette action étant une action subséquente et non directe, si nous ajoutons du sulfate de zinc au sulfate de manganèse, le manganèse n'agira que sur le zinc, bien qu'il faille une énergie plus grande pour le déplacer, et l'eau ne sera pas décomposée. Pourquoi? parce que le sulfate de zinc conduit et entre dans le courant. C'est donc directement et pendant le courant que le manganèse le fait déposer. Or le zinc en dépôt ne jouit pas de la propriété de décomposer l'eau, malgré la supériorité des calories de sa combinaison avec l'oxygène.

C'est le principe de la décomposition de tous les sels doubles, et les volts de décomposition sont ceux du métal qui se dépose, combiné aux éléments avec lesquels il était uni dans le sel double. Ainsi la décomposition du sulfate de zinc et de soude n'exige que le voltage nécessaire à la décomposition du sulfate de zinc. Ce voltage est supérieur à la décomposition du sulfate de soude, qui, par réaction du sodium sur l'eau, tombe à 2v,18, tandis que celui de la décomposition du sulfate de zinc est de 2v,32; mais le zinc ne décompose pas l'eau. Il s'augmente encore, outre ces 0v,14, de la proportion d'énergie nécessaire à la force mécanique qui doit constituer la dureté du métal.

Ces considérations peuvent expliquer pourquoi, bien que le chrome occupe un rang d'affinité supérieur au fer, nous ne sommes pas arrivés à les séparer, du moins dans les sels ferreux, et comme quoi il y a à tenir compte, pour les dépôts provenant du chlorure ferreux dans l'eau, d'une force contre-électromotrice de polarisation plus grande que pour celui de potassium lui-même, qui, par action secondaire sur l'eau, n'oppose qu'un voltage de 2v,09, mais fait déposer le fer avant.

Laissons maintenant la théorie et jetons un coup d'œil sur tout ce que nous allons produire.

L'électrolyse va nous permettre de constituer tous les sels, comme le chlorure ferreux, sans trace de chlorure ferrique, dans une atmosphère d'hydrogène qui se dégage au pôle négatif, ceux de nickel et de cobalt, ceux de zinc avec des acides qui mettraient trop de temps pour l'attaquer par voie directe. En remplaçant les acides par un sel alcalin, nous pourrons produire dans le bain la potasse ou la soude, précipiter, équivalent pour équivalent, l'oxyde du sel formé à l'anode, et ainsi le préparer.

Nous ferons les sels ferriques et le peroxyde de fer aussi facilement.

Le four électrique et les procédés Goldschmidt nous permettront de réaliser tous les nouveaux alliages du fer et les divers aciers, qui se propagent partout aujourd'hui.

Le nickel nous fournira l'occasion d'étudier l'action des rhéostats sur le courant. Son électrométallurgie sera donnée ainsi que celle du cobalt, et le moyen de les séparer.

Le dosage électrique commence à devenir pratique : l'aciérage, le nickelage, le cobaltage et le zingage y seront étudiés à fond, par comparaison de tous les bains : le nickelage surtout pour obtenir un nickelage solide et dont le métal ne se soulève pas, et nous arriverons à la formule parfaite.

Le zinc nous permettra d'étudier toutes les piles présentes et à venir, et la limite des progrès qu'on peut réaliser. Son électrométallurgie nous fournira, par des moyens simples, le zinc pur et l'acide sulfurique pur, principe des piles sans amalgame, et des masses de produits comme résidus de fabrication.

Nous étudierons son action et celle du cadmium dans les accumulateurs.

Les actions secondaires sont celles du chlore sur le métal ou son oxyde, la réduction des azotates en azotites, en produits moins oxygénés de l'azote ou en ammoniaque, et les dépôts de métalloïdes comme l'arsenic, déposé au pôle négatif, qui donne, avec le nickel, le nickelage noir, et, avec le soufre en plus déposé par l'acide sulfureux, le gris de fer poli.

En plaçant les métaux à l'anode, nous pourrons faire également la gravure électrolytique.

On voit combien cette étude va devenir intéressante.

Ces métaux forment, en chimie ordinaire, le reste des métaux précipitables par le sulfure d'ammonium en liqueur neutre, mais non acide : l'acide sulfhydrique ne les précipite pas.

Au moment où nous allons commencer les dépôts métalliques, posons les principes qui règlent ces dépôts :

Un courant trop fort dépose ces métaux en poudre et sans adhérence ; un courant convenablement réglé, en ampères par décimètre carré, un

dépôt solide et adhérent : un courant trop faible, en mamelons cristallins.

Quant aux volts, il faut dépasser la force contre-électromotrice de polarisation du bain pour avoir la décomposition, à moins d'employer une anode soluble du même métal, pour l'annuler. J'ai varié de toutes façons les voltages après cela : quand les ampères sont amenés à ce qu'ils doivent être par un rhéostat, les volts ne changent rien à la qualité du dépôt.

Les chlorures offriront encore des avantages marqués, dans un grand nombre de cas.

FER :

$$\frac{Fe}{2} = 28.$$

En équivalent ferreux, 1 ampère-heure = 1gr,04664.

420. Les deux équivalents électrochimiques du fer. — Le fer forme des sels ferreux et ferriques, presque avec la même facilité. Dissolvez du fer dans un acide : la présence du fer et de l'acide empêchera la formation d'un sel de sesquioxyde de fer, et le réduira à l'état de sel de protoxyde, s'il était déjà mêlé de sel de peroxyde. A peine la dernière trace d'acide a-t-elle disparu de la dissolution, que le protoxyde prend à l'air un demi-équivalent d'oxygène en plus et, ne pouvant trouver le demi-équivalent d'acide qu'il réclame pour faire un sel neutre, précipite un sous-sel : sous-sulfate ou oxychlorure.

Dans les sols arables, que le sesquioxyde de fer colore en rouge, il suffit de la présence de la matière organique pour le réduire à l'état de protoxyde vert dans un sous-sol argileux, qui, exposé à l'air, rougit rapidement par l'oxydation du protoxyde en sesquioxyde.

Le fer est la partie active de la chlorophylle des plantes, qui le réduisent à l'état de protoxyde et lui permettent d'absorber l'acide carbonique de l'atmosphère. C'est elle qui, dans le corps des animaux, absorbera ensuite l'oxygène et émettra l'acide carbonique et, formant les globules du sang, transportera ainsi l'oxygène réduit, à l'état solide, pour le céder à la matière organique. C'est le principe de la respiration des plantes et des animaux.

Dans nos cabinets de chimie, la moindre substance réductrice, comme la présence du zinc, un courant d'acide sulfhydrique, ramène les sels de fer à l'état de sels de protoxyde ; la moindre substance oxydante, comme de verser de l'acide azotique concentré, les porte à l'état de sels de sesquioxydes.

Les sels de protoxyde (ferreux) contiennent 28 de fer pour 8 d'oxygène et 40 d'acide sulfurique anhydre (anhydride), ou pour 35,5 de chlore, etc. En prenant $\frac{1}{2}$ équivalent d'oxygène en plus, ils exigent moitié acide sulfurique en sus ou chlorhydrique, pour former un sel neutre. Cette formule, d'abord multipliée par 2 pour éviter des moitiés d'atomes, est devenue trivalente, et, lorsqu'on a doublé le fer et l'acide sulfurique, l'oxygène, etc., pour satisfaire à la loi des chaleurs spécifiques, est devenue hexavalente. Elle agit donc, en électrochimie, comme si $Fe^2O^3.3SO^3$, en anciens équivalents, était divisée par 3, soit $Fe^{2/3}O.SO^3$, et en formule atomique par 6, puisque Fe a été porté de 28 à 56, O de 8 à 16, SO^3 de 40 à 80.

En un mot, le courant transporte toujours au pôle positif 8 d'oxygène, 40 d'acide sulfurique calculé anhydre, ou 35,5 de chlore ou 16 de soufre, mais ne dépose plus au pôle négatif que 18,666 de fer.

Cela, c'est la théorie exposée dans tous les livres, mais ce n'est pas la pratique. Électrolysez un sulfate de peroxyde de fer, ou un perchlorure de fer, vous aurez, au pôle négatif, du fer, du peroxyde de fer hydraté, qui pourra se combiner au sel pour faire des sous-sels ou se redissoudre s'il reste un peu d'acide dans la liqueur, ou, en cas de perchlorure, se dissoudre et faire un oxychlorure d'abord soluble et qui deviendra plus tard insoluble quand la proportion d'oxyde dominera, avec un dégagement permanent d'hydrogène. Prenez un oxalate ou un citrate de peroxyde de fer et, quoi qu'en disent certains livres, vous ne réussirez pas mieux.

Je me refuse donc à donner un équivalent ferrique, pour un dépôt variable selon les circonstances, mais qui n'équivaut jamais.

Il n'y a d'électrolyse sérieuse du fer que dans les sels ferreux, comme on le verra dans l'ensemble de ces essais, et il n'y a qu'un équivalent sérieux, celui des sels ferreux, parce qu'il travaille bien et qu'il équivaut. L'autre n'existe que par le calcul, et non par les résultats obtenus dans un bain galvanique, sauf certains bains d'analyse, composés pour ne laisser déposer que le fer, et redissoudre l'oxyde, mais sans fournir l'équivalent ferrique dans le dépôt.

421. Sa place dans la nomenclature. — Nous ne reviendrons pas sur l'étude si complète que nous avons faite au paragraphe **397**. Dans l'électrolyse de tous les chlorures, où je laissais le chlore se dégager librement, et où le fer était à l'état de sel ferrique, le zinc se déposa en premier, puis le fer, plus ou moins redissous par le chlore, accompagné de son peroxyde. C'était la place occupée par le fer à l'état de sel ferrique. L'expérience fut reprise par du protochlorure exempt de per-

chlorure, mêlé de chlorure de zinc, avec vase poreux : le zinc se déposa en premier. A 0ᵉ,14. sur un dixième de décimètre carré, il restait un peu de fer : je réduisis jusqu'à 0ᵉ,03, et le dépôt redissous ne me donna pas le plus petit précipité d'encre avec l'ammoniaque et le tanin : on sait combien ce réactif du fer est sensible ! Donc, à 0ᵉ,3 par décimètre carré, il n'y a plus de fer dans le dépôt.

Nous avons vu (397) que le cobalt se dépose avant le fer (ferreux), tandis qu'il se dépose après le fer (ferrique), ainsi que nous venons de l'exposer.

Comme nous avons eu le fer (ferrique) avant le nickel dans la même expérience précitée, nous allons étudier la question pour le fer (ferreux). Cette expérience est on ne peut plus délicate et échouerait complètement pour des traces de sesquioxyde de fer ou de nickel dans les deux sels.

J'ai traité pendant quatre heures du perchlorure de fer par l'acide sulfureux en excès, et constaté qu'au bout de ce temps toutes ses réactions n'étaient plus que celles du protochlorure. J'ai donc ajouté à la dissolution des deux chlorures de l'acide sulfureux en excès pendant le même temps, puis du chlorure d'ammonium pour empêcher la formation de peroxyde de nickel, j'ai neutralisé au flacon compte-gouttes par le carbonate de soude, et électrolysé à la suite. Il restait un sulfite neutre ainsi dans le bain.

J'ai réglé à 0ᵉ,02 sur ma lame de 10 centimètres carrés : l'ammoniaque et le tanin ne m'ont pas donné de précipité d'encre dans le dépôt redissous par l'acide chlorhydrochlorique : à 0ᵉ,03 non plus. Mais, au-dessus, les conditions de séparation étaient moins bonnes. La meilleure était à 0ᵉ,2 par décimètre carré, et le nickel se dépose seul[1].

Quant au manganèse, le fer a disparu depuis longtemps de la liqueur, lorsqu'on y parvient, dans les faibles densités de courant toutefois.

Donc le fer (ferreux) se dépose après le zinc, le cobalt et le nickel. Le fer (ferrique) après le zinc, et avant le cobalt et le nickel.

422. Force contre-électromotrice de polarisation des sels de fer. — Les calories de combinaison, en calculant sur le protochlorure dissous, sont pour $\frac{FeCl^2}{2} = 50^c,05$, qui, divisées par 23,04, font $2^v,17$, et celles du perchlorure dissous pour $\frac{Fe^2Cl^6}{6} = 42^c,6$, soit $1^v,85$. Il est remarquable que la décomposition de l'acide chlorhydrique en chlore et hydrogène produisant une perte de $39^c,4$, et sa séparation dans l'eau du sesquioxyde

1. Dans tous ces essais, on est prévenu qu'on ne compte que la face antérieure de la lame de platine, la face extérieure étant collée contre le verre et ne travaillant pratiquement pas. Du reste, dans les opérations bien faites, elle ne donne qu'une différence peu sensible (529 et suivants).

de fer de 5gr,9, total 45gr,3, une partie de la décomposition se fasse sous cette forme; mais, je le répète, ce ne sont pas des sels bien définis, il y a une affinité de l'oxyde produit avec le chlorure pour faire un oxychlorure, et, si nous avions calculé sur le sulfate, pour faire un sous-sulfate. Aussi rien n'est-il régulier dans ce genre de sels, pour le fer du moins.

423. Résistance des sels de fer. — Le protochlorure, pour ce dosage, a été fait par électrolyse. Les acides de mon laboratoire sont dosés de la manière suivante : je mets sur la balance un vase contenant environ 100 grammes d'eau, puis je fais la tare, et je verse dans l'eau goutte à goutte, en agaçant un peu le bouchon à l'émeri, sans le retirer si l'acide est volatil, par exemple 10 grammes exactement d'acide chlorhydrique, puis j'y laisse un morceau de marbre blanc pendant vingt-quatre heures. L'équivalent du marbre ou carbonate de chaux est, en formule monovalente, 50. Il a perdu 0gr,490. Donc l'équivalent de l'acide est à 10 comme 50 est à 0,490. Donc 102 grammes.

Je verse dans l'eau de la même façon 25gr,5 d'acide sur la balance, c'est-à-dire de quoi faire $\frac{1}{4}$ de litre contenant $\frac{1}{4}$ d'équivalent. Puis je transvase dans un petit flacon (*fig.* 31) de 120 centimètres, car j'y ai mis un peu moins d'eau que pour le dosage de l'acide. J'y plonge comme anode un fil de fer de 4 millimètres bien propre, et comme cathode un fil de platine de 1 millimètre de diamètre. Le chlore attaque le fer sans perte aucune, et sans dégagement de gaz à l'anode : le chlorure ferreux se forme donc dans une atmosphère d'hydrogène constamment dégagé à la cathode. Quand il ne reste plus que des traces d'acide, le fer commence de se déposer, car j'opère avec 7 ampères, peu favorables à la séparation des métaux, mais l'hydrogène se dégage encore à la cathode. Enfin le dégagement d'hydrogène cesse. L'opération a demandé quelques heures seulement. Il est très pur : une goutte de carbonate de soude y forme un léger précipité blanc, nullement jaunâtre, et sans dégagement d'acide carbonique.

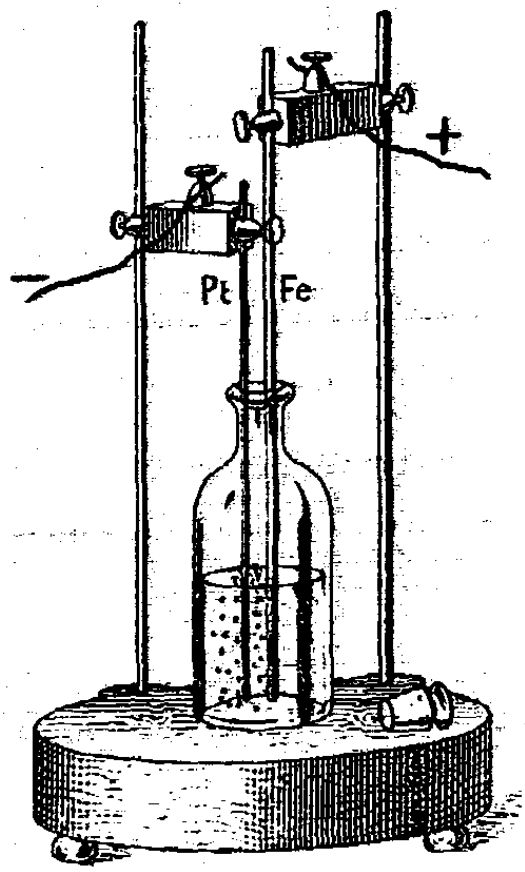


FIGURE 31.

Nous pouvons faire de même le perchlorure, mais plus difficilement, car il s'agit d'un produit dosé. Pour le protochlorure, nous avons dosé

l'acide et non le fer, car il s'en est déposé un peu sur la cathode. Pour fabriquer le perchlorure, il faut remplacer l'anode de fer par une de platine pour dégager du chlore dans le protochlorure formé; en ajoutant moitié acide, on a la quantité pour faire un sesquivalent. Mais que doserons-nous, de l'acide ou du fer? L'acide? mais, dans les meilleures conditions, une masse d'eau froide peut rendre le chlore soluble et permettre la perchloruration, mais il y en a toujours un peu qui s'échappe. Le fer? mais il s'en dépose sur la cathode.

J'ai opéré par des moyens mixtes. Une première fois, j'ai attaqué une quantité de fer pesé par l'eau régale, j'ai détruit l'excès d'acide azotique par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, commencé l'évaporation de ce dernier, mais non fini, pour ne pas décomposer de perchlorure, puis terminé par sa décomposition électrolytique, redissous le peu de fer déposé par un courant de chlore, et fait bouillir pour en chasser l'excès.

Lorsque j'ai fait le contrôle de ces mesures, car toutes ont été prises deux fois pour un contrôle absolu, j'ai reconnu que la difficulté d'avoir ce produit dans des conditions parfaites provenait de ce fait que le perchlorure de fer, qui est d'une couleur jaune serin, si on épuise un peu l'acide par évaporation ou électrolyse, à un moment précis passe à la couleur brique sombre, et à ce moment contient de l'oxyde de fer en excès qu'il dissout. Comme, par évaporation, l'acide ne cesse de se dégager, et, par électrolyse, de donner de l'hydrogène, il est très difficile de saisir le moment précis de la saturation.

La seconde fois, j'ai opéré par électrolyse uniquement, puis j'ai analysé le fer que j'ai précipité par l'ammoniaque, lavé et calciné, et le chlore par l'azotate d'argent; j'ai vérifié qu'il n'y avait plus de protochlorure par le permanganate de potasse. Il ne manquait qu'un peu d'acide chlorhydrique pour redissoudre le peroxyde de fer en excès; je l'ai rajouté au compte-gouttes. J'avais un perchlorure d'une belle couleur jaune clair, et, en connaissant le dosage, je l'ai réglé à 1 équivalent électrochimique de fer par litre de dissolution = 18gr,666.

La dissolution de protochlorure, amenée à la proportion de 1 équivalent électrochimique par litre à 15°, m'a donné :

$$R = 16^{v},58;$$

avec $\frac{1}{2}$ équivalent, et $\frac{1}{2}$ équivalent de chlorure d'ammonium :

$$R = 13^{v},74.$$

Celle de chlorure ferrique, pour Fe = 18,667 et Cl = 35,5, dans les mêmes conditions :

$$R = 21^{v},52.$$

Avec moitié équivalent et $\frac{1}{2}$ de chlorure d'ammonium,

$$R = 12^{\omega},20.$$

J'ai opéré sur 93 volts d'accumulateurs, en décomptant $2^{v},17$ pour le protochlorure, et $1^{v},92$, soit pour 2 parties de $\frac{Fe^2O^3}{6}$ isolées et 1 partie de Fe, moyenne proportionnelle entre $1^{v},96$ et $1^{v},85 = 1^{v},92$ à décompter de 93 volts initiaux, et comme résistance de la ligne et du rhéostat à demeure sur le courant : $14^{\omega},20$.

Les sels doubles ammoniacaux réussissent beaucoup mieux dans cette catégorie ; je les ai examinés de préférence.

424. Fabrication, fonte et moulage. — Autrefois, on fabriquait le fer, tel que le donnait le minerai qu'on avait sous la main. Tel fer était propre à la production de l'acier, comme le fer de Suède de Danemora, tel autre n'avait pas la propension aciéreuse. Chaque acier avait ses propriétés spéciales selon sa provenance. Il y avait aussi des fers doux, et des fers de si mauvaise qualité qu'on ne pouvait les livrer que laminés. Les fontes, traitées d'une manière à peu près uniforme dans les hauts fourneaux, contenaient des impuretés qui leur donnaient ou retiraient les qualités les plus essentielles.

Frémy, en 1865, fit paraître un travail très important dans le *Traité de chimie analytique, industrielle et agricole*, par *Pelouze* et *Frémy*, à la suite d'une longue étude de tous les chimistes en renom, dans lequel il examine, d'après l'analyse des meilleurs aciers et des essais sur chaque corps simple uni au fer, le résultat obtenu, les avantages ou les inconvénients de telle ou telle substance : la cémentation produite par une quantité déterminée de carbone et d'azote, l'avantage du manganèse, du titane, etc., l'inconvénient d'un excès de soufre ou de phosphore, le rôle du silicium, etc.

Depuis cette époque, les fontes furent traitées par un grand nombre de méthodes pour leur épuration ou pour leur apporter les éléments utiles : le procédé Bessemer n'était encore qu'à ses débuts ; par une forte insufflation d'air, il débarrassait le fer de ses principales impuretés et le reliquat par le ferromanganèse, qui ramenait de plus le carbone nécessaire pour l'aciération; le procédé Thomas servait à enlever le phosphore. On en trouvera une longue description dans *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, ainsi que la transformation des fours, depuis qu'on a à peu près universellement abandonné la méthode catalane, comme l'insufflation d'air chaud dans les hauts fourneaux ; le travail du convertisseur suivi avec les indications du prisme, et ensuite de l'analyse,

que je renonce à reproduire, car elle n'apporte que des données lointaines pour le but de cet ouvrage.

Ajoutons que les produits obtenus par l'étude du four électrique : le ferrochrome, le ferrotitane, le ferronickel, qui, tous, peuvent y être préparés, comme le ferromanganèse et le ferrosilicium, qui jouent déjà un grand rôle d'épuration, peuvent servir dans la métallurgie du fer, pour fabriquer des aciers au chrome, au titane, au nickel, au manganèse, etc.

Or, aujourd'hui, les deux tiers de l'aluminium produit dans les fours électriques du monde servent aux procédés Goldschmidt, qui ont la supériorité sur tous les autres de mettre exactement dans le fer ce qu'on désire. Il suffit d'opérer avec un oxyde de fer pur et d'ajouter, à l'état d'oxydes, exactement les métaux qu'on veut y trouver, le carbone lui-même, dans un simple creuset brasqué de magnésie (Voir 430).

La réduction a lieu à 2.000°, procurant instantanément la fusion de métaux très réfractaires. On peut y ménager une coulée pour le métal et une pour l'alumine, et faire un travail continu. On peut faire la soudure autogène de l'acier, de la fonte et du fer. On peut même souder les rails par ce moyen.

Par sa simplicité, sa précision, la pureté des produits et ses services exceptionnels, cette méthode n'apporte-t-elle pas encore une page éloquente au triomphe actuel de l'électrométallurgie ? Triomphe qui serait incomplet si nous n'avions ces oxydes, et c'est pourquoi j'ai cherché à les donner tous par l'électricité, afin que ce triomphe eût son plein épanouissement. Méthode nouvelle encore, et qui sait, avec les services qu'elle a déjà rendus et l'extension qu'elle prend tous les jours, ce que l'avenir lui réserve ?

C'est le triomphe partout de la *houille blanche*, de la *houille verte*, des forces naturelles utilisées, de la *houille bleue* peut-être bientôt, le flux et le reflux de la mer emmagasinés, au moment où notre vieux globe s'appauvrit de combustible, où on doit aller le chercher à une profondeur plus grande, en risquant les drames causés par le grisou, avec des frais de plus en plus lourds et des qualités qui s'évanouissent d'année en année.

A ce moment paraît la gamme de tous les nouveaux alliages, remplis de promesses à l'humanité, et nous le devons simplement, en dehors du génie des électriciens, à de l'eau qui coule, et qui refait largement tout ce que faisait la vieille *houille noire*, et plus encore.

425. Caractères du fer; le fer employé comme anode. — Le fer est le plus commun de tous les métaux, le moins cher et celui qui rend le plus de services. Sa dureté, la faculté de le forger au rouge et de le

souder à lui-même, de l'étirer en fils, de le laminer, de le mouler à l'état de fonte, de le convertir en acier, auquel la trempe donne une dureté exceptionnelle pour la confection des outils, le rendent propre à une masse d'emplois.

Il est d'un gris brillant quand il est poli ou travaillé, noir quand il a été exposé au feu.

A l'humidité, il s'oxyde et se recouvre de rouille, mais conserve son poli quand on a soin de l'en préserver.

Les acides étendus l'attaquent en dégageant de l'hydrogène, toutefois avec lenteur, à froid surtout. Il décompose l'eau en vapeur et brûle dans l'oxygène avec une grande vivacité et un grand éclat, et plus lentement dans l'air à la température blanche. Il fond vers 1.500° à 1.600°, l'acier de 1.300° à 1.400°, la fonte de 1.050° à 1.300°.

Mis comme anode dans l'acide chlorhydrique étendu, il s'y dissout rapidement sans dégagement de gaz au pôle positif, et, si l'on opère dans un flacon, il forme un chlorure ferreux dans une atmosphère d'hydrogène, complètement exempt de chlorure ferrique, c'est-à-dire de peroxyde redissous par l'acide, ou d'oxychlorure s'il est déjà saturé, comme il se produirait au contact de l'air. Ce phénomène est remarquable, car l'acide chlorhydrique n'attaque que lentement le fer sans courant (Voir 423 et *fig.* 31).

L'acide sulfurique étendu, qui attaque bien le fer en chimie ordinaire, laisse échapper de l'oxygène à l'anode, qui forme un peu de sel de peroxyde.

L'acide azotique étendu ne l'attaque pas par le courant; concentré, il dégage de l'oxyde azotique avec ou sans courant. Les azotates alcalins dissous, à froid comme à chaud, sont presque sans action sur lui, et l'azotate de potasse ne produit, après l'opération, qu'une réaction faible avec l'ammoniaque et le tanin (précipité d'encre). L'azotate de soude en donne moins encore; celui d'ammoniaque n'en donne pas du tout.

J'ai varié ces expériences de diverses façons. L'acide chlorhydrique concentré ou étendu attaque toujours bien le fer; le protochlorure également (chlorure ferreux), qui donne un bon dépôt de fer à la cathode; mais, à l'air, il s'oxyde et précipite des produits analogues à la rouille : oxychlorure.

Le sulfate ferreux dégage de l'oxygène, une partie est retenue, le liquide jaunit et précipite un sous-sulfate ferrique. Le fer se dépose à la cathode.

L'azotate ferreux, obtenu soit par un simple mélange de sulfate ferreux et d'azotate de potasse, qui en produit par double décomposition dans l'électrolyte, soit à l'état de pureté en précipitant exactement le sulfate

ferreux par l'azotate de baryte, laisse dégager de l'oxygène, une partie également est retenue, peroxyde le sel, qui donne à la cathode un mélange de fer et de peroxyde. Dans ce dernier sel à l'état pur, le sulfate ferreux indique en plus la présence des azotites, et la potasse à chaud, celle de l'ammoniaque, formés tous deux par action secondaire.

Donc le chlorure ferreux est le seul qui attaquera bien l'anode et donnera un dépôt de fer pur dans les bains galvaniques, pourvu qu'on le préserve de l'action de l'oxygène de l'air. Quant au chlorure ferrique, le chlore dégagé à l'anode y formerait un chlorure ferreux : le chlorure ferrique, se décomposant avant, déposerait du fer et du peroxyde de fer à la cathode, et, comme le peroxyde de fer est soluble dans le chlorure ferrique, il s'y dissoudrait d'abord, précipiterait ensuite un oxychlorure par la disparition progressive du chlorure ferrique, et l'hydrogène réapparaîtrait à la cathode.

Mais, le chlore partant avant l'oxygène et l'oxacide, il n'est pas nécessaire de l'employer pur ; on peut mêler, pour composer le bain de fer, du sulfate ferreux et du chlorure d'ammonium ; le chlore travaille seul et attaque bien l'anode en fer ; le liquide, ne retenant pas d'acide comme dans les cas où l'anode n'est qu'incomplètement attaquée, reste neutre et le fer se dépose bien à la cathode.

Cette étude étant la clef de l'électrolyse du fer, je l'ai continuée et me suis servi des réactifs suivants : le sel produit par dissolution du fer dans un acide, traité par l'ammoniaque, me donnait un précipité vert pour les sels de protoxyde, jaune brun pour les sels de sesquioxyde ; le tanin ajouté donnait dans les seconds un précipité immédiat d'un noir violacé (encre), et dans les premiers seulement après une exposition prolongée au contact de l'air.

L'acide chlorique, tel que je le prépare, à 10 0/0 (Voir 62), a laissé dégager l'oxygène ; à peine y a-t-il eu une réaction avec l'ammoniaque et le tanin. Le sel, comme pour le sulfate, s'est ensuite peroxydé par l'oxygène en liberté. En l'étendant d'eau, le dégagement d'oxygène a diminué progressivement et cessé en remplaçant par une anode en acier, qui fut rapidement mise en lambeaux ; il s'était toutefois formé un peu de sel de peroxyde, mais par le contact de l'air, car sur deux expériences une seule m'en a donné.

Le fil d'acier est beaucoup plus attaquable que le fil de fer. L'acide chlorhydrique étendu le coupa rapidement à plusieurs reprises au niveau du liquide, tandis que l'acide chlorique en détachait des prismes triangulaires. L'acide perchlorique (Voir 66) l'attaque bien, et produit un sel de protoxyde pur. Le bicarbonate de soude, qui ne donne rien sur l'anode en fer, attaque l'acier et donne la réaction du fer déposé à la cathode et du peroxyde de fer. Cependant l'acide sulfurique étendu,

même sur l'acier, laisse toujours dégager l'oxygène et l'hydrogène, mais en dissout un peu, forme du sulfate ferreux, et l'oxygène qui se dégage le peroxyde en partie.

Peut-on dire que le sulfate ferreux l'absorbe en entier? Nullement: un peu d'oxygène s'y dégage.

Le sel qui semble le mieux travailler en peroxyde est l'azotate, mais, pour les raisons déjà données, n'est pas à conseiller.

L'acide sulfureux, en chimie ordinaire, dissout le fer et donne un mélange de sulfite et d'hyposulfite. Par le courant il attaque le fer, en donnant de plus une couronne de soufre au pôle positif (décomposition de l'hyposulfite par le courant), et un courant d'acide sulfhydrique, qui accompagne toujours le dépôt de soufre que l'acide sulfureux forme au pôle négatif.

Le chlorure de sodium attaque bien l'anode en fer, forme du chlorure ferreux, et de la soude avec dégagement d'hydrogène au pôle négatif, avant que le chlorure ferreux ait pu s'y rendre. Les deux se rencontrent et forment du protoxyde de fer, que le tanin et l'ammoniaque ne colorent que lentement en noir violacé au contact de l'air. Ce protoxyde est très instable.

Conclusion. — L'acide chlorhydrique et les chlorures attaquent bien l'anode en fer; les oxacides, dans des conditions plus ou moins aléatoires. En règle générale, l'acier s'attaque mieux, mais se désagrège, et ce fait est si saillant que l'acide azotique étendu, qui ne donne sur le fer que de l'oxygène et de l'hydrogène, sur un acier chromé à 2 0 0 de chrome, l'a admirablement attaqué.

Dans l'hydrate de potasse ou de soude, en fusion ignée, nous avons vu que le fer pouvait servir d'anode inattaquable (266) pour la préparation du potassium et du sodium, et (223) que, mis comme anode dans une dissolution de cyanure de potassium, il a formé un peu de bleu de Prusse, de ferrocyanure mêlé de ferricyanure et des dépôts de peroxyde de fer, à la longue.

426. Actions secondaires. — Les actions secondaires du fer ressortent clairement de ce qui vient d'être exposé.

Le fer est un produit éminemment oxydable, supérieur en affinité à l'hydrogène, que l'oxygène oxyde facilement, et suroxyde quand il est déjà protoxydé. Alors apparaissent des flocons ou des taches de simili-rouille, qui sont ou du peroxyde, ou un oxychlorure ou un sous-sel ferrique, selon les circonstances : signe caractéristique d'une électrolyse du fer. Cependant son extrême dureté, qui tient de ses qualités réfractaires, le rend difficilement attaquable quand il est pur, l'oxygène s'échappe en entier ou en partie, et, en traversant le liquide ferreux, a

une tendance à le transformer en liquide ferrique. Les sels de cette catégorie exigent plus d'acide, une fois et demie autant, et, s'ils sont neutres, précipitent invariablement du peroxyde de fer. Ce peroxyde tend à se combiner avec le sel ferrique et à former un sous-sel, quelquefois soluble, comme la dissolution de peroxyde de fer dans le perchlorure, mais, en dernière analyse, qui est destiné, par la proportion absorbée ou par sa nature, à devenir insoluble à un moment donné.

L'action, soit de l'oxygène de l'air ou des bains, soit du chlore, aboutit toujours fatalement à un effet de ce genre, sur un sel ferreux, qu'il est très difficile de conserver exempt de produits ferriques.

L'azotate ferreux a déposé du fer, qui a décomposé l'acide, pour le réduire à l'état d'azotite, reconnu par le sulfate ferreux, noircissant davantage encore en acidulant par l'acide sulfurique étendu. L'azotate de soude mêlé de sulfate ferreux a donné dans le bain même cette réaction.

Mais le fer ne décompose jamais l'acide azotique sans produire d'ammoniaque, et la potasse en a fait dégager du bain, où elle s'était formée pendant l'électrolyse.

Les chlorures de potassium ou de sodium produisent sur une anode de fer du chlorure ferreux, et, au pôle négatif, de la potasse ou de la soude, qui précipitent du protoxyde de fer hydraté et dégagent de l'hydrogène. Ce protoxyde s'oxyde rapidement au contact de l'oxygène de l'air, ou par décomposition de l'eau, avec formation d'ammoniaque, en chauffant, ou par la moindre trace d'acide azotique, et nous ne pouvons conseiller la fabrication d'un produit aussi instable.

Enfin, le fer étant un métal d'affinité supérieure à l'hydrogène ne se dépose pas en liqueur acide. Il fait également déposer avant lui les métaux inférieurs, qui commencent pour les sels ferreux au nickel, et pour les sels ferriques au zinc. Mais cette faculté ne se réalise bien que par des courants très réduits, et d'autant moins denses que les affinités sont plus voisines. Un fort courant ou une acidité très faible surtout pour les sels ferriques les amène à se dégager simultanément. Ce phénomène est même inévitable pour l'hydrogène et le fer dans les sels ferriques.

427. Dosage du fer à l'état métallique. — J'insiste sur les difficultés de tout genre qui viennent d'être énumérées pour montrer combien un pareil dosage est aléatoire. Quoique rien ne soit à la rigueur impossible en électrolyse, il faut, pour un dépôt d'excellente qualité, préserver entièrement la dissolution de l'oxygène de l'air, par exemple par une couche de pétrole, réduire le sel à l'état de sel ferreux, éviter l'effet sur le métal de l'oxygène ou du chlore dégagé au pôle positif par un vase

poreux, mettre tout au pôle négatif, en entretenant un courant suffisant pour arrêter l'osmose, et assez faible pour opérer les séparations de métaux qui pourront se présenter. Ces tours de force, possibles dans un cas, impossibles dans d'autres, sont-ils à conseiller comme simplification des méthodes admises?

Il est des analyses où nous n'avons pas de métaux d'affinité voisine : alors on le peut. Il en est d'autres où nous n'avons que des sels de nickel, de cobalt, de zinc, dont il est facile pour les deux premiers de détruire les peroxydes par une ébullition acide, pour précipiter ensuite le fer, en laissant le fer se peroxyder à l'air ou autrement et en le laissant macérer ensuite avec du carbonate de chaux. Faut-il imaginer une méthode pour le séparer du chrome en liqueur ferrique, et en le ramenant à l'état de sel ferreux pour un bon dépôt à la suite? N'est-il pas plus simple de le doser au permanganate?

Certains auteurs préconisent l'oxalate ou le citrate. Pourquoi ces acides organiques? parce qu'ils se brûlent et empêchent par là le bain de devenir acide? Consultez donc le tableau que j'en ai donné au 2° du 207. Vous verrez que l'acide tartrique ne donne que 10 0/0 d'acide carbonique dans l'oxygène, l'acide citrique 32 0/0, l'acide oxalique 6 0/0; donc ils laissent échapper 90, ou 68, ou 94 0/0 d'oxygène, et deviennent acides par le passage du courant, en perdant leur métal. Donnent-ils des produits bien solubles? Non, souvent insolubles, et dont la solubilité en sel double est difficile à maintenir. Ont-ils une faculté réductrice? Si elle existe, elle ne se fait guère sentir de manière à nous préserver du fléau des dépôts ou précipités ferriques dans le bain, et j'avoue n'avoir point réussi avec ces méthodes aux déceptions scientifiques nombreuses, aux précipités inertes, et M. *Riban*, qui les cite très au long, ne se fait guère d'illusions sur leurs qualités. Le citrate d'ammoniaque et l'acide sulfureux, neutralisé par l'ammoniaque, cités par MM. *Hallard* et *Bertiaux*, ensemble travaillent bien.

Ma méthode générale, c'est par les chlorures; les chlorures conduisent bien, leur acide est détruit proportionnellement au métal déposé; tous sont solubles, sauf celui d'argent, que je sépare ainsi; ceux de bismuth, de plomb et de mercure le sont en liqueur chlorhydrique; seuls, ils séparent bien les métaux. Dans l'électrolyse du fer, ils déposent le fer dans de mauvaises conditions; mais, en laissant dégager le chlore dans le liquide, le peroxydent et le séparent du chrome; nous en étudierons le côté pratique au CH. DES ANALYSES. La question est trop complexe pour avoir sa place ici.

J'ai réussi même à séparer totalement le fer (ferreux) ou le fer (ferrique) du zinc, avec 0ᵃ,3 dans le premier cas et 0ᵃ,2 dans le second par décimètre carré. Le zinc redissous donnait avec les divers réactifs les

précipités blancs caractéristiques; l'ammoniaque et le tanin ne produisaient aucun précipité noir violacé, même en dissolution chlorhydrochlorique.

428. Emplois du fer ; gamme des nouveaux alliages. — Le moraliste peut établir une comparaison entre la valeur du fer et celle de l'or. C'est le fer qui fait la puissance des conquérants; c'est l'or qui paye l'artillerie et l'armée. C'est le fer qui sert pour les instruments de la culture et le mécanisme industriel; c'est l'or qui permet de se les procurer, de se renseigner et de choisir. C'est le fer qui est l'instrument du crime; c'est l'or qui lui sert d'appât.

Tous les développements du bien-être matériel ont besoin du fer comme outil, comme instrument, comme construction, et, seul, le développement de la puissance financière a permis d'en doter le siècle où nous vivons.

Le fer et l'or sont à la base de tous les bienfaits et de tous les crimes.

Les emplois du fer sont si variés que nous renonçons à les décrire.

Mais, dans ce siècle où la vapeur nous entraîne vers les eaux sans limites et les plaines sans fin, non seulement le fer, nécessaire pour les rails, les locomotives et les navires, mais des aciers de tout genre prennent une importance considérable : c'est l'acier au nickel, au manganèse, au chrome, au tungstène, au molybdène, au vanadium, et d'autres encore qui se feront jour, et qui sortiront tout armés de nos fours électriques ou des procédés Goldschmidt, comme Minerve du cerveau de Jupiter.

C'est le ferrochrome pour les produits du chrome, le ferronickel pour les résistances électriques.

Ce sont des métaux nouveaux, même en dehors du fer, qui tous les jours nous présentent des propriétés précieuses, que les procédés primitifs de la chimie ne permettaient pas de mettre en évidence, et des alliages que les premiers chimistes n'ont pas même entrevus.

Et je salue cette science mystérieuse, qui nous a donné la lumière la plus fixe et la plus étincelante, actionne nos tramways et nos métropolitains, permet même d'en souder les rails, chauffe déjà les tramways suisses et américains, et, dans cette légion de métaux réfractaires qu'on n'avait jamais eus qu'en poudre et en agglomérés, nous en révèle en ce moment les admirables propriétés. Faisons un pas de plus, et nous aurons toute la gamme des nouveaux alliages, qui combleront les vides causés par les nouveaux besoins scientifiques, comme des instruments toujours mis, au moment voulu, à la disposition des progrès qui se propagent pour le développement des sciences et l'avenir de l'humanité.

Quant à nous, électrochimistes, le fer, par ses propriétés magnétiques, est le métal qui nous a permis de faire les dynamos.

LES OXYDES DU FER

429. — Les deux oxydes intéressants pour l'électrochimiste sont l'oxyde ferreux et l'oxyde ferrique ; le premier est appelé aussi protoxyde et le second sesquioxyde ou peroxyde. L'oxyde magnétique est une combinaison des deux :

$$FeO + Fe^2O^3 = Fe^3O^4.$$

On l'appelle aussi oxyde salin. On l'obtient en faisant bouillir le premier, après l'avoir précipité par la potasse ou la soude, ou en versant un sel ferreux et un sel ferrique dans l'ammoniaque.

Quant à l'acide ferrique, que l'on peut obtenir au moyen d'un courant avec vase poreux, dans une dissolution très concentrée d'hydrate de potasse, tenant en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer, et à laquelle on ajoute du chlorure de potassium, en se servant d'une anode en fonte, ses propriétés n'ont pas assez d'importance pour nous y appesantir ici (Poggendorff, puis Frémy). On obtient des flocons rouges de ferrate de potasse.

430. Conditions de production. — Lorsqu'on électrolyse une dissolution de chlorure de potassium ou de sodium avec une anode en fer, dans les conditions de la figure 31, il se forme sur l'anode du chlorure ferreux très pur, et sur la cathode de la potasse ou de la soude avant que le chlorure ferreux ne s'y trouve ; les deux se rencontrent, équivalent pour équivalent, le sel alcalin se reforme, et l'oxyde ferreux est précipité dans une atmosphère d'hydrogène.

Mais cet oxyde ainsi obtenu est si altérable que je ne puis en conseiller la fabrication. Ayant essayé de le redissoudre dans l'acide azotique au dixième, le liquide jaunit, l'ammoniaque et le tanin y firent un précipité noir verdâtre, et le cyanoferrure de potassium y donna immédiatement un précipité de *bleu de Prusse*. Les deux oxydes s'y trouvaient déjà.

Si on remplace par une dissolution d'acide chlorhydrique, on forme le chlorure ferreux. On peut le précipiter par le carbonate de soude, qui, à l'atmosphère d'hydrogène, substitue une atmosphère d'acide carbonique, en ayant soin d'opérer avant la neutralisation de l'acide chlorhydrique par le fer dissous. Le carbonate ferreux, traité par l'acide oxalique, donne un précipité jaune ; quant à l'acide chlorhydrique, il redissout l'oxyde ferreux sans coloration jaunâtre.

On peut s'en servir pour préparer les sels ferreux au lieu de l'oxyde. Mais le lavage doit en être fait avec de l'eau bouillie dans un flacon toujours plein, où on laisse déposer le carbonate ferreux, en enlevant l'eau par décantation. C'est encore une gageure, et non une préparation courante. Il vaut mieux les faire par double décomposition.

Quant à l'oxyde ferrique, il se produit toujours par l'attaque au moyen de l'acide azotique ou des azotates avec le courant. Mais on a vu (**425**) combien cette attaque était difficile. Elle l'est plus avec le fer écroui qu'avec le fer recuit, avec le fer qu'avec l'acier. Mais, si on remplace par de l'acier chromé à 2 0/0, l'acide azotique faible l'attaque bien.

Fabrication courante du peroxyde de fer pur. — Le minerai de fer chromé est un produit bien défini et abondant dans la nature. Un voyageur en signalait récemment des gisements importants en Australie. On peut en obtenir le ferrochrome, en le chauffant au four électrique avec du charbon.

Attaqué par la potasse et le courant, il donne tout son chrome à l'état de chromate ou de bichromate, d'où l'on tire tous les produits du chrome et notamment l'oxyde (**407**). Tout le fer passe à l'état de sesquioxyde très pur. Après un lavage complet (**413**), que j'ai opéré au moyen de fer chromé à 80 ou à 65 0/0, d'une dissolution d'hydrate ou de carbonate de potasse, l'acide azotique au 1/10 n'en enleva que des traces imperceptibles d'acide chromique venant du chromate, et précipitable par l'acétate de plomb, de sesquioxyde de chrome, précipitable à l'ammoniaque, et d'oxyde de cuivre provenant de la monture, attaquée par la potasse portée à l'ébullition dans le bain galvanique, et qui produisit, avec l'ammoniaque, de l'*eau céleste*.

C'est un résultat du plus grand avenir, car, en même temps qu'il nous donnera bientôt l'oxyde de chrome pur pour les procédés Goldschmidt, il nous laisse comme résidu l'oxyde de fer pur, qui nous permet de préparer le fer à l'état de pureté, par les mêmes procédés, ou de composer nos alliages de fer pour des aciers dans lesquels on pourra mettre exactement ce que l'on désire y rencontrer (*voir au paragraphe suivant, au moyen du fer dissous en anode, puis oxydé en action secondaire par le chlore, comment on peut le produire*).

431. Actions secondaires. — L'étude des actions secondaires à chaud n'a plus d'intérêt dans les métaux de cette catégorie, où les sels sont si instables que les sels ferreux s'oxydent pour former des sous-sels ferriques basiques, et où les sels ferriques perdent facilement leur acide par la chaleur. On ne peut dessécher à chaud le chlorure ferrique, sans en dégager de l'acide chlorhydrique, et le sulfate ferrique calciné sert à la préparation de l'acide de Nordhausen.

Quant aux phosphates, silicates, etc., mêlés de charbon, dans les hauts fourneaux comme au four électrique, ils font passer leur phosphore, silicium, etc., dans le fer réduit, ce qui est souvent un inconvénient.

Ici, il s'agit plutôt de l'électrolyse aqueuse, et le fer est si oxydable que nous avons presque confondu entièrement l'étude du métal et celle de la base (426). Nous y avons vu que l'action de l'oxygène sur un sel ferreux le peroxyde ; s'il s'agit du chlorure ferreux, l'oxygène prend pour lui une partie du fer et le chlore une autre, et on a alors un oxyde ferrique, mêlé de chlorure ferrique. Inversement le chlore, dans un sel ferreux, comme le sulfate, prend pour lui une partie du fer, et l'oxygène l'autre, pour former également un oxychlorure ferrique.

Il est excessivement simple de changer les sels ferriques en sels ferreux et inversement. Le zinc, le fer, le manganèse, etc., dissous en présence d'un acide, réduisent le sel ferrique en sel ferreux ; l'acide sulfureux, comme on l'a vu (421), également, et l'hydrogène sulfuré, ce dernier avec dépôt de soufre. Mais l'hydrogène, au pôle négatif, ne les y réduit pas.

L'oxygène qui se dégage au pôle positif, l'acide azotique concentré ou chaud, le chlore en liqueur alcaline peroxydent l'oxyde ferreux avec la plus grande facilité. Il est nécessaire de donner ici quelques explications sur les oxydations de métaux au moyen du chlore, qui peuvent fournir un nouveau moyen de préparer les peroxydes.

Si j'attaque une anode de fer par *du chlorure de sodium*, je fais un chlorure ferreux d'une part et de la soude de l'autre : d'où précipité d'oxyde ferreux dans la liqueur. Si je remplace l'anode de fer par une de platine, le chlore se dégage, et forme avec l'oxyde ferreux un mélange d'oxyde ferrique et de chlorure ferrique : oxychlorure. Le chlorure ferrique peut être considéré dans l'eau comme un chlorhydrate de peroxyde de fer. La soude, qui s'est formée à l'autre pôle, le décompose et en précipite le peroxyde de fer, en régénérant le chlorure de sodium. Nous nous servirons souvent de ce moyen, que je signale ici, pour tous les peroxydes à produire par l'électricité.

Nous en profitons pour donner aussi la définition d'un oxychlorure dans l'eau. C'est l'acide chlorhydrique ayant dissous 2 équivalents de base, comme on peut concevoir l'acide sulfurique, en sous-sulfate, combiné à 2 équivalents de base. Et cela est si vrai que nous avons eu des oxychlorures d'alumine, de chrome et de sesquioxyde de fer solubles. Nous en trouverons également, qui seront insolubles, avec le zinc. Mais, si la proportion de base augmente, les premiers deviennent insolubles, comme le sous-sulfate ferrique soluble le devient également.

Le chlore ne porte pas seulement son action sur une anode de fer, mais il peut oxyder un sulfure de fer, en transformant le soufre en acide

sulfurique et le fer en chlorure de fer. L'acide chlorhydrique, reformé indéfiniment, dégageant son chlore toujours avant l'oxygène du sulfate de fer, arrive à dissoudre entièrement par électrolyse le sulfure mis sur fond de platine. On se souvient que le chlore dans l'eau oxyde les métalloïdes, en reformant de l'acide chlorhydrique (50), et, dans le sulfure de fer, la présence d'acide sulfurique qui s'y forme l'isole indéfiniment dans le bain galvanique.

432. Caractères et dosage. — Les sels ferreux sont d'un vert béryl; les sels ferriques, d'un brun plus ou moins foncé. Ils se reconnaissent toujours en ce que le fer à la cathode en contact avec l'air, le sel ferreux qui y est exposé, ou dans lequel se dégage de l'oxygène ou du chlore, ou même le sel ferrique qui dépose le fer mêlé d'oxyde, forment des dépôts d'un jaune brun, de simili-rouille, caractéristiques pour le fer. Seuls, les sels de cuivre peuvent donner non des dépôts, mais une masse jaunâtre, non par oxydation, mais par réduction au moyen des azotites, et le chlore rend à ces sels leur belle couleur bleue. Il y a donc une différence marquée.

Le fer, déposé à la cathode, étant redissous dans l'acide azotique concentré ou mieux dans l'acide chlorhydrochlorique, pour le porter au maximum d'oxydation, précipite en jaune brun par l'ammoniaque ; en ajoutant du tanin, il se forme un précipité d'un noir violacé *encre* caractéristique. Le succinate d'ammoniaque forme un précipité brun cannelle ; le sulfocyanure de potassium, rouge de sang, et le cyanoferrure de potassium, bleu de Prusse; mais, pour les trois, en liqueur neutralisée préalablement par l'ammoniaque.

En chimie ordinaire, sa séparation est difficile. Il rentre dans la catégorie des métaux précipitables par le sulfure d'ammonium en liqueur neutre. Mais, si on veut en faire la séparation des autres métaux, c'est le sulfure ferreux qui s'oxyde à l'air, c'est la potasse dont le sesquioxyde ne se sépare pas entièrement, etc.

La plus répandue, quoiqu'elle ne soit pas à l'abri de toute critique, est la méthode par le permanganate de potasse, proposée par Margueritte. On dissout 1 gramme de fil de clavecin dans l'acide chlorhydrique, et on essaie à la burette graduée combien il faut verser de divisions pour que le chlorure de fer formé ne décolore plus le permanganate et que la liqueur rose surnage après un léger repos. Puis on traite la dissolution chlorhydrique du fer à essayer, après l'avoir fait bouillir avec du zinc, pour ramener le sel de fer au minimum (ferreux). Je suppose que la première opération ait exigé trente divisions de la burette et la seconde dix-sept : le fer dont on veut opérer le dosage est à 1 gramme comme 17 est à 30 = 0gr,5666.

Quant à la séparation avec les autres métaux, elle exigerait plus de vingt-cinq pages pour tout traiter. Nous renvoyons, pour les méthodes électrolytiques, à la fin de ce livre, au CH. DES ANALYSES.

433. État naturel du fer. — *Le fer natif que l'on rencontre quelquefois est considéré comme de provenance aérolithique.* Il est rare et contient toujours du nickel et plus ou moins de chrome, soufre, silicium, etc.

L'oxyde de fer est très répandu. Non seulement on en trouve des *minerais fréquents, mais c'est lui qui colore presque tous nos terrains* en rouge jaunâtre. Il semble y provenir en partie au moins des pyrites, dont on trouve toujours des échantillons dans les sondages, et qui s'oxydent à l'air en produisant du peroxyde de fer et des sulfates. Il est le principe actif de la chlorophylle des plantes et des globules du sang, de la respiration des plantes, de l'homme et des animaux.

Si la Terre n'est, comme on l'a dit, qu'un boulet de canon lancé dans l'espace, et sur l'écume duquel nous vivons, on doit retrouver le fer partout.

C'est le peroxyde de fer anhydre, le fer oligiste et l'hématite rouge, qui sert à faire des brunissoirs ; le peroxyde de fer hydraté, l'hématite brune, l'oxyde magnétique, la franklinite, qui contient en plus l'oxyde rouge de manganèse et l'oxyde de zinc. Ces minerais, qui se rencontrent dans presque tous les pays, sont employés pour la métallurgie.

Continuons cette énumération par les sels divers qui sont dans la nature. Les sulfures ou pyrites, qui servent à produire l'acide sulfureux, en les brûlant, pour la fabrication de l'acide sulfurique ; les phosphates, les silicates et le carbonate, qui forme le fer spathique, et constitue un excellent minerai de fer.

Nous ne pouvons oublier ici les chromites, les tungstates, les titanates, les tantalites et les tantalates, qui acquièrent tous les jours une nouvelle importance.

SELS DE FER

434. — Pour ce qui est de l'ÉTAT NATUREL DES SELS DE FER, nous n'avons pas cru devoir les séparer de l'énumération précédente.

LEUR PRODUCTION est en général peu avantageuse par électrolyse, à part celle *des chlorures ferreux et ferriques* (**423**). Les *bromures* et iodures se font en traitant le fer par le brome et l'iode. Le fluorure, en dissolvant le fer dans l'acide fluorhydrique ; il en est de même du sulfate, car pourquoi employer le courant électrique, puisque le fer y fond naturellement ?

On pourrait produire le sulfate ferrique, comme le chlorure, en rajoutant moitié acide et en faisant dégager l'oxygène dans le sulfate ferreux, mais il y aurait une assez grande quantité d'oxygène inutilisée, et il est plus avantageux de le laisser oxyder à l'air, comme on le fait aujourd'hui pour l'acide de Nordhausen.

L'azotate de protoxyde de fer se fait par double décomposition du sulfate ferreux et de l'azotate de baryte, ou en réduisant l'azotate ferrique par l'acide sulfhydrique.

Les phosphates, arséniates, silicates, carbonates, etc., étant insolubles, se font par double décomposition.

Quant à LEUR ÉLECTROLYSE, elle s'est trouvée traitée dans les différents paragraphes de ce chapitre. Nous avons vu que c'étaient les chlorures qui attaquaient le mieux une anode en fer, que les sels ferreux étaient les seuls qui donnaient de bons dépôts de fer à la cathode. Quant au meilleur sel double pour ces dépôts, ayant essayé la résistance du sel double potassique et du sel double ammoniacal, l'avantage a été pour le second. Ces renseignements nous seront utiles pour le paragraphe suivant. On y verra pourquoi nous ne les conseillerions pas toutefois dans les analyses.

LEURS EMPLOIS principaux sont les suivants :

Le sulfate de fer sert à la fabrication de l'acide de Nordhausen et du colcothar, à précipiter l'or de sa dissolution dans l'eau régale, à préparer les fonds noirs en teinture, à la production du bleu de Prusse. Le cyanoferrure a été traité à l'article CYANOGÈNE. Le reste, comme les bicarbonates des sources ferrugineuses, a moins d'intérêt.

TRAVAIL GALVANIQUE DU FER

435. Dépôt de fer par le courant. — 1° ACIÉRAGE DES MÉTAUX. — *Roseleur* ne le conseille guère que pour les clichés typographiques. Selon lui, le bain employé contient :

Chlorhydrate d'ammoniaque	50 grammes
Sulfate de fer	25 —
Eau	1 litre

Pour tous les détails d'exécution : préparation des pièces, polissage, etc., etc., nous renvoyons au *Guide pratique du doreur, de l'argenteur et du galvanoplaste*, par *Alfred Roseleur*, ne voulant ici nous occuper que de la partie chimique pour arrêter, d'après nos études en cours, le meilleur bain d'application, par comparaison de tous ceux qui peuvent servir.

Discussion scientifique de cette formule. — Le chlorhydrate d'ammoniaque est dans la proportion de 0,95 équivalent pour 0,18 de sulfate ferreux cristallisé; le chlorhydrate domine, et le chlore se dégagera avec une quantité insignifiante d'oxygène (49). Le sel double est ammoniacal et conduira bien : l'anode en fer sera bien attaquée. Le bain est excellent.

A l'usage, il s'oxyde au contact de l'air. Donc il déposera en premier du fer mêlé de peroxyde, souillera les pièces par ces dépôts : le bain se trouble. Le sel de peroxyde dégagera sur les pièces des bulles d'hydrogène qui entraveront le dépôt : il faut couvrir.

Essai pratique. — J'essaye d'aciérer un cliché de plomb et antimoine par ce procédé. Ne pouvant faire le décapage au rouge, je le laisse séjourner assez longtemps dans un bain de soude, puis je le lave et je le passe rapidement à l'acide azotique à 18°, je rince, et je transporte dans le bain.

Le bain a été filtré, et je le recouvre de pétrole.

Hospitalier conseille dans son *Formulaire de l'électricien* 1 volt à 1°,3. J'ai improvisé une pile Callaud, à sulfate de cuivre séparé du zinc par sa densité. Comme ampères par décimètre carré, il fixe 0°,15 à 0°,25. J'ai $0^{dm2},42$: donc 0°,063 à 0°,189. En y versant de l'eau salée pour amorcer le courant, je fais monter à 0°,085; je suis dans la règle, et je déposerai 1 gramme en douze heures d'après la surface et la densité du fer.

Malgré les soins apportés, il y a un peu de sel de peroxyde. J'ai quelques taches de simili-rouille, quelques bulles d'hydrogène à expulser entre les caractères, puis le bain se règle et travaille bien.

Résultat. — Le cliché est très dur et très net. Le typographe, qui me l'avait remis, lui fit subir sans le déformer plusieurs coups de marteau, qui l'eussent brisé auparavant. L'ongle le rayait avant le dépôt; l'acier n'avait presque plus de prise après. Et le typographe jugea ainsi la question : « C'est bien réussi, mais nous avons aujourd'hui des clichés cuivrés et très résistants; je les préfère. » Et je le rangeai dans un tiroir, où il se rouilla bientôt.

2° Galvanoplastie du fer. — J'avais essayé autrefois de faire un creuset en fer par galvanoplastie. J'avais attaqué une anode de fer par un mélange de chlorure d'ammonium et d'acide chlorhydrique, et j'avais déposé, à la neutralisation du bain, le fer sur un moule d'étain. Mais, ni en couvrant, ni en ajoutant de l'alcool au mélange, je n'avais pu éviter l'oxydation du bain et les dépôts de simili-rouille. Il n'y avait qu'un moyen : la couche de pétrole à la surface.

Au bout de plusieurs jours, mon creuset était formé en mamelons durs et noirs; je fis couler l'étain et enlevai le reste au moyen d'une dissolution de soude à 100°. Je le limai : il prit une belle teinte de fer agréable et

régulière. Je le chauffai en rouge : refroidi, il ne me laissa qu'un amas de poussière rougeâtre (peroxyde) dans les doigts.

Tout dépôt, dit *Roseleur*, est un tissu perméable, à travers lequel passent les agents atmosphériques. Il s'était oxydé au travers de ses pores. Nous verrons, au CH. DU CUIVRE, comment les brevets d'Elmore sont venus pour y parer. En tous cas, la galvanoplastie du fer, pour un service à chaud, est irréalisable. *Pelouze* et *Frémy* disent que, dans cette électrolyse, il se fait un ammoniure de fer.

Le départ de l'ammoniaque et de l'hydrogène, qu'ils indiquent, est venu encore augmenter la porosité. Serait-ce pour cela de l'acier? Dans le travail si complet, que donne cet ouvrage, et si remarquable pour l'époque, car le rôle de chaque corps simple est examiné déjà dans l'acier, celui de l'azote fourni par l'ammoniaque est de donner de l'aigreur et de la dureté, et, quand il n'est pas en proportion exagérée, de favoriser même la trempe. Evidemment le terme est impropre, mais le dépôt est quand même plus dur que le fer.

436. Gravure galvanique du fer et procédé Méritens. — Nous donnons ici le procédé général, qui pourra servir de guide pour les autres métaux. D'abord il faut choisir de préférence un chlorure, parce que seul il attaque le fer sans dégagement de gaz à l'anode, et le prendre neutre, comme le chlorure de sodium, car l'acide pourrait attaquer le fer et provoquer la formation de bulles d'hydrogène, qui s'opposeraient ensuite à une attaque régulière. Pour le même motif, on doit pendre les pièces latéralement, pour éviter les dépôts qui s'y formeraient, si on les plaçait au fond du bain.

La pièce devra être recouverte à chaud d'un vernis tendre, comme le mélange de cire et d'essence de térébentine. Après le refroidissement, on découvrira au poinçon le fer, en y traçant les caractères que l'on veut produire, comme la signature de l'inventeur par exemple sur un appareil, et on pendra l'objet en anode. La cire doit rester bien adhérente après le passage du poinçon ; sinon on recommencera le tracé, et il faut un courant léger pour ne pas la déranger, et ne pas provoquer d'irrégularité dans l'attaque du métal. La gravure, qui en ressort au bout du temps nécessaire, est noire, et toujours un peu irrégulière. Si on la veut brillante, il faut la terminer au burin.

PROCÉDÉ MÉRITENS. — Le fer provoque dans les bains de cuivre, d'argent, etc., une précipitation du métal en poudre qu'il réduit par affinité supérieure, qui s'oppose ensuite à une bonne adhérence, et met dans la nécessité d'un cuivrage préalable au cyanure. Pour éviter ce travail supplémentaire, Méritens a proposé de placer le fer décapé, comme anode

dans l'eau distillée chauffée environ à 75° pendant une ou deux heures. Il se forme de l'oxydule de fer qui s'oppose à cette précipitation. On verra, par mes travaux sur le nickelage, que ce procédé part d'une donnée erronée : il faut cuivrer pour qu'il se fasse un alliage entre les métaux; le cuivre y réussit admirablement. Mais l'oxyde qu'on interpose ne vaut pas mieux que la précipitation du métal à affinité inférieure; l'un et l'autre empêchent l'alliage de se former et nuisent à l'adhérence **457**.

NICKEL :

$$\frac{Ni}{2} = 29,5.$$

En équivalent nickeleux, 1 ampère-heure = 1gr,10274.

437. Appréciation des qualités du nickel. — Nous abordons l'étude du premier métal qui ait des qualités galvaniques sérieuses pour recouvrir les métaux oxydables, mais exigeant des soins particuliers pour obtenir une bonne adhérence. Doué, quand il est poli, d'un éclat plus blanc que l'acier, mais moins blanc que l'argent, il communique, dans un nickelage bien fait, aux objets de fer et d'acier un brillant remarquable, en les préservant en plus de l'oxydation, et, aux objets de décor en cuivre ou en bronze, un lustre particulier. L'industrie du nickelage a pris de nos jours une importance considérable. Nous donnerons les indications pour l'obtenir aussi solide que le nickelage anglais, allemand ou américain.

Les rhéostats et les bobines de résistance, qui servent à régler le courant électrique, sont faits en général avec des alliages de nickel, à part quelques appareils des cabinets de physique, dans lesquels on préfère, pour des courants réduits, des alliages qui seraient trop coûteux dans l'industrie, par exemple en platine et argent, mais qui sont à l'abri de l'oxydation, et sont d'un très petit volume pour les expériences de haute précision.

On trouvera, dans ce chapitre, des indications précieuses sur le choix, la nature et le travail des rhéostats.

438. Les deux équivalents électrochimiques du nickel. — Le nickel forme avec l'oxygène deux oxydes : le protoxyde et le sesquioxyde. Nous nous sommes étendus sur les sels de sesquioxyde de fer (**420**), pour montrer qu'il n'y a qu'un travail et un équivalent sérieux, ceux des sels ferreux. Ici le sesquioxyde se décompose si facilement en présence des acides que je ne vois pas très bien comment on pourrait conduire une

électrolyse d'un sel nickelique, c'est-à-dire à base de sesquioxyde. Cependant il peut exister à l'état d'impureté dans un bain de nickel, et c'est à la présence de produits nickeliques que j'ai attribué le mauvais travail des premiers bains de nickel, que je traitais pour en faire une étude comparative. En redissolvant le dépôt de nickel fait sur une cathode de cuivre dans l'acide azotique, je trouvais sous la couche brillante un dépôt en poudre noire sous-jacent. Il est évident que, pour obtenir un dépôt adhérent, il faut l'éviter d'une manière absolue. Depuis, j'ai toujours cherché à écarter la formation ou la présence du sesquioxyde dans les bains de nickel; j'indiquerai le moyen d'y parvenir pour un bon résultat, mais il est clair que je ne puis donner, dans ces conditions, d'équivalent nickelique.

De légères retouches ont été faites à l'équivalent électrochimique du nickel. Il serait aujourd'hui :

$$\frac{58,7}{2} \quad \text{ou} \quad \frac{58,6}{2} = 29,35 \quad \text{ou} = 29,3,$$

selon les auteurs. Il est à craindre qu'il varie encore, car, dans cette catégorie, il y a toujours un peu d'hydrogène qui se dégage, et qui est dû à la décomposition de l'eau, selon sa conductibilité comparée dans le mélange. Or celle-ci varie avec la nature, la concentration et la température du bain. L'hydrogène ne réduit pas le nickel, comme il réduirait le cuivre, mais prélève une partie du courant, qu'il faudrait mesurer, et qui varierait dans toutes les opérations. Aussi je crains que nous ne soyons pas à la dernière retouche, au point de vue de l'équivalent électrolytique du nickel.

439. Sa place dans la séparation des métaux. — Au paragraphe 397, nous avons déjà suffisamment justifié la place que nous lui donnons ici vis-à-vis du cobalt, et 424 vis-à-vis du fer et du zinc. Le Ch. du Cobalt nous en donnera une nouvelle confirmation.

440. Force contre-électromotrice des sels de nickel. — La volatilisation du chlorure anhydre, quand on essaye de le fondre, même en présence du chlorure de potassium, en rend l'étude à chaud sans intérêt.

Les calories du chlorure dissous sont 93c.9, et, comme le nickel est bivalent, 46c.95 ou la moitié, qui, divisées par 23.04, font 2c.04. L'analyse électrolytique du nickel par le chlorure annulerait donc environ 2 éléments de Daniell ou 1 au bichromate. Peut-être trouvera-t-on intéressant de donner aussi celles du sulfate, soit $\frac{61c.5}{2}$ pour la formation du protoxyde hydraté = 30c.75. + 13c.1 pour sa combinaison avec l'acide

sulfurique = 43v.85, n'annulant que 1v,90. Mais ceci ne peut nous guider pour les bains de nickelage, où l'on ne réussit bien qu'avec une anode de nickel soluble, qui supprime toute force contre-électromotrice du bain.

441. Résistance des sels de nickel. — Il est très difficile de se procurer, chez les marchands, du nickel pur. Le premier que j'ai eu m'a donné des déceptions ; cependant, comme certaines fabriques l'obtiennent très pur par une électrolyse rationnelle et bien conduite, j'ai demandé à M. Poullenc de m'en procurer : j'en ai eu d'excellent, et c'est avec lui que j'ai fait tous les travaux qui vont suivre.

Le chlorure dont je me suis servi a été produit par électrolyse, en attaquant une anode de nickel pur dans l'acide chlorhydrique étendu, et préalablement dosé au moyen d'une lame de zinc. Je suivis sur l'ampèremètre Breguet jusqu'à ce que la quantité de courant nécessaire fût passée pour saturer l'acide ; il se dégageait encore un peu d'hydrogène ; je continuai quelques instants, et, une goutte d'une dissolution de carbonate de soude y formant un précipité qui ne se redissolvait pas, l'opération était terminée, sans que l'hydrogène, qui avait considérablement diminué, eût totalement disparu, comme j'en ai prévenu (438).

Ce chlorure était excellent. Je le portai dans l'appareil qui sert à mesurer les ohms-centimètre. J'insiste sur ce point, que l'acide chlorhydrique dosé était resté tout entier à l'état de chlorure de nickel dans la dissolution ; quant au nickel, il s'en dépose un peu à la fin sur la cathode, et le dosage en nickel dissous serait moins rapide et moins commode.

La résistance en ohms-centimètre pour 1 équivalent électrochimique de chlorure de nickel = 65 grammes par litre à 15° C. est 16ω.77, et pour $\frac{1}{2}$ équivalent additionné de $\frac{1}{2}$ équivalent de chlorure d'ammonium, ou 26gr,75 de ce dernier, 11ω,85. Il y a donc profit à employer un sel double ammoniacal.

Le bain de nickel, tel que nous le composerons plus loin, a une résistance de 21ω,33 à 15° C., et, comme nous le conseillons entre 50° et 100°, à 75° des 0,605 de celle à 15°, soit 12ω,90. Les bains de sulfate sont toujours plus résistants, mais ici nous y avons paré en y ajoutant deux équivalents de sulfate d'ammoniaque.

442. Étude électrométallurgique pour l'extraction du nickel pur. — Ma méthode. — Ce qui distingue essentiellement ce chapitre, c'est qu'avec le nickel nous entrons pleinement dans la voie de l'électrolyse aqueuse, et que par elle nous obtenons aussitôt des produits de choix.

Pourquoi, me dira-t-on, ne pas employer le four électrique, car M. Moissan a prouvé que les oxydes de nickel et de cobalt mélangés de charbon pouvaient donner ces métaux? Parce que précisément ces oxydes sont très rares dans la nature, et que ce qu'on obtient dans la métallurgie ne donne jamais, après le grillage, d'oxyde assez pur.

Ce que l'on trouve dans la nature peut contenir du soufre, de l'arsenic, du cuivre, du fer, du cobalt et quelques autres substances.

Le traitement par les moyens métallurgiques ordinaires en est assez laborieux.

Les premiers procédés, décrits par *Pelouze* et *Fremy*, en 1865, sont plutôt des procédés de laboratoire : dissolution dans les acides, précipitation des impuretés, ou bien des grillages méthodiques, dans lesquels on enlèvera le fer par la silice, ou, en vase clos, l'arsenic par le soufre et le carbonate de potasse.

Wagner, *Fischer* et *Gautier* indiquent tout au long les nouveaux procédés. D'abord ce sont des grillages de concentration, puis de raffinage, le passage au convertisseur, comme pour le fer, pour obtenir des mattes sulfures de plus en plus riches. D'autres traitements, pour les speiss arséniures de cobalt notamment, consistent à les griller et à les chauffer avec des fondants spéciaux. Aucun ne donne de nickel pur.

Le procédé *Mond* apporte aux précédents un remarquable perfectionnement. Le minerai, grillé pour le transformer en sesquioxyde, est réduit par le gaz à l'eau (oxyde de carbone mêlé d'hydrogène, obtenu en faisant passer au rouge de la vapeur d'eau sur du charbon), puis on soumet le nickel réduit au même gaz à basse température : 50° à 60°; le nickel se vaporise à l'état de *nickel-carbonyle*, combinaison du nickel avec l'oxyde de carbone, dont on sépare le nickel par une température plus élevée.

L'électrolyse a été employée depuis pour l'affinage des produits, après les traitements précédents; généralement on cherche à précipiter les impuretés principales, afin de diminuer le travail du courant à faire intervenir. Les usines de Balbach (New-York) et d'Oxford (New-Jersey) produisent du nickel très pur, mais les procédés ne sont pas connus.

C'est ici qu'intervient MA MÉTHODE, pour un traitement partiellement électrolytique, et qui supprime toute la portion pénible de ces opérations.

J'ai d'abord commencé par le grillage, qui enlève au nickel la totalité du soufre et de l'arsenic. L'oxyde de nickel anhydre, qui en provient, presque insoluble dans les acides sulfurique et azotique étendus ou concentrés, se dissout au contraire très bien dans l'acide chlorhydrique. Quant à l'acide sulfurique, il ne le dissout qu'à l'état de bisulfate de potasse, au rouge.

J'aurais pu aussi bien attaquer par cet acide le sulfure ou l'arséniure.

mais j'aurais sans profit dégagé des hydrogènes sulfuré ou arsénié, qui sont éminemment dangereux. Par l'eau régale, je les aurais transformés en sulfates et arséniates, amenant des produits insolubles dans l'électrolyte. Enfin le chlore, dégagé à l'anode dans l'acide chlorhydrique, m'aurait donné les mêmes inconvénients, et de plus m'aurait dissous à l'anode des métaux d'affinité inférieure, quand les métaux d'affinité supérieure auraient commencé de se déposer. Impossible par conséquent d'en faire la séparation, puisque je les aurais remélangés sans cesse, indépendamment des vapeurs délétères : chlorure d'arsenic ou d'antimoine, que ces deux derniers procédés eussent produites.

Il n'y a donc que le grillage. Théoriquement, les principes de la séparation des métaux peuvent dès lors retirer chacun des métaux à son rang : en liqueur acide les métaux précieux, moins l'argent qui a été précipité, s'il y en a, puis le cuivre, le bismuth, et, en rendant neutre, le fer (ferrique), le cobalt ; le nickel se déposerait en dernier. L'antimoine souillerait les dépôts de métaux inférieurs, puis s'évaporerait à l'état de pentachlorure d'antimoine.

Mais il est bien inutile de dépenser autant d'énergie électrique pour des métaux qui, la plupart, n'ont pas de valeur propre. Soit ! s'il y a des métaux précieux ; passe encore pour le cuivre ! Quant au reste, si l'on traite le bain par du carbonate de chaux, le bismuth, l'antimoine, l'étain et le sesquioxyde de fer seraient précipités. Il ne resterait que le cobalt et le nickel, dont on verra la séparation électrolytique au chapitre suivant. On peut remplacer le carbonate de chaux par l'hydrate de chaux, mais avec de plus grandes précautions, car un excès précipiterait les oxydes de cobalt et de nickel, tandis que le carbonate de chaux précipite exactement les autres, même le sel de cuivre, sans précipiter ces deux oxydes, sauf le seul cas de peroxyde, que la plus faible élévation de température détruit, en mélange avec les acides.

On reprend l'ensemble du précipité par l'acide azotique, qui redissout le bismuth, en rendant l'antimoine et l'arsenic insolubles, puis on le précipite par l'eau. On a le sous-nitrate de bismuth.

Quant au nickel, on le dépose par électrolyse sur des lames de nickel pur, pour l'électrolyse du nickelage.

Les procédés Goldschmidt permettent de préparer les ferronickels, aciers au nickel et autres alliages, comme pour les métaux précédents.

443. Caractères du nickel ; nickel employé comme anode. — Le nickel est un métal d'un blanc grisâtre, agréable à l'œil, inoxydable dans les circonstances ordinaires. Pour des expériences au-dessus de 100°, il se pare de toutes les couleurs de l'arc-en-ciel, et, comme il est très dur, le nettoyage en est à la suite difficile. Il fond à 1.450°.

Ce caractère réfractaire le rend peu attaquable par les acides; imperceptible avec l'acide chlorhydrique, l'attaque par l'acide sulfurique froid ou chaud, étendu ou concentré, n'est guère plus sensible. Seul l'acide azotique bouillant le dissout rapidement.

Nous allons retrouver les mêmes anomalies par le courant.

L'acide chlorhydrique, concentré ou étendu, attaque complètement l'anode de nickel, à froid et à chaud. Il ne se dégage que la petite quantité d'oxygène, inséparable de l'électrolyse des chlorures, et qui vient de la décomposition de l'eau par le courant (49).

L'acide sulfurique étendu laisse dégager tout l'oxygène à froid. L'attaque de la lame de nickel ne commence qu'à 40° C. et s'accuse par une coloration verte du liquide en contact avec l'anode, et pourtant il y a encore de l'oxygène, dont le dégagement ne cesse qu'à 48°. C'est donc au-dessus de cette température qu'il faudra faire travailler les bains de nickel, si l'on veut éviter qu'ils deviennent acides. De plus, un peu de peroxyde de nickel noir se forme à l'anode; on pourrait le détruire en le faisant bouillir avec l'acide. J'ajoute de l'ammoniaque, même en liqueur acide : celle-ci le décompose aussitôt, et en dégage de l'oxygène. Comme on n'atteint pas 100° dans l'opération du nickelage, le sel double ammoniacal est indispensable.

L'acide azotique étendu laisse dégager l'oxygène. Il ne se forme un peu d'azotate vert qu'à l'ébullition.

Dans le pyrophosphate de soude, tout l'oxygène se dégage : pas de sel produit, même à 100°.

Dans l'ammoniaque, il n'y a qu'une trace imperceptible d'oxyde produit.

Dans le cyanure de potassium, il se forme un cyanure double marron, avec dégagement de gaz, qui doit être le cyanogène (ce qui est un cas excessivement rare) et seulement dans les liquides concentrés, diminuant un peu par la chaleur[1]. Il y a de plus un résidu noir, qui doit être le peroxyde de nickel. Le cyanure de potassium jouissant de la propriété de dissoudre le nickel avec dégagement d'hydrogène, aucun dépôt ne se forme sur la cathode, où il n'y a que le dégagement d'hydrogène seul.

Les acides citrique, tartrique, tannique, laissent, à chaud comme à froid, dégager tout l'oxygène, sans formation de sels, et se brûlent dans les proportions indiquées au 207.

Le fléau de toutes ces opérations est, par l'oxygène inutilisé, la formation de sesquioxyde noir de nickel. Il y a, pour les travaux très soignés, deux moyens de l'éviter : l'un de composer son bain de nickel, en le faisant bouillir à l'état acide, l'autre en assurant la présence de

1. Ce gaz, recueilli à part, contenait du cyanogène, absorbable par l'eau de l'éprouvette, et de l'hydrogène, qu'une dissolution de potasse n'a pas réduit de volume.

l'ammoniaque dans les bains. Toutes ces indications nous seront de la plus grande utilité pour composer le meilleur bain de nickelage.

444. Actions secondaires. — Le nickel se dépose avant le chrome en faible courant (397), avant le fer (ferreux; voir 421), après le fer (ferrique), et après le zinc et le cobalt, comme on le verra surabondamment bientôt.

L'action la plus remarquable du nickel est celle qu'il exerce sur les azotates. J'ai chauffé une dissolution d'azotate de soude, puis une d'azotate de potasse avec une lame de nickel. Le sulfate de fer y a bruni fortement, et l'acide sulfurique en a dégagé franchement de l'oxyde azotique (bioxyde d'azote). Mais l'hydrate de soude n'en a pas dégagé d'ammoniaque, tandis qu'une parcelle de carbonate d'ammoniaque dans ce milieu en a dégagé immédiatement, bleuissant un papier de tournesol rougi par les acides. J'ai recommencé par une macération de deux heures à froid. Il n'y avait que quelques traces d'azotite formé; en revanche, l'hydrate de potasse en a dégagé facilement de l'ammoniaque. L'azotite s'était décomposé pour former de l'ammoniaque. Donc le nickel s'empare de l'oxygène des azotates et les fait rétrograder jusqu'à l'état d'ammoniaque.

Électrolysons maintenant une dissolution d'azotate de nickel. Nous n'aurons pas de nickel à la cathode, mais l'hydrate de protoxyde. Comme j'ai employé une anode de platine, il y a un équivalent égal d'acide pour le redissoudre, et, cependant, il ne se redissout pas entièrement. Pourquoi? Parce qu'il s'est formé de l'ammoniaque qui l'a précipité, aux dépens d'une partie de l'acide azotique qui a diminué : deux causes de précipitation qui l'empêchent de se redissoudre complètement. La présence de l'ammoniaque garantissant un protoxyde exempt de sesquioxyde qu'elle réduit, nous utiliserons cette réaction pour obtenir un hydrate de protoxyde tout à fait pur (451).

Le silicium se dépose-t-il avant le nickel? J'utilise la dissolution d'aluminium silicié dans l'acide chlorhydrique, dont j'ai parlé (364), et qui en contient des quantités énormes. Le silicium, sous un courant réduit, se dépose seul; je renverse les pôles : il s'oxyde et donne de la silice gélatineuse. Il n'y a, du reste, pas de nickel; je traite le silicium déposé par l'acide azotique bouillant : l'ammoniaque n'y donne aucune coloration après refroidissement.

L'arsénite de soude, donnant au pôle négatif de l'arsenic, forme dans les bains de nickel un arséniure noir, et produit le dépôt de nickel noir, analogue au fer forgé, mais inoxydable. Sur le nickel déjà déposé et durci, il peut n'avoir aucune prise, et, comme sur les métaux inoxydables, ne donner naissance qu'à des anneaux colorés. L'acide sulfureux

employé seul donne sur le nickel un dépôt de soufre, mêlé de sulfure marron. Les deux ensemble peuvent parer le nickel déposé et lui donner l'aspect du fer poli. Nous nous servirons de ces effets pour donner aux dépôts de nickel certains aspects réclamés dans les arts (Voir 5° du 458).

M. *Riban* conseille le creuset de nickel pour l'attaque des sulfures dans l'hydrate de potasse en fusion ignée, et leur transformation en sulfates au moyen de l'oxygène dégagé à l'anode. L'hydrate de potasse, en effet, a peu d'action sur le nickel, grâce à ses qualités réfractaires, et le nickel dans les seules parties exposées à l'air s'oxyde légèrement : mais cet oxyde se dissout dans les acides et n'oppose aucune difficulté au précipité ultérieur par la baryte; cependant cette attaque des sulfures est un peu aléatoire, et je lui préfère celle au moyen du chlore électrolytique ou de l'acide chlorhydrochlorique ou même de l'eau régale.

Dans tous ces essais, les dépôts de nickel peuvent être redissous par le chlore électrolytique, que l'acide chlorhydrique étendu d'eau dégage à l'anode, ou par l'acide azotique à l'ébullition, ou par l'acide chlorhydrochlorique. Le nettoyage des capsules de platine se fait très bien par le bisulfate de potasse au rouge.

Mais cette dissolution par le chlore électrolytique marque une nouvelle action secondaire. Dans les opérations avec anode de platine, où le chlore se dégage librement, il redissoudra toujours une faible quantité du dépôt métallique à la cathode, par suite de sa solubilité et de son séjour dans l'eau.

445. Dosage à l'état métallique. — Le nickel est le premier métal qui nous donne un dépôt régulier à l'état métallique. Son dosage est donc possible ainsi à certaines conditions. Si nous employons le sulfate de nickel, mêlé de sulfate d'ammoniaque, pour éviter la présence de sesquioxyde, nous réussirons, à condition que la liqueur ne devienne pas acide. Il faut donc employer un vase poreux. Alors voici la question qui se pose : pour éviter que l'osmose ne chasse au pôle positif de l'oxyde de nickel, il faut maintenir un courant de $0^{v},5$ par décimètre carré (Voir 120, γ), et, pour séparer les métaux d'affinité voisine, comme le nickel et le fer ferreux, il ne faut pas dépasser $0^{v},2$ à $0^{v},3$; pour le nickel et le cobalt, $0^{v},3$; mais, si les affinités sont suffisamment écartées, on le peut.

Le chlorure expose plus particulièrement à la production de sesquichlorure : à la vérité, il détruit son acide par le dégagement de chlore qui est proportionnel au dépôt de nickel, mais il détruit aussi l'ammoniaque. Même remarque que pour le sulfate : il faut un vase poreux, tout mettre au pôle négatif, et remplacer l'ammoniaque par la soude. Alors

on le peut dans les mêmes conditions. On peut même opérer sans vase poreux, s'il ne s'agit que de reconnaître le nickel et non d'un dosage rigoureux et sans retouche.

L'azotate donnerait non le métal, mais l'oxyde.

Dans les acides organiques, où l'oxyde de nickel est soluble, on le peut d'autant plus qu'ils se brûlent à la longue (Voir 207) ; mais, pour éviter le peroxyde de nickel, toujours prendre un sel double ammoniacal. Quant à l'acide sulfureux, neutralisé par l'ammoniaque, il est excellent.

Dans les simples reconnaissances, le dépôt, redissous par une petite quantité d'acide chlorhydrochlorique dans une capsule de verre, doit donner un liquide vert tendre, où l'ammoniaque forme un précipité vert pomme, qui devient soluble en bleu violet par un excès de ce réactif. Dans la dissolution, que nous en avons faite d'abord, neutralisée, le cyanoferrure de potassium forme un précipité d'un blanc verdâtre, le phosphate de soude également ; le tanin et l'ammoniaque ne doivent pas y faire de précipité d'un noir violacé (fer).

446. Emplois du nickel. — Le nickel sert, par voie galvanique, à recouvrir le fer et l'acier pour les préserver de l'oxydation et leur donner un beau brillant. On en recouvre également les objets de décor en cuivre et en bronze.

Il sert à faire des alliages, comme le maillechort, qui contient 25 de nickel, 50 de cuivre et 25 de zinc, et dont on fait des cafetières, des théières, des monnaies de billon en Allemagne, en Belgique, en Suisse ; en France, les pièces de 25 centimes sont en nickel pur.

On l'allie au fer pour obtenir le ferronickel, qui est employé concurremment au maillechort pour les rhéostats, et l'acier au nickel, qui a des qualités précieuses, surtout pour résister aux eaux de mer.

Son inaltérabilité et son lustre ont amené depuis quelque temps à en faire des ustensiles de luxe pour la cuisine et le service de table. Que vaut-il mieux à ce sujet, du nickel ou de l'aluminium ? Tous deux ont des qualités brillantes d'inaltérabilité, et leurs sels sont inoffensifs. L'aluminium a pour lui sa légèreté, l'infériorité de son prix ; son polissage exige qu'on mêle aux poudres destinées à le polir des substances dégraissantes. Le nickel est plus lourd, plus dur à polir, mais, en raison de cette dernière qualité, conserve bien son poli. Il ne s'altère pas par un chauffage modéré ; mais, employé comme creuset ou pour des graisses bouillantes, entre 200° et 300°, il s'irise des couleurs de l'arc-en-ciel, l'émeri l'attaque à peine, et il est très difficile de lui rendre son lustre à nouveau. L'aluminium pur est d'un blanc à peine bleuâtre, souvent employé mat pour éviter le mauvais effet du poli avec cette dernière teinte, et plus mou. Tous deux ont leurs qualités. Maintenant, au lecteur

de choisir. Quant à nous, électrochimistes, ses alliages sont d'un usage courant pour les rhéostats.

RHÉOSTATS

447. — Au Ch. I de la Partie préliminaire, nous avons établi tout au long ce que sont les rhéostats (Voir 4, 8, 9 et 10). Généralement on les construit en fils de ferronickel ou de maillechort. A l'air libre, le ferronickel est exposé à s'oxyder, le diamètre du fil diminue en se creusant, et tel fil qui résistait à 20 ampères, par le diamètre restreint auquel il est soumis, se brûlera pour un passage de 5 ampères par la suite. Si on l'emploie en fil nu, et s'il est en contact avec des matières inflammables, il peut causer un accident.

Certains échantillons de maillechort résistent toujours ; d'autres deviennent rapidement cassants, peuvent également occasionner des courts-circuits et partant des incendies, s'ils sont en contact avec la gutta, la gomme laque, etc.

La résistance du cuivre étant prise pour 1 ohm, à raison de 49 mètres de fil de 1 millimètre de diamètre, il ne faudrait pour un fil de maillechort de même diamètre que $3^m,715$; mais la nature hétérogène du maillechort, dans les appareils de précision, oblige toujours à vérifier.

Rappelons maintenant la *loi d'Ohm*. Le débit, exprimé aujourd'hui en ampères, est le quotient de la force électromotrice, exprimée en volts, par la résistance, exprimée en ohms. En prenant a pour les ampères, v pour les volts et ω pour les ohms :

$$a = \frac{v}{\omega}.$$

D'où l'on tire :

$$v = a\omega \quad \text{et} \quad \omega = \frac{v}{a}.$$

Connaissant deux termes de l'équation, on connaît toujours le troisième par conséquent.

Loi de Joule. — Joule a formulé une loi qui permet de savoir d'un seul coup la quantité de chaleur absorbée par un rhéostat. Elle est égale aux watts (ou produit des volts par les ampères) multipliés par le temps exprimé en secondes, et divisé par 4,17 pour les calories gramme-degré, dit *Hospitalier*. Si nous prenons 3.600 secondes pour avoir les watts-heure, nous obtenons par watt-heure $863^{cal},3$, et 1 ampère sous 110 volts ou 110 watts-heure donneront 94.966 calories gramme-degré, ou 94,966 calories kilo-degré.

Le chauffage d'un *brasero* pour bureau ou cabinet de toilette exige environ 1 320 watts-heure, d'un grand salon 3.520, d'un fer à repasser 200, pour rôtir un poulet 600 par kilo. Au restaurant *La Feria*, à l'Exposition de 1900, on a consommé 450 watts-heure par repas (*Hospitalier*, *Formulaire* 1904).

Généralement on emploie des résistances métalliques noyées dans de l'émail.

448. Effet des rhéostats sur les dynamos. — Si nous faisons tourner une dynamo sans faire passer le courant, toute l'électricité sera perdue, ce qui les différencie essentiellement des piles. Si nous faisons passer le courant par une résistance, la loi d'Ohm nous indique immédiatement ce qui passera. Mettons un service de ville à 110 volts, et un rhéostat de 11 ohms, il passera :

$$\frac{110^v}{11^\omega} = 10 \text{ ampères},$$

et, par heure, la loi de Joule donnera :

$$\frac{110^v \times 10^a \times 3.600^s}{4,17} \text{ en calories gramme-degré.}$$

On peut simplifier, comme nous l'avons vu, et, comme 3.600 secondes divisées par 4.17 se répéteront souvent, faire l'opération = 863,3 calories gramme-degré ou 0,8633 calories kilo-degré ; quant à $110^v \times 10^a$, ce sont les watts = 1.100 watts. Le produit donne 949,6 calories kilo-degré, c'est-à-dire de quoi élever 10 kilos d'eau de 94°,96 en une heure.

Est-ce tout ce que peut donner la dynamo ? Nullement ; le voisin pourra illuminer 10 becs de 16 bougies, et prendre ainsi, à raison de $3^w,3$ par bougie, 528 watts, qui, divisés par 110, font $4^a,8$.

Le suivant en prendra $4^a,5$ pour 15 becs de 10 bougies, et ainsi de suite, jusqu'à la limite des ampères disponibles.

Pourtant l'écoulement du fluide électrique fera baisser peu à peu la pression en volts, et la Compagnie sera obligée d'augmenter la vitesse pour la maintenir.

Observons qu'en vertu des équations précédentes tirées de la loi d'Ohm :

$$a = \frac{v}{\omega}, \quad \text{ou} \quad v = a\omega, \quad \text{ou} \quad \omega = \frac{v}{a},$$

si nous connaissons les volts et les ampères, nous les multiplions pour

avoir les watts $= va$; mais, si nous ne savons pas combien il passe d'ampères, nous prenons leur valeur :

$$a = \frac{v}{\omega} = \frac{110^v}{11^\omega}.$$

Si nous multiplions cette formule $\frac{v}{\omega}$ par v pour avoir les watts, puisque ce sont les ampères, nous avons :

$$v \times \frac{v}{\omega} = \frac{v^2}{\omega}.$$

Or 110 volts au carré = 12.100, qui, divisés par 11 ohms, nous donnent comme plus haut 1.100 watts ; et, si ce sont les volts que nous ignorons, nous prenons leur valeur $v = a\omega$, qui, multipliée par a, nous donne $a^2\omega$ pour la valeur des watts, car 10 ampères au carré = 100, et, multipliés par 11 ohms, font aussi 1.100 watts.

La loi de Joule s'exprime donc des trois façons :

$$\frac{v \times a \times \text{sec.}}{4,17} = \text{calories gramme-degré},$$

ou :

$$\frac{v^2 \times \text{sec.}}{\omega \times 4,17} = \text{calories gramme-degré},$$

ou :

$$\frac{a^2\omega \times \text{sec.}}{4,17} = \text{calories gramme-degré},$$

ou, pour calculer d'après les données que nous avons dans les villes, en exprimant les watts-heure par *w.-h.*, et calculant sur 3.600 secondes par conséquent :

$$w.\text{-}h. \times 0,8633 = \text{calories kilo-degré},$$

c'est-à-dire la température communiquée à 1 kilogramme d'eau. On voit qu'il faut 100 watts-heure pour l'élever de 86°,33.

Si nous remplaçons 4,17 par 9,81, nous avons les kilogrammètres, et, comme il faut 736 watts pour 1 cheval-vapeur, il faut 0,135 cheval-vapeur pendant une heure pour porter 1 kilogramme d'eau de 13°,66 à l'ébullition. Mais nous allons voir qu'il y a quelques pertes à l'opération.

Ébullition d'un kilogramme d'eau par l'électricité. — J'actionne ma petite dynamo, et fais passer le courant par un fil de maillechort de 0mm,7 de diamètre, enroulé en hélice dans un flacon contenant 1 litre d'eau (*fig.* 32). Il passe, sous 18 volts, 11 ampères, soit une résistance du fil de 1ω,6363. L'eau, qui était à 17°,5, bout après 50 minutes ou 3.000 se-

condes, ayant absorbé 82.500 calories gramme-degré. Le flacon, qui pèse 351 grammes, et, par la capacité calorifique du verre, correspond à 62 grammes d'eau, en a absorbé 5.115, soit en tout 87.615 petites calories.

La loi de Joule m'indique 18 volts × 11 ampères × 3.000 secondes = 594.000 joules, et, en divisant par 4,17 = 142.446 calories gramme-degré ou 142,4 calories kilo-degré, dont 87,6 utilisées. Il y aurait donc eu 54c,8 pour échauffer le support en bois, pour le rayonnement extérieur, la vapeur dégagée avant l'ébullition et pour l'action chimique, car, n'ayant pas pris la précaution d'isoler le maillechort de l'eau, comme il y avait aux deux bornes du rhéostat une différence de potentiel de 18 volts environ, celle de la ligne étant négligeable, il s'est formé, à l'anode, de l'oxyde de nickel vert pomme, de l'oxyde de zinc d'un blanc bleuâtre, et de l'oxyde de cuivre d'un bleu verdâtre, qui se sont déposés après l'opération au fond du flacon. Soit une perte de 38 0/0 qui paraît rationnelle.

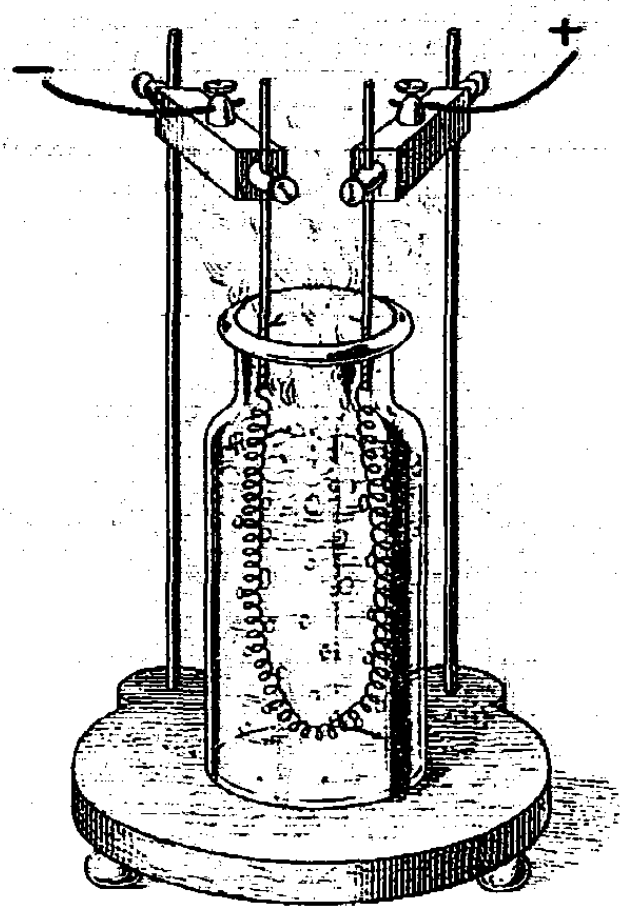


FIGURE 32.

Ainsi la loi de Joule se vérifie assez bien sur les dynamos, et nous pouvons la calculer sous ses trois formes :

18 volts × 11 ampères × 3.000 secondes = 594.000 joules.....	Qui, divisés par 4,17, font 142.446 petites calories.
1,6363 ohm × 11 ampères² × 3.000 secondes = 594.000 joules	
18 volts² : 1,6363 ohm × 3.000 secondes = 594.000 joules.....	

CONCLUSION. — *Les dynamos donnent des watts, que les Compagnies font payer aux 100 watts ou hectowatts dépensés.* D'où il suit que, si j'ai besoin d'un courant de 2 ampères pour un bain qui résiste de 5 ohms, je devrai intercaler un rhéostat de 50 ohms, et le courant sera de :

$$\frac{110^v}{50 + 5^\omega} = 2 \text{ ampères.}$$

Le rhéostat prendra $\frac{50}{55}$ des 110 volts = 100 volts, qui, multipliés par 2 ampères, font 200 watts, et le bain $\frac{5}{55}$ = 10 volts, qui, multipliés par

2 ampères, font 20 watts. Je paierai donc 220 watts pour bénéficier de 20 (10).

On trouvera dans le *Formulaire de l'électricien* d'*Hospitalier* la résistivité de tous les métaux et alliages, des principaux bains, la variation selon la température, et le courant de fusion des fils, qui est, pour les fils de 1 millimètre de diamètre, de 80 ampères pour le cuivre, de 40ᵃ,8 pour le maillechort, de 40ᵃ,4 pour le platine, de 10ᵃ,8 pour le plomb. Si le diamètre change, soit 10 millimètres pour le cuivre, on en prend le cube = 1.000, dont on extrait ensuite la racine carrée = 31,6227. En multipliant le courant en ampères qui fond 1 millimètre de diamètre, soit 80 ampères, par 31,6227, on voit que le fil de cuivre de 10 millimètres fond à 2.530 ampères. Inversement, pour le fil de platine de 0ᵐᵐ,1, dont le cube est 0,001, la racine carrée de 0,001 est 0,0316227, et, multipliée par 40ᵃ,4, le courant qui fond 1 millimètre, elle nous donne 1ᵃ,27 pour celui de 0ᵐᵐ,1. L'échauffement nécessaire à la fusion dépendant de la masse du métal, et le refroidissement dans l'air de la surface, si les fils sont recouverts d'un isolant, il faudra moins de courant pour les fondre. Ces formules permettent de calculer les coupe-circuits. C'est ainsi que le coupe-circuit en plomb qui fondrait à 100 ampères devrait avoir comme diamètre le quotient de $\frac{100 \text{ ampères}}{10^{a},8} = 9,26$, porté au carré et dont on extrait ensuite la racine cubique. L'opération faite par logarithmes donne immédiatement 4ᵐᵐ,41.

449. Effet des rhéostats sur les piles. — Tout autre est l'effet des rhéostats sur les piles. Si le zinc est parfaitement amalgamé, si elles ne perdent rien en circuit ouvert, elles gardent toute leur énergie pour l'employer en entier, quand le courant sera mis en communication.

Elles travaillent dans les bains galvaniques par leurs ampères et non par leurs watts, c'est-à-dire que, leurs volts restant invariables, elles travailleront jusqu'à limite des ampères-heure qu'elles peuvent fournir.

Ainsi prenons ma pile, telle que je l'ai décrite au paragraphe 16. Ses données sont les suivantes : 2ᵛ,2 de force électromotrice, résistance intérieure par élément 0ᵒ,66. Ses 21 grammes de bichromate de soude, le reste étant en excès, lui assurent 12,8 ampères-heure, ce qui, à raison d'un dépôt de 1ᵍʳ,18 de cuivre par ampère-heure dans un bain de cuivre, lui permet de déposer 15ᵍʳ,10 de cuivre total. Elle peut les donner lentement ou rapidement : ce sera toujours 15ᵍʳ,10, dans les conditions du moins de la pile parfaite. Je la garantis pour 10 ampères-heure minimum.

Ses watts-heure sont de 12ᵃ·ʰ,8 × 2ᵛ,2 = 28,16 watts-heure par élément. Ajoutons un second élément monté en tension. Nous aurons 4ᵛ,4, mais les 12,8 ampères-heure ne changeront pas, et les deux éléments

feront 56,32 watts-heure, mais ne déposeront encore que 15gr,10 de cuivre.

Ajoutons un rhéostat mobile, comme celui décrit *figure* 4, de manière à faire tomber juste les ampères à moitié sur l'ampèremètre. A ce moment, en branchant un voltmètre sur les bornes du rhéostat, nous constaterons qu'il prend exactement la moitié des volts, soit 2v,2. Si nous les multiplions par les ampères qui passent en ce moment, nous aurons les watts qu'il prend pour s'échauffer. En prenant 2v,2, il a annulé l'effet du second élément rajouté, nous a ramené dans le cas d'un seul, où le dépôt de cuivre est le même, et, comme il ne passe que moitié ampères, ces ampères travailleront toujours de même sur le bain de cuivre, mais exigeront le double de temps.

C'est ce que nous allons mettre en évidence, au moyen de cinq expériences. Le bichromate de soude est un produit hygrométrique, et, comme c'est lui qui décide le nombre d'ampères-heure de ma pile, l'acide sulfurique et le zinc étant en excès, je l'ai employé en dosant ce que mes liqueurs contenaient de bichromate anhydre [1]. L'amalgamation des zincs a été refaite à chaque fois, jusqu'à ce que l'eau acidulée coule comme sur une substance grasse, et que les zincs ne dégagent aucune trace d'hydrogène dans l'eau acidulée. Je me suis servi de deux éléments, et, comme moyen de vérification, de dépôt de cuivre dans le sulfate acide de cuivre. Ce bain ayant l'inconvénient de dissoudre du cuivre en présence de l'oxygène de l'air, il y aura trop de cuivre dissous à l'anode, trop peu de déposé à la cathode : j'ai pris la moyenne des deux, après les avoir chaque fois lavées et desséchées. Je continue jusqu'à ce que la force de la pile tombe à un courant insignifiant, comme une pile qui finit.

1° Dépot de cuivre sans rhéostat. — Le courant débute à 1a,6 à midi et demi ; l'après-midi, sous l'influence de la pénétration des vases poreux et de la chaleur qui règne dans le laboratoire, monte à 2a,1, puis descend à 1a,9 — 1a,5 — 1a,4, qu'il atteint vers cinq heures. A six heures et demie, il n'est plus que de 0a,75. Il y a eu une interruption au milieu de la nuit ; le lendemain matin, il repart à 0a,4 à huit heures. J'arrête à trois heures et demie du soir à 0a,18.

L'anode a diminué de 15gr,5, et la cathode a augmenté de 15 grammes, moyenne 15gr,25, qui, divisés par 1gr,18, indiquent 12,9 ampères-heure de rendement, qui sont bien près d'être *théoriques*.

2° Dépot de cuivre avec 1 ohm sur le parcours. — Le courant débute à 1a,1 à quatre heures et demie du soir, s'y maintient un moment et s'y trouve encore à six heures et demie ; le lendemain, je dois

1. Le dosage m'ayant donné 21gr,935 au lieu de 21, les ampères-heure deviennent 13,37 ampères-heure et le cuivre total que ma pile doit déposer 15gr,77.

remettre l'anode dissoute en état comme la veille, j'obtiens $0^a,7$, qui ne sont plus que $0^a,6$ à midi. J'arrête à $0^a,3$ à six heures du soir.

L'anode a perdu $15^{gr},5$ et la cathode n'en a gagné que 14, moyenne $14^{gr},75$, qui, divisés par $1^{gr},18$, correspondent à 12,50 ampères-heure, mais j'ai poussé l'épuisement de la pile un peu moins loin que la veille.

Quant au courant théorique que la pile doit donner, la résistance du bain de cuivre étant de $0^\omega,9$, dans le premier cas nous avons :

$$\frac{4^v,4}{1^\omega,32 + 0,9} = 2 \text{ ampères},$$

et dans le second :

$$\frac{4^v,4}{1^\omega,32 + 0,9 + 1} = 1^a,33 ;$$

je donne ces indications pour qu'on saisisse bien les variations causées par les piles.

3° Dépot de cuivre avec 2 ohms sur le parcours. — Ici le courant théorique est de :

$$\frac{4^v,4}{1^\omega,32 + 0,9 + 2} = 1^a,04.$$

Je débute à 1 ampère à six heures du soir : j'ai la même interruption, je retrouve $0^a,85$ en remettant tout en état le matin, $0^a,4$ à midi, et je finis le soir à $0^a,4$. Cette force rémanente, comme au 2°, a été mesurée en enlevant les ohms, pour que les trois expériences soient comparables. J'ai donc poussé encore un peu moins loin l'épuisement de la pile. Je termine à six heures du soir.

L'anode a perdu $14^{gr},4$ et la cathode a augmenté de $13^{gr},5$, moyenne $13^{gr},95$, correspondant à 11,82 ampères-heure.

4° Dépot de cuivre avec 16 ohms sur le parcours. — Le courant théorique devrait être de $0^a,24$; je ne les ai pas, car sur les piles l'influence d'un grand nombre d'ohms exagère toujours les résistances. De plus, c'est une pile à grand débit, à laquelle j'ai assuré une constance suffisante, mais j'ai dû la laisser travailler pendant cent quarante-deux heures : forcément elle a dû perdre. On ne monte pas une pile de cette force pour lui opposer de telles résistances pendant un temps aussi long. Elle finit à $0^a,14$ sans résistance, mesurée après trois minutes de contact, pour laisser tomber le coup de fouet.

L'anode a perdu $11^{gr},5$ et la cathode a gagné 9,7, moyenne 10,6, correspondant à 9 ampères-heure. J'ai prévenu qu'il pouvait y avoir un peu de déconvenue, dans les circonstances exceptionnellement défavorables où nous nous sommes placés. Mais, pratiquement, il est bien évident, en dehors de ces cas, que l'on peut garantir 10 ampères-heure à cette pile.

5° Dépot de cuivre avec 1v,22 d'opposition au courant. — Cette étude ne serait pas complète si nous ne la comparions pas également aux pertes pouvant provenir d'une force contre-électromotrice de polarisation. Au lieu d'opposer des ohms, je mets une lame de platine et non une de cuivre comme anode, sauf, au lieu de remplacer celle-ci qui se dissout, à remplacer le sel qui se décompose. Dans les mêmes conditions, la cathode a gagné 13gr,5. Le contrôle me manque pour l'anode, ayant choisi une anode insoluble, mais je retombe pour la cathode avec le 3°, et je prends le même chiffre : 11,82 ampères-heure. J'avais fini à 0v,1 et ici à 0v,3.

Conclusion. — Ces expériences, pendant lesquelles la pile a été montée au moins vingt-quatre heures, pour les 1°, 2°, 3° et 5°, ont permis à un peu d'acide chromique de venir mouiller les zincs et de les attaquer en dehors du courant. Quelques causes de déperdition, même en dehors de celle-là, existent dans toutes les piles : ainsi le zinc, si bien amalgamé soit-il, s'attaque toujours un peu par la montée de bulles d'hydrogène, etc. Aussi, dans le 1°, voyons-nous 0,47 ampère-heure perdu dans cet intervalle. Dans le 2° et le 3°, j'ai opéré à peu près pendant le même laps de temps, mais le débit a été diminué par les ohms mis sur le parcours ; la force rémanente de la pile est donc plus grande, et le rendement inférieur. Même réflexion pour le 5°. Quant au 4°, la pile est restée montée six jours, et les causes de déperdition se sont beaucoup accentuées.

Si nous tenons compte de ce fait, il y a concordance, à peu près comme si les rhéostats n'avaient rien enlevé à la faculté de déposer du cuivre par le courant, en un mot comme si les ampères-heure de la pile n'avaient pas été modifiés, et ne l'avaient pas été davantage par la force contre-électromotrice du dernier bain. C'est là une constatation très importante pour la pratique. La pile a été assez souvent délaissée pour lui substituer partout la dynamo, et il est bon de savoir qu'elle présente quelques avantages[1].

Malheureusement elle a aussi des défauts. Nous avons vu cette chute rapide du courant, et qui tient en grande partie à la résistance de l'acide sulfurique, quand il a dissous du zinc (Voir le tableau du 265). Une seconde raison, c'est que, pour ces piles très conductrices surtout, elles n'obéissent pas rigoureusement à la loi d'Ohm, mais que les résistances exagèrent toujours leur effet. J'ai mis sur 4 éléments, qui m'ont donné 2a,4 mesurés pendant un quart d'heure, soit :

$$\frac{8^{v},8}{2^{a},4} = 3^{\omega},66 \text{ de résistance intérieure,}$$

1. Cette constatation est entièrement applicable aux accumulateurs.

au moment de l'opération, successivement :

1 ohm,	2 ohms,	4 ohms,	8 ohms,	16 ohms,	32 ohms,

qui eussent dû produire :

1^{a},88,	1^{a},55,	1^{a},15,	0^{a},75,	0^{a},46,	0^{a},24 ;

j'obtins seulement :

1^{a},88,	1^{a},20,	0^{a},75,	0^{a},33,	0^{a},25,	0^{a},10.

Ceci se reproduit plus ou moins avec toutes les piles ou les accumulateurs, mais disparaît par un grand nombre de couples ou de faibles résistances.

OXYDES DE NICKEL.

450. — Il y a deux oxydes intéressants : le protoxyde, que dans l'eau on obtient toujours hydraté, comme tous les autres oxydes du reste, et le sesquioxyde. Il est facile de les obtenir tous deux. Il existe un oxyde plus riche en oxygène qu'on a obtenu par la réaction de l'eau oxygénée sur l'hydrate de protoxyde. Il est excessivement instable. Nous en parlerons, comme se formant dans l'*Accumulateur Edison* (587).

451. Production de ces oxydes. — Si l'on ne désire qu'un protoxyde impur, comme c'est le chlore qui attaque le mieux une anode de nickel, le procédé ordinaire de l'attaquer par le chlorure de potassium ou de sodium, qui produit du chlorure de nickel à l'anode, de la potasse ou de la soude à la cathode, pourrait suffire. Mais le fléau de l'électrolyse des sels de nickel est la formation de sesquioxyde, qu'on trouve dans certains sels du commerce et dans un grand nombre d'électrolyses de ces sels. Je me suis particulièrement étendu sur l'électrolyse des sels de sesquioxyde de fer, pour montrer que le travail des sesquioxydes dans les bains est toujours mauvais.

Or le sesquioxyde se forme dans un grand nombre de cas. Mêlez de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique dans l'eau et dissolvez-y de l'hydrate de protoxyde de nickel, vous aurez un liquide noir où l'iodure de potassium et l'amidon vous décèleront une masse de sesquichlorure (trichlorure aujourd'hui depuis l'adoption des formules atomiques), du reste instable et cédant son chlore avec la plus grande facilité. Attaquez une anode de nickel par du chlorure de potassium, l'anode noircira ; ajoutez un peu d'acide sulfurique pour isoler un peu d'acide chlorhydrique et ajoutez les mêmes réactifs, l'amidon deviendra violet. Prenez

un chlorure de nickel du commerce, vous y constaterez la présence de sesquichlorure (trichlorure aujourd'hui) de la même façon. L'oxygène, qui se dégage avec l'acide sulfurique étendu à froid, en formera un peu, et le cyanure de potassium beaucoup.

Mais on le détruit avec la même facilité : 1° par les acides minéraux bouillants ; 2° par la présence de l'ammoniaque dans les bains ; 3° par des réducteurs comme l'acide sulfureux ou le zinc.

Utilisons maintenant la belle action secondaire indiquée au **444**. L'électrolyse de l'azotate de nickel donne de l'hydrate de protoxyde, par réaction de la poudre de nickel déposée, pour transformer l'acide azotique en ammoniaque, qui précipite complètement cet oxyde et se transforme en azotate d'ammoniaque. Mais ceci ne constitue pas une préparation courante, car l'acide azotique n'attaque pas une anode de nickel, reste libre dans la liqueur et en redissout une trop grande partie ; j'y ajoute donc un peu de chlorure de nickel, dont le chlore part en premier, l'attaque et reforme indéfiniment l'azotate par double décomposition, jusqu'à épuisement de l'acide azotique dans le bain. On obtient ainsi un très beau protoxyde, couleur vert pomme, et ne dégageant pas d'oxygène dans les acides bouillants ; voici la formule :

(En équivalents) $8Ni + 2(NiO,AzO^5) + 14HO = 10\,NiO,HO + AzH^3,HO,AzO^5$.
(En formule atomique) $8Ni + 2(AzO^3,2Ni) + 14H^2O = 10Ni\,OH^2 + 2(AzO^3AzH^4)$.

En un mot, 8 de nickel se sont oxydés et ont formé 8 d'oxyde pour 8 équivalents d'électricité, 1 d'oxyde s'est en outre précipité par la disposition de 1 équivalent d'acide et 1 d'oxyde précipité par l'ammoniaque formée dans le bain. Total 10.

Voilà une fabrication merveilleuse et qui réussit admirablement dans la pratique ! Il ne reste, en redissolvant cet hydrate dans les acides, qu'un peu de poudre de nickel métallique, qui fond en dégageant quelques bulles d'hydrogène.

Quant à la préparation du sesquioxyde, elle est des plus simples. On prend un chlorure de potassium ou de sodium, sans trace d'ammoniaque, on attaque une anode de nickel, et on obtient ainsi un protoxyde, mêlé d'une petite quantité de sesquioxyde. Puis on remplace par une anode de platine : le chlore se dégage, et, en présence de la potasse ou de la soude qui tend à s'emparer de l'acide chlorhydrique, le chlore décompose l'eau, s'empare de l'hydrogène pour former cet acide et reporte l'oxygène sur le protoxyde pour le transformer en sesquioxyde : le précipité devient tout noir. Il faut un demi-équivalent d'électricité en plus de celui employé pour faire le protoxyde, sesquioxyde voulant dire une fois et demie autant d'oxygène.

452. Actions secondaires. — L'électrolyse à chaud ne présente aucun intérêt. Le chlorure se volatilise au rouge, même en présence du chlorure de potassium ; le sulfate et l'azotate se décomposent.

L'oxygène, par la difficulté de dissoudre l'anode de nickel dans les oxacides, restant libre, peroxyde partiellement le nickel ; le cyanogène donne des quantités de poudre noire qui sont probablement causées par un sesquicyanure instable, perdant rapidement son acide cyanhydrique, par suite du peu d'affinité du sesquioxyde de nickel pour les acides.

Mais l'action la plus remarquable est celle du chlore. Le chlore libre, par son action sur les éléments de l'eau, en présence d'une base alcaline, peroxyde le nickel ; mais, en liqueur acide, comme il se fait en même temps de l'acide chlorhydrique, celui-ci dissout le sesquioxyde formé, et donne naissance à un sesquichlorure peu stable, aujourd'hui trichlorure, que la moindre chaleur décompose. Aussi, pour obtenir le sesquioxyde, nous avons employé le chlorure de sodium, pour qu'il se formât dans le bain autant de soude qu'il pouvait se former d'acide chlorhydrique. L'ammoniaque le décompose ; aussi tous les bains sérieux en contiennent-ils ; elle blanchit considérablement tous les dépôts de nickel.

Pour montrer combien les composés oxygénés du chlore sont instables, quand ils sont unis à l'oxyde de nickel, si l'on chauffe du chlorure de chaux avec du chlorure de nickel, pour obtenir, par double décomposition, un hypochlorite de nickel pouvant se transformer en chlorate, ce dernier se décompose et donne de l'oxygène et du chlore ; le chlore est retenu par la chaux, et l'action continue, en dégageant tout l'oxygène contenu dans l'hypochlorite, puis dans le chlorate formé par l'action de la chaleur, pour une pincée de chlorure de nickel. Il en est de même avec le chlorure de cobalt.

L'oxyde de nickel précipite les oxydes inférieurs, comme l'oxyde de cuivre, le peroxyde de fer, mais pas l'oxyde de cobalt, comme on l'a vu à l'*électrométallurgie du nickel*, où la chaux, judicieusement employée, précipite tous les métaux inférieurs d'abord, et, si l'oxyde de nickel est par hasard isolé, il reprécipite les autres ; il en est de même de l'oxyde de cobalt, à moins qu'il n'ait été préalablement peroxydé, et qui opère de la même façon à l'état de protoxyde.

453. Caractères et dosage. — Le peroxyde de nickel est noir, décomposable et ramené à l'état de protoxyde par la calcination, ou en le chauffant avec les acides ; il dégage de l'azote avec l'ammoniaque ; il est réduit par les corps réducteurs, comme l'acide sulfureux. On peut doser l'excès d'oxygène qu'il contient, en le chauffant avec l'acide chlorhydrique et en dosant le chlore qu'il dégage.

Le protoxyde hydraté est d'une couleur vert pomme, qu'il commu-

nique à presque tous ses sels. Il est soluble dans l'ammoniaque, à laquelle il communique une teinte d'un bleu légèrement violet. Il se distingue du cuivre, en ce que le cyanoferrure le précipite en vert pomme et non en marron, et son carbonate ne noircit pas à l'ébullition. Anhydre, il a une couleur gris cendré et ses sels anhydres sont jaunes.

Son dosage, qui se fait par l'hydrate de potasse ou l'acide oxalique, est laborieux, et sa séparation avec les autres métaux presque indéchiffrable. Il y a autant de méthodes que de séparations dans la chimie ordinaire. L'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium doivent être maniés avec un soin extrême ; s'agit-il du cobalt, que l'on sépare par l'azotite de potasse ou l'oxalate d'ammoniaque, l'opération reste délicate. Le fer, le manganèse donnent lieu à des travaux érudits. Or les *Chimies*, ordinairement, ne s'occupent que des métaux qui précèdent et rejettent les difficultés ultérieures sur les chapitres suivants. Le cuivre, à lui seul, a une masse de propriétés communes avec le nickel : la couleur de ses sels, la solubilité de son oxyde dans l'ammoniaque, qu'il colore aussi en bleu ; les sulfures alcalins précipitent les sels de nickel : le sulfure de nickel produit par eux s'attaque ensuite difficilement par les acides, comme le sulfure de cuivre ; les acides chlorhydrique ou azotique concentrés dissolvent également le sulfure de nickel et ceux des dernières sections.

En chimie électrolytique, le nickel se dépose à son rang. On le redissout dans une capsule de verre, où on a mis de l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide chlorique : il se forme d'abord du sesquioxyde noir, que l'acide chlorhydrique redissout presque instantanément. L'ammoniaque précipite en vert, en excès donne un liquide bleu. Il est rangé parmi les métaux qui ne se déposent pas en liqueur acide ; son dépôt est blanc, deux caractères qui le distinguent immédiatement du cuivre.

On verra son analyse électrolytique au Cu. DES ANALYSES.

454. État naturel du nickel, de son oxyde et de ses sels. — On trouve le nickel natif dans le fer météorique.

L'oxyde de nickel est rare dans la nature. On en a trouvé en Pensylvanie, uni au fer chromé.

En revanche, on trouve le sulfure, le protoarséniure ou *kupfernickel*, le biarséniure, l'arséniosulfure, l'antimoniosulfure, l'arséniate, l'arsénite, le silicate.

Wagner, *Fischer* et *Gautier* citent le silicate de nickel et de magnésie, exploité en Nouvelle-Calédonie, des minerais de fer et de cuivre nickelifères de l'Amérique et de l'Oural. Le nickel est donc assez répandu. On le trouve en Autriche ; il y a dans le canton du Valais (Suisse) des arséniures doubles de nickel et de cobalt. Mais généralement les mine-

rais sont pauvres en nickel et exigent de longs traitements dans l'industrie; ils peuvent être simplifiés par l'électrométallurgie.

455. Sels de nickel. — L'oxyde de nickel impur que nous avons obtenu (451) peut être dissous à l'ébullition dans les acides, qui décomposent la petite quantité de sesquioxyde de nickel qu'il contient. Si c'est pour composer un bain de nickel, on sature ensuite par de l'ammoniaque à froid : on peut de cette façon obtenir un sulfate très pur, préférable à ceux du commerce et ne donnant pas de déceptions.

A part l'électrométallurgie, que nous avons déjà étudiée, leur emploi a surtout pour but la composition des bains de nickelage. Comme nous donnons à cette étude une très grande extension, nous y renvoyons pour éviter des redites inutiles.

Quant à l'oxyde très pur que nous avons signalé, il donne immédiatement des sels très purs avec les acides froids.

ÉTUDE COMPLÈTE SUR LE NICKELAGE

456. Travaux préparatoires. — Le public ne se rend pas toujours compte de ce que sont ces opérations délicates, qui permettent d'étaler aux vitrines, et de lui mettre dans la main des objets miroitants, doués d'un poli admirable, et qui, quel que soit le métal adopté, flattent toujours l'œil agréablement. Le cuivre, au moment où on le polit, est en effet aussi beau que l'or, l'acier poli est d'un ton agréable, mais tous sont exposés à l'oxydation et à perdre leur lustre plus ou moins rapidement. On a donc distingué quelques métaux peu altérables dans les circonstances ordinaires, comme le nickel, l'argent, l'or, le platine, dont on recouvre ceux qui sont plus sensibles à l'action des agents atmosphériques, tels que le fer et l'acier, le zinc, le cuivre, le bronze et le laiton. Mais le polissage de ces objets doit en grande partie être exécuté auparavant.

Pour des lustres, suspensions ou candélabres, des objets destinés à être vus de loin, une fonte soignée et lustrée, quelques retouches légères, un gratte-bossage bien fait, sont à peu près suffisants.

Pour les petits objets de luxe ou d'étalage, il faut souvent le poli parfait. On doit ratteindre les traces de lime ou de burin, après leur avoir donné une forme agréable, par des outils d'un grain plus fin, employer les différents numéros d'émeri, les poudres à polir qui enlèvent les derniers traits, avant d'aborder le brunissoir et le colcothar. Les brosses métalliques ne suffiraient pas à enlever les traits de lime,

les bosses et les creux, la surface noire du fer qui a été au feu, ou les parties soufflées ou défectueuses du bronze coulé.

Or, tout ce qui est travail mécanique doit être terminé avant de songer au nickelage de ces objets.

Toutes ces opérations pratiques sont admirablement décrites dans le livre de *Roseleur*, dont nous avons parlé. On y trouvera également tous les procédés de décapage, de passage au feu ou aux acides, le traitement par la lessive de potasse ou de soude pour les pièces qui ne peuvent être chauffées, et dont il importe de faire toujours le dégraissage avant de les transporter dans le bain galvanique, le moyen d'obtenir le mat, etc., et, après le dépôt, le dernier polissage, s'il y a lieu, et les méthodes employées pour en varier la teinte. Pour toutes ces opérations, nous y renvoyons purement et simplement.

457. Importance d'obtenir un alliage entre les deux métaux. — Ce que je me réserve, c'est la discussion du travail électrochimique entièrement. Nous avons d'abord vu qu'il fallait écarter à tout prix la présence du sesquioxyde de nickel dans les bains, et la manière de l'éviter en faisant bouillir en liqueur acide, et en saturant ensuite d'ammoniaque, l'avantage des sels doubles ammoniacaux pour en empêcher la formation dans le bain.

En second lieu, il faut une anode en nickel pur, car toute trace d'acide, formé sur une anode insoluble et restant libre, donnerait naissance à de l'hydrogène, et j'ai vu l'hydrogène soulever, même dans le bain, de petites paillettes de nickel; s'il y en a la moindre trace, il n'y a pas d'adhérence possible; de plus, il le faut pur, sinon le nickel déposé, s'il contenait la moindre trace de cuivre, précipiterait du cuivre non adhérent sur la cathode, une éponge de cuivre qui se nickèlerait à son tour, et l'on n'obtiendrait plus de dépôt convenable à la suite.

En troisième lieu, si l'on se sert du sulfate, et nous le conseillerons, l'anode n'est attaquée convenablement qu'à chaud ; à froid, l'acide reste libre et cause tous les mécomptes du nickelage français.

En quatrième lieu, le zinc, le fer, l'acier doivent être passés au bain de cyanure de cuivre préalablement, afin qu'il se fasse un alliage entre les métaux en contact. Pourquoi se sert-on de passage au nitrate de bioxyde de mercure pour la dorure du cuivre ? Ce n'est pas seulement pour constater si le décapage est bien fait, comme *pierre de touche* autrement dit. C'est parce qu'il se fait ainsi un alliage entre le cuivre et l'or, et certains praticiens renouvellent le dépôt de mercure et d'or, puis chauffent pour réaliser les conditions de la dorure au mercure.

Voulez-vous une preuve qu'il se fait souvent un alliage dans les dépôts galvaniques (je parle de ceux qui ont de l'adhérence ? On argente

aujourd'hui les glaces au moyen d'azotate d'argent et d'acide tartrique, dissous dans l'ammoniaque. On étend cette dissolution sur la glace bien nettoyée, on porte à 40°, l'argent est réduit et la glace est argentée. J'ai essayé, dans un bain de cuivre qui ne dissolve pas l'argent (sulfate de cuivre par exemple), de déposer une couche de cuivre sur une glace que j'avais ainsi argentée. L'argent était resté à sa place, mais, vu au travers de la glace, il était devenu rouge. Il s'était donc formé un alliage, où le cuivre dominait assez pour avoir substitué sa couleur à celle de l'argent.

Lorsqu'on soude avec de l'étain, la masse de cuivre, que le soudeur tient à la main, pour transporter la goutte d'étain et la faire adhérer, se creuse peu à peu : il se forme donc un alliage. Il s'en forme un second sur la surface soudée, facile avec le zinc; avec le cuivre, il faut que le cuivre ait le temps de chauffer, pour que l'étain prenne : mais, s'il s'agit du fer, il faut le présenter au feu, ou bien la soudure ne tient pas. Il a donc fallu de plus en plus de chaleur, à mesure que le métal à souder était plus réfractaire.

Avec le fer et le nickel, nous n'avons pas à songer au mercure. Mais le cuivre, qui sert à braser le fer, forme un alliage excellent avec lui. Il s'allie admirablement au zinc. Quant au nickel, il a tellement d'affinité pour le cuivre qu'il est très difficile dans le commerce de trouver du nickel qui en soit exempt. Mais il le faut obtenir adhérent; c'est pourquoi il n'y a que les bains de cyanures, le zinc et le fer précipitant dans les autres du cuivre en poudre ou en paillettes sans adhérence.

On peut en apparence nickeler le fer directement, même le fer noirci au feu, également le fer oxydulé à la surface (procédé Méritens), mais alors il ne se fait pas d'alliage, et le nickel ne tient pas; dans ce dernier procédé, le fer s'était même peroxydé en dessous.

Il ne faut pas oublier que le zinc et le fer se nickelent *au trempé*, qu'ils décomposent les bains de nickel par conséquent, et que les dépôts *au trempé* sont toujours peu adhérents. C'est cependant sur une couche de ce genre que se fait ultérieurement tout le dépôt, sans qu'il y ait adhérence au point de contact des métaux. Que peut-on obtenir de bon dans ces conditions? On charge de plus son bain de produits ferreux, qui le saliront par des dépôts ferriques ensuite, et déposeront du fer dans le nickel.

Quant au laiton, je l'ai laissé en contact des sels de nickel, il ne les a pas réduits; son nickelage est plus délicat pourtant.

458. Quel est le meilleur bain de nickelage? — Les conditions précédemment énumérées étant remplies, il n'y a plus qu'à rechercher quel est le meilleur bain de nickelage, et la densité de courant à faire intervenir : d'abord le meilleur bain.

1° Bain de sulfate. — Pour moi, ce qui cause les mécomptes de tous les bains français, c'est avant tout leur acidité. Le bain acide donne de l'hydrogène, et l'hydrogène soulève le métal. Aussi le bain de sulfate ne doit-il être employé qu'entre 50° et 80°, pour attaquer entièrement l'anode, qui doit être en nickel pur. Il ne faut pas y mettre d'acides organiques, qui se brûlent partiellement et n'attaquent pas l'anode (443), ni à froid ni à chaud, et partent toujours en premier, en empêchant l'attaque par l'acide sulfurique au-dessus de 48°, ni d'autres sels que le sulfate d'ammoniaque, car l'ammoniaque remplit un rôle qu'il est important de ne pas diminuer. Il faut un bain absolument neutre, et n'ajouter ni carbonates ni oxydes, qui ne donnent pas la neutralisation immédiate ; les premiers même donnent des gaz que nous évitons avec le plus grand soin, car l'acide carbonique se dégage en masse avec l'hydrogène, qu'il faut écarter à tout prix, et exagère encore son effet funeste. A ces conditions, on obtiendra un nickelage aussi solide que le nickelage anglais, allemand ou américain, toutefois en observant les conditions précédemment décrites (457). Quant à la densité de courant, il ne faut pas dépasser 0ᵃ,15 à 0ᵃ,3 pour un bon dépôt. Au-dessus, les pièces noircissent par du nickel en poudre.

Roseleur conseille :

Sulfate double de nickel et d'ammoniaque.....	600 grammes
Sulfate de nickel pur	300 —
Sel excitateur.....	300 —
Eau.....	10 litres

Cette formule est bonne, sauf à faire disparaître les sels excitateurs et avec toutes les réserves que nous venons de formuler. De plus, le courant ne doit pas dépasser 0ᵃ,15 à 0ᵃ,3 par décimètre carré.

Mais je préfère de beaucoup calculer sur 10 grammes de nickel par litre, avec 1 équivalent électrochimique de sulfate de nickel pour 2 de sulfate d'ammoniaque. On prend 1 équivalent, soit environ 50 grammes d'acide sulfurique, qu'on étend d'eau et dans lequel on fait dissoudre $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'oxyde de nickel hydraté, soit 15ᵍʳ,5, contînt-il du sesquioxyde ; on fait bouillir pour détruire la moindre trace de ce dernier, puis à froid on neutralise par l'ammoniaque jusqu'à l'apparition du précipité. La quantité est ensuite étendue, de manière à former un litre de bain de nickel. On filtre ou on décante. J'ai parfaitement réussi dans ces conditions.

Quant à déposer 1ᵍʳ,8 de nickel par heure et par décimètre carré, comme le cite *Hospitalier*, d'après *M. Delval*, soit 1ᵃ,63, c'est une vitesse de courant beaucoup trop forte, et avec laquelle on a toujours du noir qui est du nickel en poudre.

2° Bain de chlorure. — D'abord, il faut se méfier du chlorure du commerce, dans lequel j'ai relevé, au moyen de l'iodure de potassium et de l'amidon, des masses de sesquioxyde ou, si on le préfère, de sesquichlorure anciennement, trichlorure aujourd'hui. Cependant, dans les densités de courant indiquées, on réussit encore à peu près à froid, mais à chaud la cathode noircit démesurément. Je le crois moins bon après essais, d'autant qu'il conserve plus facilement le sel nickelique, et qu'il le produit toujours un peu.

3° Bain a l'ammoniaque. — L'ammoniaque n'attaque pas l'anode, mais je le prépare en précipitant le chlorure et redissolvant l'oxyde par un excès d'ammoniaque. Le chlore part en premier et le fait travailler.

Les bains à l'ammoniaque sont très résistants et sujets à s'altérer en perdant rapidement leur ammoniaque à l'air. J'ai eu un dépôt d'une blancheur éclatante, mais ces résultats ne sont pas constants : le bain est trop cher et trop altérable, indépendamment de la résistance qu'il oppose au passage du courant. Je ne le conseille pas, d'autant que, dans des essais ultérieurs, la cathode a noirci sur les bords. L'effet de l'ammoniaque libre est d'ailleurs désastreux sur la cathode en cuivre.

4° Bain au cyanure de potassium et au pyrophosphate de soude. — Le cyanure de potassium redissout tout le nickel à la cathode, en dégageant de l'hydrogène, attaque mal l'anode, et donne lieu à des dépôts noirs (443). Ces dépôts noirs sont certainement du sesquioxyde de nickel, car le nickel en poudre y fond rapidement en dégageant de l'hydrogène, et ceux-ci s'y forment abondamment, ne s'y dissolvent pas et n'y dégagent rien.

Le pyrophosphate n'attaque pas l'anode (443) ; mis dans un bain qui l'attaque, il forme sur celle-ci des précipités qui ne se redissolvent qu'à chaud.

On conseille, avec ces deux produits, des bains qui donnent du nickel noir, et qui sont cités dans *Roseleur*. Je ne les approuve pas. Ces bains composés ont tous les défauts de ces deux sels que je viens de signaler.

J'essaye la première formule : pyrophosphate de soude, sulfate de nickel, sulfate d'ammoniaque. Ce bain, mauvais à froid, laisse dégager l'oxygène à l'anode, et de plus l'hydrogène à la cathode. A chaud, il s'emplit de flocons insolubles, sur l'anode et dans la liqueur, qui interceptent le courant, sans résultat sensible, si ce n'est de brunir légèrement la cathode. J'ajoute un peu de cyanure de potassium, comme dans la seconde formule : le liquide s'éclaircit ; en nettoyant l'anode, le courant reprend. Il se forme un faible dépôt légèrement tacheté de noir. Il ne résiste pas à un simple frottement de blanc de Meudon.

Je reprends par le bain de nickel fait dans les mêmes proportions que le précédent, mais en y ajoutant d'abord le cyanure : je n'obtiens aucun

dépôt. Je renforce en cyanure de nickel, pour en saturer le cyanure de potassium, et je chauffe. Il y a toujours de l'hydrogène à la cathode; en recourant au pyrophosphate, le bain s'améliore un peu, et je finis par avoir un léger dépôt gris de fer. Mais, à ce moment, le vase électrolytique que je chauffe au bain-marie est plein de flocons.

Je termine par le bain à l'ammoniaque, en le maintenant entre 0ᵃ,15 et 0ᵃ,3 par décimètre carré. L'addition de pyrophosphate de soude en forme un excellent bain; mais, si j'ajoute du cyanure, l'hydrogène repart à la cathode, et l'anode se charge de précipité vert (pyrophosphate de nickel), jaune (cyanure de nickel), bleu (oxyde de nickel dans l'ammoniaque). Un peu plus les redissout, et aucun dépôt ne se fait plus à la cathode.

La conclusion pour l'action de ces deux produits est celle-ci :

Le cyanure de potassium est impropre; il redissout tout le nickel déposé à la cathode; mais, dans les meilleures conditions (de saturation par le cyanure de nickel, d'association avec d'autres produits qui tempèrent son action dissolvante), où il s'en dépose un peu, la production de sesquioxyde de nickel forme dans l'intérieur du métal déposé un pointillé de sesquioxyde de nickel, qui lui donne un aspect grisâtre et qu'on découvre en redissolvant le métal dans l'acide azotique.

Le pyrophosphate de soude forme des flocons de pyrophosphate de nickel, insolubles à froid dans l'excès de pyrophosphate de soude, et des amas sur l'anode. Lui aussi redissout en partie le métal déposé à la cathode. On n'arrive à le faire travailler qu'avec le cyanure comme dissolvant, et le résultat est insignifiant, en présence du courant dépensé, et n'a rien de flatteur à l'œil : l'aspect terne du fer ouvré; ou avec de l'ammoniaque : alors il travaille bien, mais l'ammoniaque en rend le dépôt métallique blanc, et le but est manqué.

5° Action de l'arsenic et du bisulfite de soude pour avoir le nickel noir. — L'arsénite de soude, étant mis dans le bain, donne un dépôt d'un brun noir, mais y est peu soluble. L'acide sulfureux, mis à la suite sous forme de bisulfite de soude (acide), donne un aspect de fer poli.

Pour parer le nickel déjà déposé, l'arsénite de soude y donne successivement les reflets du prisme : bleu, jaune, rouge, etc. Le bisulfite de soude, un dépôt jaune, marron, puis noir. Les deux ensemble, une nuance gris de fer, adhérente pour le tripoli et enlevée par l'émeri.

Nous avons promis de tout indiquer. Les procédés ordinaires ne réussissant pas, nous avons pu, par des recherches générales, indiquer le moyen de donner à l'imitation d'une suspension antique le ton du fer poli ou du fer forgé, qui ne redoute pas l'oxydation.

Conclusion générale pour les bains de nickel. — Le seul bain qui

ne m'ait pas donné de déception est le 1° au sulfate d'ammoniaque, chauffé entre 50° et 80°, avec une anode de nickel pur, et une densité de courant de 0ᵃ,15 à 0ᵃ,30 par décimètre carré, au-dessus de laquelle on a un dépôt noir sur la cathode qui disparaît avec un débit ainsi réglé, et en observant toutes les prescriptions indiquées. Ce dépôt noir est du nickel pur.

Le bain de chlorure est mauvais à chaud, s'améliore à froid ; mais, même en observant la densité de courant que j'indique, après un très grand nombre d'expériences, j'ai toujours constaté qu'on est exposé à avoir un peu de noir avec le chlorure ; l'iodure de potassium et l'amidon y révèlent une trace de peroxyde ou de perchlorure de nickel.

Le bain à l'ammoniaque est altérable et très résistant (j'ai dû supprimer tous les rhéostats). Il donne une blancheur extraordinaire aux dépôts, est funeste pour le cuivre, et noircit toute la partie qui n'est pas exposée au courant, comme le revers des pièces en cuivre.

Le bain au cyanure redissout le nickel déposé : le pyrophosphate a un peu le même défaut, et charge le bain de magmas énormes dans toute son étendue et spécialement sur l'anode. Tous deux ne travaillent que dans un bain qui attaque cette dernière, à la limite de la solubilité du sel de nickel, associés, à la condition qu'il y ait des précipités dans le bain, que le courant soit en grande partie obstrué par eux par conséquent, déposent peu, et alors il y a dans le nickel un piquetage de poudre noire, qui est du sesquioxyde, qu'on découvre en redissolvant dans l'acide azotique, et produit par l'action du cyanogène.

Le ton du fer forgé ou du fer poli peut être donné par l'arsénite et le bisulfite de soude.

Quant aux poudres noires des dépôts, elles ont pour cause : 1° une attaque mal faite ou un rinçage insuffisant du cuivre et principalement du laiton ; 2° un courant supérieur au courant indiqué ; le nickel en poudre peut parfaitement se recouvrir de nickel adhérent à la suite ; on le retrouve en dissolvant dans l'acide azotique : quelle peut être l'adhérence d'un dépôt souvent mince et délicat sur une base aussi fragile ? 3° les produits nickeliques qui se forment dans les bains de chlorures un peu, et en abondance dans les bains de cyanures, et déposent du sesquioxyde de nickel ; 4° l'action délétère de l'ammoniaque libre, principalement sur le cuivre.

Il ne faut donc employer que les bains de sulfate de nickel et d'ammoniaque, et une anode en nickel pur, à chaud. On fait aujourd'hui des lames de nickel pur pour électrolyse.

Revivification des bains de nickel. — Les bains de nickel peuvent à la longue se charger de sulfates des métaux qu'on y introduit, soit à l'état d'impuretés de l'anode, soit par des déplacements à la cathode. L'ammo-

niaque permet d'isoler un peu d'oxyde de nickel, qui précipite l'oxyde de cuivre, et l'oxyde de fer quand il s'est peroxydé ; on peut également laisser séjourner des débris d'anode dans le bain. Quant au zinc, en courant modéré (de $0^{a},3$ à $0^{a},5$), il se dépose toujours en premier et se sépare du bain.

459. Nickelage au trempé. — Je ne m'occuperai ici que de la formule qui travaille par action de contact avec le zinc, et qui, étant alcaline, n'apporte pas à la surface des objets une cause d'altération ultérieure. *Roseleur* en signalant plusieurs, dont la dernière répond à ces *desiderata*, je la transmets : pyrophosphate de soude, 100 grammes ; sulfate de nickel pur, 30 grammes ; chlorure d'ammonium, 100 grammes ; bicarbonate de soude, 100 grammes ; eau, 1 litre. Mêler les deux premiers produits à chaud, le reste à froid. Ce bain est décomposé par le zinc, et, à cause de son alcalinité, ne le serait pas par le fer ; le cuivre et le laiton sont sans action sur lui ; mais, au moyen de poudre, grenaille ou passoire en zinc, ces métaux sont nickelés en deux ou trois minutes, et en quelques secondes à 30° ou 40°. Il ne faut pas dépasser cette température pour ne pas expulser les produits volatils du bain. Mais le zinc employé à la réaction se nickèle en même temps ; Roseleur conseille donc de préférence la passoire, parce qu'elle peut se raviver. On doit frotter les pièces au blanc de Meudon ensuite.

Il ne s'agit pas ici de dépôt bien durable et solide. J'ai essayé ce bain dans ces conditions : ce n'est pas la solidité des dépôts faits par la pile, mais c'est nickelé.

COBALT :

$$\frac{Co}{2} = 29,5.$$

En équivalents cobalteux, 1 ampère-heure = $1^{gr},0274$.

460. Appréciation des qualités du cobalt. — Bien que le nickel et le cobalt présentent une grande similitude dans leurs réactions, cependant cette étude diffère essentiellement de la précédente. Nous avons consacré une grande étendue à l'étude du nickelage : le cobaltage serait beaucoup plus coûteux, plus difficile et moins beau.

Le cobalt fournit surtout des couleurs recherchées ; mais, comme la teinte de ses sels est complémentaire de celle des sels de nickel, c'est-à-dire que les deux mélangés donnent du noir, il importe d'en faire la séparation absolue, quand ils se rencontrent dans la nature, ce que nous réaliserons par électrolyse.

Les sels de nickel sont verts, et d'un jaune brun quand ils sont anhydres.

Les sels de cobalt sont roses, quelques-uns bleus en dissolution concentrée ou acide, et presque tous quand ils sont desséchés, à part quelques exceptions. Ils servent à fabriquer le smalt ou bleu d'azur (silicate double de cobalt et de potasse), le vert de Rinmann (oxyde de cobalt et de zinc), le bleu Thénard (phosphate de cobalt et d'alumine), le jaune de cobalt, analogue au jaune indien (azotite double), etc.

461. Les deux équivalents électrochimiques du cobalt. — Le sesquioxyde de cobalt est un peu plus stable que celui de nickel, et joue le rôle d'une base faible. Toutefois la plus légère élévation de température décompose les sels ainsi formés, en dégageant de l'oxygène avec les oxacides, du chlore avec l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique avec l'acide oxalique; aussi conclurons-nous, comme pour le nickel (438) : il n'y a pas de véritable électrolyse des sels cobaltiques, mais seulement une impureté à laquelle on est plus exposé encore dans les bains de cobaltage.

Comme nous l'avons surabondamment établi pour le fer (420), il ne peut non plus être question d'un équivalent de dépôt cobaltique, étant connu le mauvais travail des sesquioxydes, les dépôts simultanés de métal et d'oxyde sur la cathode. Ce serait un équivalent qui n'équivaudrait jamais en pratique.

462. Sa place dans la séparation des métaux. — L'expérience relatée au 397 nous a montré que le cobalt se déposait avant le nickel dans l'électrolyse des protochlorures; le courant était de 0ᵃ.1 par décimètre carré. Le métal redissous donnait un liquide rose. On verra plus loin qu'en cherchant à composer un bain de sulfate de nickel et de cobalt, mêlés de sulfate d'ammoniaque, pour déposer les deux métaux ensemble, et en faisant tomber le courant à 0ᵃ.3 par décimètre carré pour avoir un bon dépôt, ce dernier ne contenait plus que du cobalt.

Les autres séparations du cobalt sont assez détaillées aux Ch. du Fer, du Nickel et du Zinc pour n'avoir pas à y revenir ici; mais, malgré la faible différence des calories de combinaison qui seraient même plutôt favorables à un résultat contraire, et bien que le nickel ne réduise pas plus les sels de cobalt que le cobalt les sels de nickel, ce point était important à signaler. Voir Cobaltage. Quant à la priorité de dépôt du cobalt, malgré la supériorité de ses calories de combinaison, voir au Ch. du Zinc un fait plus saillant encore pour le zinc. Je ne suis pas chargé de donner l'explication : je relate simplement les faits. Ainsi, il a suffi que nous ne dépassions pas la densité de courant qui convient pour

un bon dépôt de nickel, et nous avons obtenu la séparation des deux métaux.

La chose est plus sensible encore si, au moyen d'une anode en platine, nous dégageons du chlore dans le mélange des deux chlorures, après y avoir provoqué un précipité par la potasse ou la soude ; le cobalt se perchlorure plus aisément, et le perchlorure de cobalt, décomposé par la potasse ou la soude, dépose en premier son sesquioxyde tout à fait exempt de nickel.

Nous utiliserons cette réaction dans la métallurgie du cobalt.

463. Force contre-électromotrice de ses sels. — La décomposition du chlorure à chaud ne laisse guère d'intérêt qu'à l'étude du chlorure hydraté. Ses calories de combinaison sont 95 calories, et, comme le cobalt est bivalent, la moitié ou 47^{c},5, qui, divisées par 23,04, donnent 2^{v},06 au lieu de 2^{v},04 pour le chlorure de nickel.

464. Leur résistance. — Le chlorure de cobalt a été fait par électrolyse, au moyen d'une anode en cobalt dans l'acide chlorhydrique dosé. La résistance en ohms-centimètre, pour un liquide contenant un équivalent électrochimique ou 65 grammes par litre, à 15° C., a été trouvée de 14°,78, et, pour moitié chlorure de cobalt ou 32^{gr},5 unis à moitié de chlorure d'ammonium ou 26^{gr},75, de 12°,23.

465. Électrométallurgie du cobalt ; discussion des méthodes ; la mienne. — En 1865, *Pelouze* et *Fremy* s'attachaient de préférence à l'arséniosulfure ou *cobalt gris*, exempt de nickel, et donnaient trois méthodes : l'une par le soufre et le carbonate de potasse, qui transformaient, par fusion ignée, l'arsenic en arséniosulfure de potassium soluble ; on reprenait par l'eau, et on avait le sulfure de cobalt. Celui-ci, traité de nouveau par le sulfate de potasse et le charbon, qui produisent à chaud du sulfure de potassium, puis par un grillage, donnait l'oxyde soluble dans les acides ; il restait à enlever le fer et le cuivre par les procédés indiqués pour le nickel.

Cette méthode est encore employée en partie.

La seconde consistait à traiter, après un grillage, par le bisulfate de potasse en fusion. Il restait un résidu d'oxyde de fer et d'arséniate de fer, et on avait le sulfate de cobalt. Si l'arsenic dominait, on ajoutait du sulfate de fer et du nitrate de potasse.

La troisième remplaçait le bisulfate de potasse par l'acide sulfurique concentré : on précipitait le fer, dans le sulfate produit, par le carbonate de soude, et on traitait le sulfate de cobalt par le silicate de potasse, pour produire le *smalt* ou *bleu d'azur*.

Ces deux dernières méthodes semblent abandonnées. Aucune ne fait la séparation du nickel et du cobalt, qui sont souvent réunis dans les minerais.

En 1897, *Troost* signale encore la première méthode, en obtient le sulfure de cobalt, qu'il dissout dans l'acide sulfurique, dont il précipite l'oxyde, qu'il réduit par le charbon, pour avoir le métal. Celui-ci aurait pu aussi être retiré par l'électrolyse du sulfate, additionné de sulfate d'ammoniaque mis à la première opération, et qui se conserverait pour les suivantes.

Puis, pour produire le *smalt*, il aborde les procédés de la grande industrie moderne, déjà applicables à la séparation du nickel et du cobalt. Ce sont des grillages successifs, en présence de la silice, qui élimine la plus grande partie du fer, dans des fourneaux semblables au convertisseur Bessemer. On chasse ensuite le soufre et l'arsenic par un dernier grillage, qui transforme les métaux en oxyde ; le fer et le cobalt sont peroxydés par l'hypochlorite de chaux et précipités par la chaux, le cuivre l'est également, et on isole le nickel. En électrolyse, nous produirons, pour le même but, un hypochlorite au sein du liquide. L'oxyde de nickel, précipité à son tour, est traité par l'acide oxalique, et l'oxalate est calciné pour avoir le métal. L'électrolyse eût également pu nous le donner.

En 1901, *Wagner*, *Fischer* et *Gautier* vont nous transporter dans toutes les fabriques du monde, en décrire au long les procédés. Inutile de répéter le résumé que nous en avons vu très détaillé déjà à l'ÉLECTROMÉTALLURGIE DU NICKEL, et dont le travail préparatoire ne réclame plus qu'une simple étude complémentaire pour la séparation du cobalt (**442**). Ce sont des grillages répétés pour enrichir les minerais pauvres, l'emploi de fondants spéciaux : vaste travail qui ne donne que des *mattes* ou des *speiss* un peu plus riches, qui se purifient à leur tour, et qui amènent insensiblement un produit à peu près satisfaisant. C'est la précipitation des impuretés par la chaux, etc., et déjà un commencement de raffinage par l'électricité.

Mais qu'y a-t-il de spécial pour la séparation du nickel et du cobalt ? Sans doute, il y a le procédé *Mond*, en évaporant le nickel à l'état de *nickel-carbonyle*, puis le travail des *speiss*, dans lesquels le grillage est poussé jusqu'à l'oxydation du cobalt, mais pas du nickel, qui reste dans les scories en fusion et peut ainsi être séparé.

Le minerai de cobalt, d'après eux, est soumis à un grillage oxydant, puis chlorurant. Et ici une séparation électrolytique : les sels de nickel et de cobalt, mélangés de sulfate de soude, sont soumis au courant. Il se sépare des oxydes ou des sous-sels, et, en intervertissant le sens du courant à plusieurs reprises, peu à peu tout le cobalt est précipité sous forme

d'hydrate de sesquioxyde noir. Ce procédé est défectueux : pour obtenir la précipitation de cet oxyde, il faut un milieu alcalin, et la suroxydation par le chlore dans ce milieu est autrement efficace que celle de l'oxygène, comme nous allons l'indiquer. Il en est de même de la préparation du *smalt*, où l'on emploie le protoxyde de cobalt impur, que l'on fond avec de la silice et de la potasse pour préparer du *bleu d'azur* plus ou moins riche. Nous l'emploierons pur, quant à nous, afin de n'en produire que de première qualité.

C'est par des négligences de cette sorte qu'on est arrivé à le remplacer par l'outremer.

Quant au travail électrolytique, qui consiste à recueillir les métaux précieux en dépôt sur les anodes, pour pouvoir en établir le contrôle, il sera donné aux chapitres qui concernent ces métaux eux-mêmes. Ce phénomène ne se produit que dans le raffinage de métaux impurs, qui, employés comme anode, précipitent par leur présence l'argent, l'or et le platine qui s'y trouvent.

Après cette mise au point, nous allons donner le travail qui nous est personnel.

Ma méthode. — J'ai commencé par examiner la solubilité de l'arséniosulfure de cobalt, c'est-à-dire du minerai de cobalt pur dans les acides. L'acide chlorhydrique à froid ne l'attaque pas ; il l'attaque légèrement à chaud, en donnant naissance à des gaz très délétères. L'acide azotique à froid ne l'attaque pas ; il l'attaque parfaitement à chaud, en produisant un sulfate et un arséniate. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, il se dégage du chlorure d'arsenic, et le soufre se change également en sulfate. Toutefois, en étendant avec de l'eau, l'acide sulfhydrique donne encore un précipité de pentasulfure d'arsenic, preuve que tout n'a pas disparu à l'état de vapeur. L'acide sulfurique au dixième ne l'attaque ni à chaud, ni à froid. Concentré, il est à froid sans effet, et son action à chaud est à peine sensible, si elle existe.

Je l'ai alors soumis au grillage. Il a perdu de l'acide arsénieux et de l'acide sulfureux ; mais l'opération ne réussit bien que si on prend soin de le broyer préalablement. Dans cet état, il est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique chaud, dans l'acide azotique chaud, ou dans l'eau régale à chaud. L'acide azotique ne donnant lieu qu'à une très faible quantité de vapeurs rutilantes, tout en le dissolvant, j'en conclus que le soufre et l'arsenic en ont presque totalement disparu. L'acide sulfurique au dixième ne le dissout ni à chaud, ni à froid. Seul l'acide concentré et bouillant parvient à le désagréger peu à peu.

L'acide chlorhydrique est donc encore son meilleur dissolvant, et on comprend que les méthodes anciennes par l'acide sulfurique aient été abandonnées. Il serait sans action sur le minerai qui ne serait pas ou

serait imparfaitement grillé, et moins efficace que l'acide chlorhydrique sur le minerai grillé. A un autre point de vue, l'acide chlorhydrique volatiliserait le peu d'arsenic qui pourrait rester, que l'acide azotique, d'ailleurs plus cher, aurait transformé en arséniate, exposé à gêner les réactions en vue, et l'acide sulfurique n'aurait pu décomposer l'arséniure et aurait conservé l'arséniate formé.

Si l'on veut bien se reporter au **442**, ce sont exactement les mêmes conclusions que pour l'ÉLECTROMÉTALLURGIE DU NICKEL. Que l'on emploie donc le courant, le carbonate de chaux ou la chaux, pour enlever tous les métaux d'affinité inférieure dans les minerais mixtes de nickel et de cobalt, nous arriverons à n'avoir plus qu'un mélange de chlorure nickeleux et de chlorure cobalteux, car les sesquioxydes de ces métaux, en bouillant avec un acide, se changent en protoxydes, ce qui ne se produit pas pour le fer et permet de le séparer par électrolyse ou mieux de le précipiter par le carbonate de chaux.

Si maintenant nous traitons par le chlore et un alcali, et il suffit pour cela de dégager du chlore par une anode de platine, après avoir versé une quantité déterminée de potasse[1], à la vérité c'est le moyen de préparer le sesquioxyde de nickel comme celui de cobalt ; mais, dans le mélange des deux, c'est le cobalt qui se peroxyde et se précipite. Effectivement, le dépôt noir de sesquioxyde formé se dissout en rouge dans l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque en excès précipite et redissout en rouge brun, et la potasse ne le reprécipite pas.

Le chlorure de nickel, au contraire, donne un sel vert que l'ammoniaque en excès dissout en bleu, d'où la potasse reprécipite l'oxyde en vert. J'en ajoute pour comparer : j'ai immédiatement ces réactions. Donc, dans le premier essai, il n'y en avait pas.

Le point de départ de nos préparations est donc le sesquioxyde de cobalt. Chauffé au rouge, il donne l'oxyde salin Co^3O^4 ; à la température blanche, le protoxyde CoO.

Les oxydes de nickel et de cobalt, chauffés au four électrique avec du charbon, donnent le métal (Moissan) ; par les procédés Goldschmidt également.

Ce sesquioxyde, chauffé avec un oxacide, dégage de l'oxygène et forme un sel de protoxyde ; avec l'acide chlorhydrique, dégage du chlore et opère de même : avec l'acide oxalique, c'est de l'acide carbonique qui se dégage. L'oxalate d'ammoniaque le décompose également, mais l'ammoniaque n'a pas d'action sur lui comme sur celui du nickel.

1. Si la potasse est libre, l'oxygène se dégage avant le chlore, et le résultat n'est pas atteint. Il faut qu'elle soit suffisante pour précipiter l'oxyde de cobalt, et pas celui de nickel, sauf, s'il y en a trop ou trop peu, à rectifier plus tard dans le bain par un nouvel apport de potasse et de chlore, ou une nouvelle addition du bain contenant les deux sels, selon les besoins.

En le dissolvant dans l'acide sulfurique à chaud, on produit le sulfate de cobalt. Additionné de sulfate d'ammoniaque, il forme le bain de cobalt, et l'on verra au COBALTAGE un nouveau moyen de déposer le cobalt exempt de nickel.

466. Caractères du cobalt ; le cobalt employé comme anode. — Bien qu'on attribue au cobalt un éclat blanc d'argent, ce que j'ai obtenu était moins beau qu'avec le nickel, et j'ai fait la même remarque devant la vitrine d'un des grands nickeleurs de Paris, qui avait exposé les deux. La lame de cobalt m'avait du reste coûté quatre fois et demie plus cher, et le cobaltage est plus difficile par la tendance plus grande encore à former du sesquioxyde de cobalt. Il est aussi réfractaire que le fer, et, malgré une attaque facile en électrolyse à l'anode, se laisse difficilement attaquer par les acides sans courant. Ses meilleurs dissolvants sont l'acide azotique, ou chlorhydrochlorique, ou le chlore électrolytique. A une température élevée, il brûle avec une flamme rouge.

L'acide chlorhydrique l'attaque à peine à froid, et un peu plus à chaud. Il forme alors un sel que l'excès d'acide et la concentration rendent bleu. Étendu et froid, par le courant, il attaque admirablement une anode de cobalt, forme un liquide rouge, sans dégagement de chlore ; l'hydrogène seul se dégage jusqu'à la neutralisation de l'acide. Il se produit un peu de sesquioxyde sur l'anode.

L'acide sulfurique au dixième paraît sans action à froid et forme une légère attaque à 100°. Nous avons vu que, pour le nickel en lame, en ajoutant le courant, l'attaque ne commençait qu'à 40° et n'était complète qu'à 48°. L'anode de cobalt est complètement attaquée à froid dans les mêmes conditions.

L'acide azotique attaque déjà le cobalt à froid, et mieux en chauffant. Étendu d'eau et soumis au courant, il attaque l'anode de cobalt complètement à froid : il se dégage de l'hydrogène jusqu'à la neutralisation.

Les sels ainsi produits sont rouges, et l'oxygène est absorbé en entier à l'anode.

Le cyanure de potassium attaque l'anode, y forme un précipité brun cannelle qui se redissout en jaune brun : même saturé de cyanure de cobalt, il ne donne que de l'hydrogène, et pas de métal sur la cathode. Le sesquioxyde de cobalt noir, qui se formait en petite quantité dans les attaques précédentes, augmente.

L'ammoniaque n'attaque pas l'anode ; versée en excès dans le chlorure de cobalt, elle forme un précipité qu'elle redissout en brun rougeâtre. La présence du chlore lui permet d'attaquer l'anode, et elle dépose du cobalt plus ou moins oxydé à la cathode. Ce bain est très peu conducteur, exige beaucoup plus encore d'ammoniaque pour redissoudre

le précipité que celui de nickel, l'ammoniaque s'évapore et de plus n'exerce aucun rôle réducteur sur le sesquioxyde de cobalt, le fléau de ces bains. Il n'est donc pas à conseiller.

Le pyrophosphate de soude produit sur l'anode un précipité bleu violet qui se redissout et laisse dégager l'hydrogène au pôle négatif. Ajouté au mélange précédent, il donne de l'oxyde et du rouge sur la cathode. Même employé seul, à $0^a,2$ par décimètre carré, le bain précédent donnait du noir et de l'oxyde.

Le chlorure de cobalt, mêlé de 2 équivalents de chlorure d'ammonium, dans les meilleures conditions et les courants les plus bas, donne toujours un peu de noir sur les bords d'un dépôt de cobalt, tandis que le bain de sulfate de cobalt, additionné de 2 équivalents de sulfate d'ammoniaque, et constitué dans les conditions du bain-type de nickel signalé précédemment, à froid comme à chaud, donne d'excellents résultats. La similitude des réactions du cobalt et du nickel, sur la plupart des points, montre donc que nous avons très bien conclu pour la composition du bain de nickel.

Il n'y a qu'une différence importante ici, c'est que tous les acides à froid attaquent le cobalt par le courant, tandis qu'il y en a si peu qui attaquent le nickel. Même l'acide chlorique et l'acide perchlorique l'attaquent admirablement.

La couleur rouge des sels de cobalt permet de les distinguer de tous les autres. Au chalumeau, ils donnent une perle bleue avec le borax ou le sel de phosphore et colorent en bleu intense l'alumine.

467. Actions secondaires. — Comme nous l'avons déjà surabondamment prouvé, le cobalt se dépose après le zinc et avant le nickel et le fer (ferreux), mais après le fer (ferrique), pour des courants convenablement réglés.

La question de réduction des azotates en azotites est ici de la plus grande importance, car on sait que l'azotite de potasse sert à précipiter le cobalt à l'état d'azotite double et à le séparer ainsi des autres métaux. N'est-il pas possible de l'obtenir par le courant? Le cobalt réduit, comme le nickel, l'azotate de potasse et le transforme en azotite. Peut-être, en déposant du cobalt dans un mélange d'azotate de cobalt et de potasse, aurons-nous ce précipité, couleur *jaune indien*, que forme dans les liqueurs neutres l'azotite de potasse mêlé à l'azotate de cobalt? Mais non : que j'emploie l'azotate double ou l'azotate de cobalt seul, j'ai sur la cathode le même précipité bleu, qui n'est autre qu'un sous-azotate, analogue aux précipités que donne la potasse dans les sels de cobalt (sels basiques de cobalt).

1° Il n'y avait pas d'azotite formé dans la liqueur claire, car, l'ayant

filtrée et mélangée de sulfate de fer, puis d'acide sulfurique dilué, je n'eus ni teinte brune ni dégagement de bioxyde d'azote (oxyde azotique).

2° Il n'y en avait pas dans le précipité. Celui-ci s'était formé par réoxydation totale du cobalt à la cathode, sur laquelle aucune trace de métal n'était restée. Il avait la couleur bleue propre au sous-azotate de cobalt, et qui, en s'oxydant à l'air, passe successivement par la nuance pourpre, verte, et enfin jaune après oxydation complète en sel de sesquioxyde. Effectivement le précipité, resté sur le filtre, affecta toutes ces nuances, mais la couleur jaune, qui eût pu faire croire à la formation d'azotite, y occupait une proportion si minime, sous formes de légères paillettes, qu'elle eût à peine produit la millième partie d'une impureté qui se trouve dans un produit réputé chimiquement pur, et eût défié toute analyse. Donc il n'y en avait pas, scientifiquement parlant.

3° Le cobalt s'était oxydé aux dépens de l'eau, et non de l'acide azotique. En recueillant le gaz, qui se dégageait au pôle négatif, dans l'oxygène, je n'eus pas de vapeurs rutilantes ni d'absorption, mais un mélange détonant. C'était donc de l'hydrogène. Cette expérience était intéressante à relater. Bien que nous soyons parvenus aux métaux qui se déposent à l'état métallique en liqueur neutre, dans certains cas ils se réoxydent.

Ainsi les sels de peroxyde de fer donnent du fer et du sesquioxyde de fer.

L'azotate de nickel donne du nickel qui se réoxyde aux dépens de l'acide azotique.

L'azotate de cobalt, du cobalt qui se réoxyde aux dépens de l'eau.

Dans les différents bains de cobalt essayés plus haut, certains ont donné des oxydes, et ce fait est si fréquent que je conseille, pour nettoyer la cathode de platine, l'acide azotique à chaud, parce qu'il dissout très bien le métal et le protoxyde, et qu'il réduit le sesquioxyde. Le chlore électrolytique serait mauvais, parce qu'il changerait le protoxyde et les sous-sels, précipités par un alcali, en sesquioxyde insoluble, et l'acide chlorhydrique dissoudrait moins bien le métal, tout en dissolvant les divers oxydes et sous-sels formés.

Ajoutons aussi, comme action secondaire, la formation fréquente de sesquioxyde sur l'anode de cobalt. Nous l'avions remarqué pour le nickel, mais on y est beaucoup plus exposé encore avec le cobalt.

468. Dosage à l'état métallique. — Ce que nous avons déjà étudié du cobalt nous en montre la possibilité, car le cobalt est de cette catégorie qui commence à se déposer à l'état métallique, et en même temps les écueils, car nous devons éviter que les liqueurs ne deviennent acides, en perdant leur métal. Comme pour le nickel, nous devrons employer des densités de courant très faibles, s'il faut le séparer de métaux à

affinité voisine, et redouter plus encore la formation de sesquioxyde de cobalt, pouvant fausser les résultats de l'analyse.

Que vaut-il mieux dans ce cas du chlorure, dont l'acide se détruit à mesure que le métal se dépose, mais ayant une tendance à perchlorurer le sel de cobalt et à amener des dépôts d'oxyde ? du sulfate, qui rendrait le bain acide ? des acides organiques, ayant moins de tendance à redissoudre le métal à la cathode ?

La question est trop complexe encore pour que nous indiquions une méthode à suivre avant l'examen qui en sera fait au CH. DES ANALYSES.

Je fais observer toutefois que, dans l'analyse qualitative, j'ai réussi jusqu'ici à séparer tous les métaux, ce qu'aucun auteur n'a encore donné, et que, contrairement aux systèmes en cours, je n'ai nul besoin de savoir d'avance ce qu'il y a dans le produit, pour y adapter une méthode particulière. C'est là une grande supériorité, quand même, j'aurais à tenir compte d'un peu de sesquioxyde, qu'il est possible de faire disparaître par des bains spéciaux, contenant un sulfite alcalin.

Nous n'avons pas à nous y appesantir davantage ici.

469. Usages du cobalt. — A l'état métallique, il est, à part quelques cobaltages, sans emploi.

OXYDES DE COBALT

470. Leur production en partant du sesquioxyde obtenu plus haut (465). — Il y a trois oxydes intéressants : le protoxyde, CoO ; le sesquioxyde, Co^2O^3, et l'oxyde salin ou combinaison des deux, Co^3O^4. L'électrométallurgie du cobalt nous a donné le sesquioxyde ; une calcination ménagée nous donne l'oxyde salin, et à la température blanche le protoxyde.

Par voie électrolytique, une anode de cobalt dans une dissolution de chlorure de sodium ou de sulfate de soude ne donne pas le protoxyde, car la réaction de la soude ou de la potasse sur un sel de cobalt donne un sel basique bleu ; mais ce précipité, en le faisant bouillir avec de la soude ou de la potasse en excès, donne le protoxyde hydraté.

L'action du chlore sur ce sel basique précipité est de produire le sesquioxyde hydraté. Il en est de même si l'on a recours à une anode de platine pour faire dégager le chlore d'un chlorure par voie d'électrolyse. Le liquide s'éclaircit et dépose des flocons noirs. C'est l'opération utilisée au 465 pour séparer le cobalt du nickel par l'électricité. Comme nous l'avons vu, l'ébullition avec un acide bouillant le ramène à l'état de protoxyde et permet de l'employer à la fabrication des sels.

471. Actions secondaires. — Ce que nous avons dit au **452** pour les oxydes de nickel pouvant s'appliquer également aux oxydes de cobalt, il n'y a pas lieu d'en faire ici une nouvelle étude. Il n'y a qu'une seule exception; l'ammoniaque ne réduit pas le sesquioxyde de cobalt; par contre, l'oxalate d'ammoniaque le réduit avec la plus grande facilité.

472. Caractères et dosage. — La propriété caractéristique de l'oxyde de cobalt est de former avec les acides étendus des sels roses; dans le cas de sesquioxyde, il suffit de chauffer pour transformer le sesquioxyde en protoxyde et obtenir le même résultat. Les sels anhydres sont bleus.

Nous conclurons comme pour le nickel : la grande quantité de méthodes indiquées pour la séparation du cobalt des autres métaux, en chimie ordinaire, montre que ce n'est pas chose facile. Un procédé généralement recommandé consiste à précipiter le cobalt à l'état d'azotite double par l'azotite de potasse. On dissout l'oxyde de cobalt impur dans l'acide azotique, on neutralise par la potasse, puis on ajoute l'azotite de potasse, on acidifie par l'acide acétique, et on laisse reposer vingt-quatre heures. Il se forme un précipité jaune d'azotite double, qu'on lave avec une dissolution de chlorure de potassium. On le redissout dans l'acide chlorhydrique et on le précipite par la potasse. Il se peroxyde à l'air; on le réduit par l'hydrogène au rouge.

Pour le séparer du nickel, j'ai employé deux méthodes dans mes vérifications, l'une rapide et plus délicate, l'autre lente et très sûre. Le produit de la cathode redissous dans l'acide azotique était porté et maintenu un moment à l'ébullition pour détruire toute trace de sesquioxydes, et n'avoir affaire qu'à des protoxydes.

Méthode rapide. — En précipitant par l'ammoniaque et redissolvant complètement par un excès, on obtient un liquide rouge sombre, dans lequel on s'assure une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque; si alors on ajoute quelques fragments d'hydrate de potasse qui fondent rapidement, l'oxyde de nickel devient insoluble et se précipite en vert, tandis que l'oxyde de cobalt reste dissous.

Méthode plus lente. — La seconde méthode consiste à précipiter par l'ammoniaque, à redissoudre, puis à verser une dissolution d'acide oxalique. S'il reste quelque trace de sesquioxyde, il est encore plus sûrement réduit en faisant bouillir l'acide oxalique dans la dissolution acide : d'ailleurs l'oxalate d'ammoniaque le réduit lentement. On abandonne alors la liqueur au repos : elle devient rose, l'ammoniaque, mise en excès, s'évapore peu à peu, et laisse déposer un oxalate vert de nickel, puis un oxalate rouge de cobalt. A peine celui-ci paraît-il, on est sûr que le nickel est éliminé. Il faut environ douze heures pour constater la présence du nickel dans le sel de cobalt par ce procédé.

En chimie électrolytique, le cobalt se dépose à son rang, est facile à reconnaître, et il est évident que, malgré les réserves faites au **468** pour la précision absolue du dosage, la difficulté du dosage par la chimie ordinaire, et dont nous avons donné quelques échantillons, montre de quelle utilité peut être cependant une recherche électrochimique et un dosage de ce genre, dût-on même tenir compte d'un peu de sesquioxyde à l'anode.

473. État naturel de l'oxyde et des sels de cobalt. — On trouve, dans la nature, de l'oxyde de cobalt, mais rarement ; de l'oxyde mêlé d'oxyde de manganèse, du sulfure, du sulfate, plus communément de l'arséniure et de l'arséniosulfure, et quelquefois de l'arséniate et de l'arsénite. Ces minerais se rencontrent en Suède, en Saxe, en Hongrie, en Suisse et jusqu'en Amérique. La faveur dont jouit aujourd'hui le nickel l'a fait rechercher dans des minerais sulfurés ou arséniés de fer et de cuivre, où le nickel et le cobalt sont en petite quantité. De là ces travaux si compliqués entrepris en métallurgie, et dont nous avons précédemment parlé. L'électricité peut les diminuer considérablement, et donner un produit définitif plus pur en même temps que plus rapide.

474. Production et électrolyse des sels de cobalt. — Comme pour le nickel, nous avons examiné dans ce chapitre la production des sels solubles ; les autres s'obtiennent par double décomposition. Quant à leur électrolyse à chaud, ils sont trop facilement décomposés pour qu'on puisse en faire une étude intéressante, et nous avons à peu près épuisé le sujet à froid.

475. Leur emploi. — Ils sont utilisés surtout comme matières colorantes.

COULEURS DE COBALT

Smalt ou bleu d'azur. — C'est une couleur de grand feu pour la décoration de la porcelaine ; on peut le réduire en poudre fine pour la peinture. Il se compose de silice, d'oxyde de cobalt et de potasse. Ayant l'oxyde de cobalt pur préparé plus haut, il suffit de le chauffer avec du sable quartzeux et du carbonate de potasse ; on le refroidit brusquement et on le broie. La pureté des produits dont nous pouvons disposer nous permet d'obtenir d'un seul coup le *bleu royal*, ou la première qualité.

Jaune de cobalt. — L'azotite double de cobalt et de potasse, dont nous avons parlé, et à la rigueur de soude, forme le jaune de cobalt, analogue au *jaune indien*, et est utilisé en peinture.

Bleu Thénard. — Le bleu Thénard est obtenu en calcinant 1 partie

de phosphate de cobalt et 8 parties d'alumine en gelée, pendant une demi-heure, dans un creuset fermé.

Couleur rose, bleu foncé, vert de Rinmann. — L'oxyde de cobalt peut, par voie ignée, se combiner avec certains oxydes métalliques; avec la magnésie, le produit est rose; avec l'alumine pure, d'un bleu magnifique; avec l'oxyde de zinc, d'un beau vert (*vert de Rinmann*). Ces deux derniers sont employés en peinture.

Encre sympathique. — La propriété, que possède le chlorure de cobalt, de devenir bleu quand sa dissolution est concentrée par la chaleur, permet d'écrire avec une dissolution très étendue qui donne sur le papier une trace rose à peine visible. Il suffit de chauffer pour que les caractères ressortent avec un bleu intense. Si l'on y mêle une dissolution de chlorure de nickel, ils ressortent en vert.

476. Cobaltage. — Nous avons vu que seul le sulfate de cobalt et d'ammoniaque donne des dépôts satisfaisants (**466**). Je le compose comme le bain de nickel, savoir : 10 grammes de cobalt par litre et 2 équivalents de sulfate d'ammoniaque pour 1 de sulfate de cobalt. J'opère à raison de 0ᵃ.3 par décimètre carré, et à froid, l'anode de cobalt étant soluble, j'obtiens un excellent dépôt. Je chauffe au bain-marie et j'amène la chaleur progressivement à 70°; le dépôt est aussi bon.

Cobalto-nickelage : *séparation du cobalt et du nickel.* — On trouve dans *Roseleur* une formule pour dépôt simultané de cobalt et de nickel, dans le but de donner de la dureté aux planches de cuivre gravées. Cette recherche est-elle bien utile, quand on obtient déjà des clichés typographiques en cuivre, qui rendent de bons et durables services? En tous cas, ayant les deux bains à ma disposition, je les mêle et je chauffe à cause du nickel, puis je règle bien le courant, tantôt avec une anode de cobalt, tantôt avec une anode de nickel. Mais ayant, à la suite d'un grand nombre d'essais très soignés, reconnu qu'on ne devait opérer qu'avec des courants réduits, de 0ᵃ.15 à 0ᵃ.30 par décimètre carré, pour avoir un bon dépôt, la perfection de ces procédés m'amène à un résultat tout contraire à celui qu'il indique. J'ai opéré la séparation des deux métaux, en ne dépassant pas 0ᵃ.3 par décimètre carré, comme par l'oxydation au moyen du chlore. Je redissous le métal déposé sur la lame de platine dans l'acide azotique ; je précipite et redissous par l'ammoniaque en excès et j'ajoute de l'acide oxalique. Le lendemain, le précipité était rose sans trace de vert : cobalt seul.

Le même auteur, comme *M. Delval*, cité par *Hospitalier*, et qui d'ailleurs a revu et augmenté le travail de *Roseleur*, trouve qu'on peut monter à des courants beaucoup plus élevés sans inconvénient; mais, ayant ainsi obtenu des traînées de nickel en poudre sur les dépôts, et,

en redissolvant dans l'acide azotique, trouvé des dépôts de poudre noire identique dans la masse, très conducteurs et qui se recouvrent ensuite de nickel brillant sans difficulté, j'ai vu là une des nombreuses causes du peu de résistance attribué au nickelage français. Si on la néglige, oui alors, on aura les deux métaux, mais pourra-t-on se flatter d'avoir un produit offrant une résistance si vantée sous l'action énergique des presses typographiques?

ZINC :

$$\frac{Zn}{2} = 32,7.$$

1 ampère-heure = 1gr.22232.

477. Équivalent. — Pourquoi MM. *Cornu* et *Riban* donnent-ils, pour l'équivalent électrochimique du zinc, un chiffre inférieur : 32,55, alors que l'équivalent du zinc est fixé depuis longtemps à 32,7 et que, le poids atomique ayant été porté au double, on l'a fixé partout aussi à 65,4, dont la moitié, pour un bivalent, est 32,7 en électrolyse? Je ne vois qu'une raison plausible, c'est que, dans cette catégorie, l'hydrogène ne réduisant pas le métal, il y en a toujours un peu qui se dégage, et qui est dû à la conductibilité comparée de l'eau dans le mélange, comme nous l'avons déjà fait remarquer pour le nickel. Or ces quelques bulles d'hydrogène qui se dégagent prennent pour elles une très faible partie du courant, variable selon la concentration, la température et la nature de la dissolution. Comme il s'agit d'une quantité très faible et variable, je me contente de la signaler.

478. Qualités exceptionnelles du zinc. — Pouvant se combiner avec tous les acides, même sans courant, en s'emparant de l'oxygène de l'eau et en dégageant l'hydrogène, le zinc peut également être déposé de tous ses bains solubles, avec quelques nuances dans les avantages, quelques précautions pour le succès, qu'il importe essentiellement de connaître, si l'on veut éviter les déceptions. Cette étude sera aussi complète que possible : toutes les préparations électrolytiques du zinc y seront examinées, soit pour extraire le métal de ses minerais, soit pour le raffiner, soit pour en faire des dépôts métalliques sur d'autres métaux, afin d'arriver à la meilleure méthode, après un examen scientifique des propriétés de chaque bain.

Mais l'électrolyse ne consiste pas seulement à faire des dépôts métalliques, en décomposant les sels par le courant. Le zinc, par sa remar-

quable propriété, quand il est pur ou amalgamé, de conserver à sa surface les bulles d'hydrogène qui le préservent en liqueur acide, et ne permettent au métal de se dissoudre et de se combiner qu'à la condition de développer une action électrolytique, en faisant naître un courant qui appelle l'hydrogène à l'autre pôle, et proportionnellement à ce courant, a été adopté comme le métal spécial des piles. Nous les étudierons depuis l'origine, celles qui existent aujourd'hui, et tous les perfectionnements qu'on peut encore y faire, pour arriver à la pile parfaite, en réalisant tous les *desiderata* qui ont été formulés à cet égard.

Les propriétés du zinc sont si remarquables qu'on a cherché à le substituer au plomb négatif des accumulateurs. Nous examinerons également à fond dans quelles conditions particulières il pourrait remplir ce rôle, afin de vider une bonne fois cette question, car rien n'est décevant comme les théories, en dehors du contrôle des faits. Nous ne nous appuierons que sur ces derniers, et nous ne le recommanderons pas.

479. Sa place dans la séparation des métaux. — Nous avons indiqué déjà que le zinc se déposait avant le fer, le nickel et le cobalt. C'est ce que nous allons établir, au moyen de deux expériences très soignées.

1° Si ces métaux sont à l'état ferreux, nickeleux et cobalteux. — Dans une eau aiguisée d'acide chlorhydrique, je fais passer un courant avec une anode de nickel, puis un courant égal avec une anode de cobalt, de manière à transformer ces métaux en chlorures au minimum, puis je réduis du sesquichlorure (trichlorure aujourd'hui depuis les formules atomiques) de fer par du zinc et de l'acide chlorhydrique à chaud, de manière à le décolorer entièrement ; je laisse continuer l'action à froid, je filtre le liquide et le mets dans le bain. J'ai ainsi du chlorure ferreux sans trace de chlorure ferrique, et du chlorure de zinc. Au moment de faire passer le courant, je neutralise avec du carbonate de soude. L'anode est en nickel, pour ne pas perchlorurer les sels par un dégagement de chlore, et la cathode est formée d'une lame de platine de $0^{dm2},1$.

Avec 4 volts, il passe $0^a,03$. Le dépôt est très soluble dans les acides ; le carbonate de soude y forme ensuite un précipité blanc, le sulfure d'ammonium y forme un précipité légèrement gris. Il est resté sur la lame un peu de noir, que l'acide chlorhydrique mêlé de quelques gouttes d'acide chlorique dissout instantanément en vert, puis en rose imperceptible, ed l'étendant d'eau : cobalt, avec trace de nickel ou de fer ; l'ammoniaque et le tanin n'y précipitent rien. Il n'y a donc pas de fer. Le cobalt seul eût été bleu, avant d'étendre avec de l'eau : il y avait donc un peu de nickel.

Je recommence avec un courant plus faible : il passe $0^a,02$. Tout se dis-

sout dans l'acide sulfurique au dixième sans résidu, et les réactifs n'indiquent plus aucune impureté.

Donc le zinc, légèrement impur à 0ᵃ,3 par décimètre carré, se dépose pur à 0ᵃ,2.

2° Si ces métaux sont a l'état ferrique, nickelique ou cobaltique. — J'attaque une anode de nickel par une dissolution de chlorure de sodium ou sel marin : il se forme du protoxyde de nickel hydraté ; puis une anode de cobalt : il se forme du protoxyde de cobalt, retenant du chlorure de cobalt, ce qu'on appelle un sous-sel, comme fait la soude du pôle négatif dans les sels de cobalt ; le même phénomène peut même se faire à froid en légère proportion pour le nickel : peu importe ! Je remplace par une anode de platine pour dégager du chlore : au bout d'un temps rigoureusement de moitié, ils doivent être transformés en sesquioxydes, mais pratiquement il peut se perdre un peu de chlore par évaporation : je mets un peu plus de temps par conséquent. J'ajoute assez d'acide chlorhydrique pour les dissoudre complètement à froid, et former les perchlorures ; j'ajoute du perchlorure de fer, et je sature l'excès d'acide par de l'oxyde de zinc hydraté. La neutralisation est délicate : on est exposé à la précipitation des peroxydes, s'il y en a trop ; à ce que le liquide reste acide et ne dépose rien, s'il n'y en a pas assez. Enfin j'y parviens avec deux flacons compte-gouttes, l'un d'acide chlorhydrique, l'autre de carbonate de soude dissous, et du temps. Il reste un précipité et les sels sont encore dans la liqueur, sur lesquels l'ammoniaque fait une dissolution brune, combinaison avec le sesquichlorure (aujourd'hui trichlorure) de cobalt, et le tanin en plus un précipité d'encre.

Je mets un vase poreux, pour user au besoin un faible reliquat d'acidité, et ne pas redissoudre, par le chlore, le métal déposé. Sans rhéostat sur le parcours, il passe 0ᵃ,1, et j'obtiens un beau dépôt de zinc ; le carbonate de soude y forme un précipité bien blanc, après l'avoir redissous ; le sulfure d'ammonium brunit légèrement le précipité. Je recommence avec 32 ohms et 0ᵃ,025 : même résultat. Puis 92 ohms et 0ᵃ,002, à déposer pendant le déjeuner, car le courant est bien faible. J'obtiens en deux heures un dépôt splendide, qui, redissous, ne donne aucune coloration avec le tannate d'ammoniaque ni le sulfure d'ammonium. Les impuretés viennent surtout des peroxydes qui se déposent.

Il y avait sur le haut, à la ligne de jonction du platine et du métal de dépôt, quelques traces d'oxydes voyageurs, mais très distincts et faciles à séparer. En les redissolvant, le tannate d'ammoniaque donnait un précipité d'encre : fer, et la dissolution était rose : cobalt.

J'ai donc atteint la perfection à 0ᵃ,02 par décimètre carré. Mais, même avec des courants trop forts, c'était le zinc qui dominait ; il n'y avait

que quelques traces des autres métaux. J'avais pressenti ce résultat dans un travail complet, dont je viens de faire le contrôle, et où j'avais laissé le chlore se dégager librement dans le liquide, pour faire la séparation complète de tous les métaux, ce que j'ai réussi, sauf quelques exceptions : la séparation du zinc avait été si nette et en premier, qu'ayant réussi avec les perchlorures, j'avais conclu *a fortiori* que je réussirais bien mieux encore avec les protochlorures (bichlorures aujourd'hui). Mais, en face de livres de science qui déclarent impossible la séparation de certains de ces quatre métaux, comme le nickel et le cobalt, et les autres ou difficiles ou ne pouvant se faire qu'avec des liquides spéciaux, on a vu, dans l'étude que j'ai présentée à chacun des métaux de cette troisième catégorie, que je les avais tous séparés, toujours avec le même acide : l'acide chlorhydrique, et, quand par hasard j'avais employé l'acide sulfurique, comme pour le nickel et le cobalt, j'en avais quand même réussi la séparation. J'ai finalement donné deux procédés pour cette séparation réputée impossible (Voir **462**, où je les relate tous les deux).

Et cependant nous allons voir bientôt que ce résultat est contraire à celui qu'aurait fait présager la thermochimie, les sels de zinc fournissant plus de calories pour leurs combinaisons et en exigeant conséquemment plus pour leur décomposition. N'avons-nous pas aussi nickelé au trempé, en décomposant le sel de nickel par le zinc ? D'où vient cette irrégularité ? Va-t-on y trouver une anomalie scientifique, comme le jour où Curie découvrit le radium, c'est-à-dire un corps qui pouvait émettre indéfiniment de la lumière, de la chaleur et de l'électricité, sans qu'on puisse indiquer comment il avait à sa disposition ces réserves d'énergie. Mais je ne suis pas inquiet pour la science. Depuis le jour, lointain déjà, où Montaigne a dit : « L'homme ne sait le tout de rien, et les principes de la science sont des hypothèses plus ou moins ingénieuses pour expliquer certains faits, qui seront renversées demain par de nouveaux faits et remplacées par des hypothèses tout aussi ingénieuses, qui disparaîtront à leur tour », tout ce qui s'appuyait sur des faits contrôlés a survécu, et les principes qui résumaient la généralité de ces faits ont pu subir des retouches de détail par des exceptions trouvées depuis, mais non être détruits de fond en comble. Souvent même l'explication en est venue d'elle-même par des travaux plus approfondis.

Or on peut me rendre cette justice que je m'appuie sur des faits, sur des expériences de contrôle, et, quand un certain nombre de faits se représentent toujours les mêmes, alors seulement j'en tire des principes généraux ; si, bien rarement, je m'occupe des hypothèses et des théories de l'ordre spéculatif, c'est uniquement pour voir si elles retombent avec

nos réactions et nos travaux. Toutefois il y a là un fait nouveau, et nous allons tâcher d'en découvrir la cause.

POURQUOI LE ZINC, QUI DÉVELOPPE PLUS DE CALORIES DE COMBINAISON, SE DÉPOSE-T-IL AVANT CES MÉTAUX? 1° HYPOTHÈSE DE LA FORMATION D'UN HYDRURE. — Y a-t-il de l'hydrogène dans le zinc déposé? Le zinc a une telle affinité pour l'hydrogène, qui part avant le fer, le nickel et le cobalt, que cette affinité pourrait expliquer cette anomalie.

J'ai cherché d'abord un réactif qui, sans dessécher le dépôt et à froid, puisse m'en indiquer les moindres traces. Mais l'eau de brome ou d'iode, même de bromure d'iode plus soluble, m'a donné peu à peu sur le zinc du commerce des bulles d'hydrogène, et, au bout de huit jours, de l'oxyde de zinc flottait sur un liquide éclairci.

Je m'adresse alors à l'eau de chlore. Bien que le chlore ait été lavé avec le plus grand soin, un papier de tournesol s'y décolore, puis une traînée humide se prolonge et le teint en rouge, un zinc témoin y dégage quelques bulles d'hydrogène. Je fais dissoudre une très petite quantité d'hydrate de potasse et je la verse goutte par goutte jusqu'à ce que ces deux phénomènes disparaissent : il en faut très peu, l'eau sent encore bien le chlore et non l'odeur affadie des hypochlorites exposés à l'air.

Muni de ce réactif, je nettoie à l'absolu une cathode de platine, puis une de cuivre, les recouvre de zinc électrolytique dans un bain de chlorure, puis les plonge, après les avoir rincées, dans l'eau de chlore rendue neutre par ce procédé. Au bout d'une heure, tout le zinc s'est dissous, aucune bulle ne s'est dégagée, aucune trace d'hydrogène à l'état naissant ne s'est combinée au chlore, puisque la moindre trace d'acide jusqu'au dernier moment en avait dégagé ; le platine comme le cuivre y redeviennent brillants, sans trace d'hydrure sur ces métaux, et la traînée humide, qui se forme sur le papier de tournesol, reste bleue après l'opération. Il n'y avait donc pas d'hydrogène dans le dépôt.

2° HYPOTHÈSE D'UN ALLIAGE AVEC LE PLATINE. — M. *Riban* parle d'un alliage noir, que formerait le zinc avec le platine, et que les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique ne pourraient redissoudre. J'ai presque toujours obtenu un dépôt d'un blanc légèrement bleuâtre et soluble dans les acides. Mais rarement j'ai eu ce dépôt noir ; dans les cas où les acides ordinaires ne suffisent pas, aucun dépôt ne résiste à mon mélange d'acide chlorhydrique et d'un peu d'acide chlorique, à froid, que je verse dans une petite capsule de verre, ni le cobalt qui est très dur à faire redissoudre dans les acides, ni le mercure, ni le silicium, ni l'arsenic, mais seulement le platine. L'acide chlorhydrique dissout admirablement les oxydes et les peroxydes, et ce mélange, qui forme à froid du chlore à l'état naissant, triomphe des corps les plus réfractaires.

Une première fois, j'ai trouvé ce dépôt noir : c'était du cobalt, alors

que mes densités de courant n'étaient pas encore réglées pour une bonne séparation des métaux. Il s'est dissous instantanément en rose.

Deux fois depuis, ayant électrolysé du sulfate de zinc réputé chimiquement pur, reçu de Paris, j'ai trouvé ce dépôt noir sous le zinc que j'avais d'abord dissous dans l'acide sulfurique au dixième. Repris instantanément par mon mélange chlorhydrochlorique, et traité en forte acidité par l'acide sulfhydrique, il m'a donné un précipité jaune de pentasulfure d'arsenic. Car telle est la précision de nos dosages électrolytiques que nous retrouvons le fer des vases en tôle émaillée dans lequel ont été préparés presque tous les produits réputés chimiquement purs, ou qu'ils ont gardé de la nature, et l'arsenic dont quelques traces sont restées dans un sel de zinc, trouvé pur par une autre méthode.

L'alliage de zinc et de platine n'existe pas. Toujours le platine s'est bien nettoyé, et tous les précipités étaient blancs. J'ai fait l'expérience ci-dessus sur une cathode de cuivre, et j'ai obtenu le même résultat. Il n'y avait pas plus d'hydrure d'ailleurs avec le cuivre.

3° Hypothèse de la dureté des métaux. — Une hypothèse qui ne me paraît pas suffisamment tirée au clair est celle de la force en volts qu'use le dépôt d'un métal très réfractaire pour se déposer et de l'énergie qu'il réclame pour se dissoudre. Le zinc, métal mou, qui fond en dessous du rouge, se dissout sans courant dans tous les acides ; le fer et le nickel nous ont donné, par le courant, des difficultés inattendues, et exigent beaucoup de temps pour se dissoudre sans courant dans les acides sulfurique et chlorhydrique ; le cobalt fond mieux par le courant, mais très difficilement sans courant. L'acide azotique concentré lui-même, qui dissout rapidement l'argent, doit être chauffé à l'ébullition pour le nickel et le cobalt.

Or il s'agit ici des dépôts faits par le courant. Quelle énergie électrique ne faudra-t-il pas pour ce travail mécanique de dureté à donner au métal !

De manière que, pour fondre dans les acides, le zinc fondra plus vite, et, pour se déposer à l'état solide, il se dépose avant. Là est sans doute toute l'explication. Songeons qu'il s'agit d'une part d'un métal mou, et de l'autre de métaux qui forment des aciers doués d'une rigidité inouïe [1].

480. Force contre-électromotrice de polarisation des sels de zinc. — Le chlorure de zinc anhydre ne se formant pas par la dessiccation du chlorure hydraté, mais par la combustion du zinc dans le chlore,

1. Le même phénomène se reproduit pour le platine, dont les calories de combinaison sont inférieures à celles du mercure, mais les dépôts de platine exigent l'emploi de la pierre ponce pour les polir, et le mercure est à l'état liquide : le mercure se dépose avant.

volatil et décomposable au rouge, est ici sans intérêt. Ses calories, en monovalent, sont $48^c,7$ équivalant à $2^v,11$.

Ce qu'on obtient, quand on chauffe le chlorure hydraté, est le beurre de zinc, qui conserve son hydratation jusqu'au rouge, où il se volatilise sans la perdre, mais exposé à l'air à former alors de l'oxychlorure et que nous étudierons plus loin.

Le chlorure dissous est représenté, quant à lui, par 113 calories, pour un produit bivalent aujourd'hui, soit $ZnCl^2 = 136$, et, en monovalent pour l'électrolyse, moitié ou $56^c,5$, qui, divisées par 23,04, donnent $2^v,45$. C'est le potentiel que fournirait aux bornes une pile alimentée par l'acide chlorhydrique et douée d'un dépolarisant parfait, ou la pile au chlore dissous dans l'eau.

Et c'est ici que vient l'objection dont nous nous sommes occupés plus haut.

Rappelons les calories et la force électromotrice de polarisation des sels des métaux précédents, et comparons :

Chlorure ferreux $FeCl^2$ dissous, bivalent, $100^c,1$, dont la moitié en monovalent :
$50^c,05 = 2^v,17$;

Chlorure ferrique Fe^2Cl^6 dissous, hexavalent, $255^c,7$, dont le 6e en monovalent :
$42^c,6 = 1^v,85$;

Chlorure nickeleux $NiCl^2$ dissous, bivalent, $93^c,9$, dont la moitié en monovalent :
$46^c,95 = 2^v,04$;

Chlorure cobalteux $CoCl^2$ dissous, bivalent, 95^c, dont la moitié en monovalent :
$47^c,5 = 2^v,06$;

Chlorure de zinc $ZnCl^2$ dissous, bivalent, 113^c, dont la moitié en monovalent :
$56^c,5 = 2^v,45$.

Et c'est le zinc qui se dépose le premier ! L'anomalie eût été la même, si j'avais comparé pour les sels anhydres ; l'eau n'est pour rien dans cette irrégularité, et ne peut servir à l'expliquer. De là l'étude à fond que j'ai faite au **479**.

481. Résistance des sels de zinc. — Je pèse $25^{gr},5$ d'acide chlorhydrique pur dans l'eau, puis j'y dépose sans courant une lame de zinc de $8^{gr},931$. Le lendemain, je recueille le zinc restant et les débris qui n'ont pas fondu, et je les porte sur un papier-filtre dans l'étuve : leur poids représente $0^{gr},738$. $8^{gr},193$ ont donc disparu pour neutraliser $\frac{1}{4}$ d'équivalent de l'acide, soit pour l'équivalent du zinc $32^{gr},772$, c'est-à-dire que l'acide dosé m'a permis de produire $\frac{1}{4}$ d'équivalent de chlorure de zinc, à 2 millièmes près. Or je ne pèse que les centièmes. A raison de

1 équivalent par litre, j'ai de quoi composer une dissolution de 250 centimètres cubes. Je la règle ainsi, et je la verse dans l'appareil qui sert à mesurer les ohms-centimètre.

J'obtiens, pour une dissolution contenant 1 équivalent électrochimique = 68gr,2 de chlorure de zinc par litre, résistance en ohms-centimètre à 15° C. = 17o,57, et, pour moitié ou 34gr,1 de chlorure de zinc et $\frac{1}{2}$ équivalent de chlorure d'ammonium ou 26gr,75, total des deux 60gr,85, = 13o,11.

Il y a donc un léger avantage à constituer le sel double en chlorure; en sulfate, la résistance du sulfate de zinc est beaucoup plus grande, on l'a vu au tableau du **265**; elle est de 35o,62, et nous verrons dans le cours de ce chapitre que le sulfate double de zinc et d'ammoniaque n'a qu'une solubilité assez restreinte; ceci constitue déjà un avantage énorme pour le chlorure. Mais n'anticipons pas sur les bains de zinc, qui seront examinés d'une façon très étendue, tant pour l'électrométallurgie que pour la réversibilité des piles rechargées par courant inverse ou la possibilité de constituer des accumulateurs au zinc, etc.

482. Électrométallurgie du zinc. — Il n'y avait, en 1865, d'après *Pelouze* et *Frémy*, que deux minerais exploités, le carbonate de zinc ou *calamine*, et la *blende*, c'est-à-dire le sulfure. Quant au silicate, qui se trouvait en notable quantité dans la calamine, disaient-ils, on ne l'extrayait pas, par les procédés métallurgiques de cette époque. Le carbonate grillé se changeait en oxyde; le sulfure exigeait pour cela plus d'un grillage; l'oxyde, chauffé avec du charbon, donnait le métal qui distillait. Il y avait, pour la forme des creusets ou cornues et des condensateurs, les méthodes anglaise, belge et silésienne. On perdait du zinc, dont une partie servait à fabriquer le blanc de zinc pour la peinture (oxyde); de plus, le zinc contenait un peu de fer, de plomb, et quelquefois de carbone, de cuivre, de cadmium et d'arsenic.

Wagner, *Fischer* et *Gautier* indiquent encore ces procédés usités aujourd'hui presque sans modification. Toutefois les besoins industriels ont augmenté, de plus grandes quantités sont mises en œuvre; les oxydes naturels impurs sont utilisés; par une température élevée, les silicates réduits; le chauffage au gaz a, dans certaines usines, remplacé le chauffage au charbon, sans être toutefois une nouveauté dans la métallurgie du zinc. Quant à l'utilisation de l'acide sulfureux pour la fabrication de l'acide sulfurique, par des grillages et des fours très perfectionnés, ce n'est pas non plus une chose nouvelle, quoiqu'il y ait perfectionnement dans les installations.

Puis viennent les procédés électriques qu'ils signalent à la suite, et ici

c'est un véritable tournoi d'inventeurs. L'un s'adresse à l'arc électrique ; d'autres recherchent les dissolvants les plus invraisemblables, les systèmes les plus inattendus au point de vue scientifique. Les méthodes en sont aussi nombreuses que les étoiles du ciel ; quelques rares ont des qualités surtout pour le raffinage du métal, d'autres ont été abandonnées après avoir été essayées, et le fait d'en signaler un si grand nombre semble indiquer qu'aucune n'a donné des résultats qui satisfassent complètement.

Ce n'est pas ainsi que nous entendons procéder. On trouvera, dans ce chapitre, d'abord une étude complète qui nous servira à connaître les meilleurs dissolvants, puis une autre comparative, pour obtenir les meilleurs bains, et, après une connaissance approfondie de toutes les réactions utiles à connaître, et de méthodes aussi sûres que nous parviendrons à le faire, une conclusion contrôlée pour obtenir la perfection des résultats.

En principe, nous écartons tout essai par l'arc électrique pour un métal aussi volatil que le zinc. En supposant que nous puissions décomposer le sulfure, les vapeurs de zinc détonent en présence de celles du soufre, dont il faudrait le préserver d'une manière absolument certaine. Y aurait-il plus de garantie à combiner le soufre au carbone des anodes ou à un métal plus cher, et auquel le zinc le reprendrait peut-être ? Aurait-on plus de succès avec l'oxyde ? Le zinc brûle admirablement dans l'oxygène. Et comment préserver ses vapeurs d'abord, et les condenser ensuite ? Quand on verra la facilité de l'électrolyse aqueuse, la pureté que nous obtenons et la quantité si grande de produits que nous en retirons, on n'aura plus même la tentation de se lancer dans une autre voie, aussi douteuse pour le succès, et qui laisserait tant d'impuretés nuisibles. Pourquoi n'avons-nous rien indiqué de ce genre pour les métaux réfractaires, que nous venons de traiter ? A cause de la pureté des produits qui nous étaient donnés par l'électrolyse aqueuse. Nous ne commencerons donc pas pour un métal qui n'est pas même réfractaire. Avons-nous intérêt à y laisser du soufre, de l'arsenic, du plomb, à en perdre une partie à l'état de vapeur, ou recombiné au soufre ou à l'oxygène ? Nous voulons le donner pur, et sans en perdre une parcelle : que voulez-vous de plus ?

Ce que nous blâmons dans les livres modernes, c'est de citer une masse de méthodes, sans la sanction du contrôle et de la pratique. C'est ainsi que, pour produire le potassium et le sodium, nous avons dû distinguer le procédé Castner, déterminer la nature des électrodes qui convenaient, le montage à donner aux appareils pour un bon fonctionnement, écarter toute cloche à dégagement pouvant entrer dans le courant par action secondaire, et envoyer de l'oxygène du côté du potassium

et du sodium ainsi, et du potassium et du sodium du côté de l'oxygène.

Et, pour produire l'hydrate de potasse ou de soude, nous avons, dans vingt-cinq pages de citations, distingué le procédé Kellner, par l'amalgamation, qui donne les hydrates de potasse et de soude purs, parce qu'aucune impureté ne peut traverser le mercure, puis être réoxydée et dissoute par l'eau, mais le potassium et le sodium seuls.

Il en est de même lorsque je vois *Roseleur* préconiser comme bain de zinc un bain au cyanure, qui redissout tout le métal et ne laisse rien déposer à la cathode, ou le bain à l'ammoniaque, qui a le triple défaut de n'être pas conducteur, de s'altérer rapidement par évaporation, et de tacher désespérément le cuivre ; ou *M. Riban* indiquer quelquefois une quinzaine de méthodes d'analyse électrolytique, copiées dans une masse d'auteurs, pour conclure qu'aucune ne peut satisfaire en pratique, comme pour le fer.

Il faut tout étudier, tout comparer, tout contrôler et ne préconiser que ce qui réussit, après une mise au point parfaite, avant de donner un conseil, et tenir compte des avantages que pourrait offrir la méthode ancienne, si elle est plus lucrative.

Dans ce paragraphe, nous chercherons un dissolvant au minerai, dans ceux d'électrolyse des sels le bain qui convient, et dans celui du zingage les conditions de purification et d'un bon dépôt.

Quel est le meilleur dissolvant pour les minerais de zinc ? — Je me suis procuré des échantillons de calamine et de blende.

1° Pour la calamine. — La calamine s'attaque bien par l'acide chlorhydrique à chaud, par l'acide sulfurique au dixième à chaud, par l'acide azotique à chaud. A froid, l'acide chlorhydrique étendu la dissout au bout de plusieurs jours, mais l'acide sulfurique au dixième met dix fois plus de temps que l'acide chlorhydrique. Conclusion : l'acide azotique est trop cher pour les industriels, et bon tout au plus dans les analyses; l'acide sulfurique est moins bon ; l'acide chlorhydrique est le meilleur. Il est d'ailleurs inutile de chauffer : il vaut mieux le laisser séjourner quelques jours, étendu et à froid. On a ainsi un excellent bain, comme on le verra plus loin.

Dans tous ces essais, il reste un résidu de silice insoluble. Il est plutôt nuisible de calciner, car le silicate de zinc est moins attaquable après la calcination.

2° Pour la blende. — La blende s'attaque très bien par l'acide chlorhydrique concentré à chaud et dégage de l'acide sulfhydrique; l'acide sulfurique dilué ne l'attaque ni à chaud ni à froid; concentré et chaud, il la désagrège avec dépôt de soufre ; l'acide azotique concentré à l'ébullition dégage des vapeurs rutilantes et la convertit en sulfate, mais réussit beaucoup moins en l'étendant d'eau.

Son grillage est difficile ; elle devient également moins soluble. Mais le traitement à l'acide chlorhydrique représente une perte de soufre sous une forme désagréable, l'acide azotique est trop cher. L'obligation de chauffer impose de nouveaux frais, et le traitement par l'acide sulfurique cause une première dépense d'acide sulfurique ; d'autre part, la production de soufre indique une réduction de l'acide sulfurique par l'acide sulfhydrique et par conséquent une nouvelle perte, avec un bain médiocre. Nous recourrons donc à un procédé dont je me sers souvent : le chlore électrolytique.

Depuis quelque temps on fond les sulfures, on les comprime, ils deviennent ainsi conducteurs, et on les emploie comme anodes dans les bains.

Un habile fabricant de produits chimiques m'a déclaré qu'il était très difficile de fondre le sulfure de zinc ; on obtient alors un corps dur et nullement malléable. La chose est irréalisable pour le sulfure de zinc, et le sulfure naturel ne conduit pas ou très peu.

Le procédé que je vais indiquer peut servir pour l'électrométallurgie d'un grand nombre de métaux, et acquiert par là une très grande importance.

2. *Attaque de la blende par le chlore électrolytique en liqueur acide.* — Notez que, pour l'attaque du sulfure, que le bain soit acide ou neutre, ceci n'a aucune importance ; mais, pour le dépôt de zinc et le travail scientifique de mise au point de cette fabrication, nous allons trouver dans cette étude les renseignements les plus complets.

Dans un vase électrolytique, contenant une dissolution d'eau salée à 15° B. (*fig.* 33), je dispose un vase poreux, dans lequel je plonge un des fils de platine, garni de lame du même métal à l'extrémité, dont je me sers constamment dans mes expériences, et je l'entoure de morceaux de sulfure de zinc concassés, puis je le remplis avec la même dissolution. Je verse, au flacon compte-gouttes, dans le vase poreux où est le pôle positif, 48 gouttes d'acide chlorhydrique, soit 3 équivalents en centigrammes. Puis, je dispose un second fil de platine muni de lame du même métal, formant le pôle négatif, sur lequel le zinc doit se déposer.

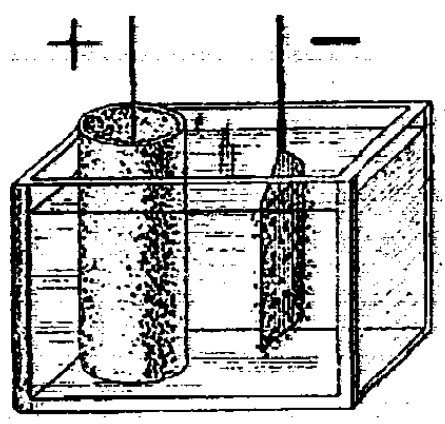


FIGURE 33.

Le résultat, après le passage de 0,7 ampère-heure, a été le suivant et c'est ici que nous allons voir tout l'avantage de calculer en équivalents électrochimiques) :

L'équivalent d'électricité étant fixé à 26,7522 ampères-heure, il en est passé 0,026 équivalent, ce qu'on obtient en divisant 0,7 par 26,7522 ; il

a libéré 0,026 équivalent de chlore. En neutralisant au flacon compte-gouttes, contenant une dissolution de carbonate de soude, je vais chercher ce qu'est devenu ce chlore ; le liquide des deux pôles étant acide, je n'ai pas à m'occuper du chlorure de sodium inaltéré : je retrouve dans le vase poreux 2 équivalents d'acide en centigrammes, et dans le vase extérieur où il a pénétré par osmose, 0,5 équivalent d'acide également en centigrammes, en tout 2,5 équivalents, ou *en grammes* 0,025 équivalent, pour pouvoir comparer à l'équivalent d'électricité, sur 0,03 équivalent en grammes que j'y avais mis, ce qui représente une perte de 0,005 équivalent en grammes.

Pour bien comprendre ce qui s'est passé : HCl se sépare en H et Cl, puis Cl, par action sur les éléments de l'eau, reprend H et porte O sur ZnS pour l'oxyder, et le transformer en ZnO,SO^3 (ou, si l'on préfère, SO^4Zn). L'acide chlorhydrique ne doit donc pas se perdre, mais se reformer sans cesse.

0,026 équivalent d'électricité ont donc libéré 0,026 équivalent de chlore, sur lesquels 0,005 équivalent environ ont été perdus et conséquemment évaporés, et le reste, 0,021 équivalent, a travaillé. C'est un rendement de $\frac{4}{5}$ environ sur la théorie, ce qu'il importait de connaître.

Le liquide du vase poreux contenait, après l'opération, un sulfate, constaté par le chlorure de baryum acide ; du chlore, constaté par l'iodure de potassium et l'amidon, et, comme impureté provenant de la blende, du peroxyde de fer, constaté par l'ammoniaque et le tanin (*précipité d'encre*), mais pas de plomb ni d'arsenic : l'acide sulfhydrique en liqueur acide n'y précipite rien. Le carbonate de soude y forme un précipité blanc (oxyde de zinc), légèrement jaunâtre par l'oxyde de fer que nous y avons trouvé.

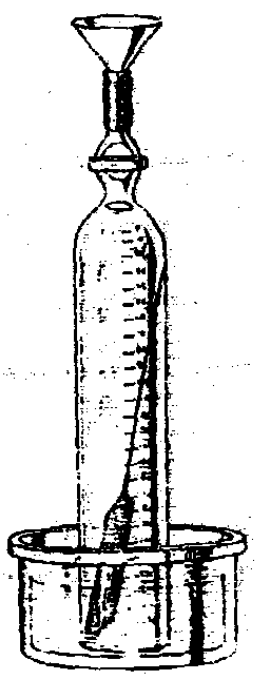


FIGURE 34.

Au pôle négatif, nous n'avons que le sel de zinc, précipitable par le carbonate de soude en blanc, également légèrement jaunâtre ; par l'ammoniaque et le tanin, nous constatons la présence de sesquioxyde de fer. Les réactifs n'indiquent pas d'autre impureté. De plus, la cathode s'est zinguée.

Pour doser le zinc, je me suis servi d'un cristallisoir, dans lequel j'ai placé une éprouvette graduée, terminée dans le haut par un tube contenant un robinet de verre (*fig.* 34). En plaçant la lame bien lavée dans l'éprouvette, et en aspirant pour la remplir d'eau, il suffisait d'y adapter un tube de caoutchouc et un entonnoir pour y faire descendre de l'eau acidulée par l'acide sulfurique : le zinc a immédiatement dégagé 2 centi-

mètres cubes d'hydrogène. Ceci confirme ce que nous savons déjà, à savoir que le zinc ne se dépose pas dans un milieu acide. Si le dépôt de zinc n'avait été insignifiant, il eût marqué une quantité d'acide proportionnelle isolée à l'autre pôle, le premier de nos calculs eût été entaché d'erreur, et nous eussions dû en faire la correction, mais il est négligeable.

β. *Attaque de la blende par le chlore électrolytique en liqueur neutre.* — En liqueur neutre est une approximation, car nous avons vu qu'un cinquième de chlore s'était évaporé sans agir ; il y aura donc quelque variation dans la neutralité de la liqueur ; n'importe : le résultat sera suffisant pour nous renseigner. Je supprime le vase poreux, qui a été inutile. Je l'avais mis pour maintenir la neutralité au pôle négatif, et obtenir le dépôt du zinc, mais les faibles densités de courant exigées pour le dépôt de ce métal et auxquelles j'ai été obligé de descendre ont permis à l'osmose d'y introduire de l'acide.

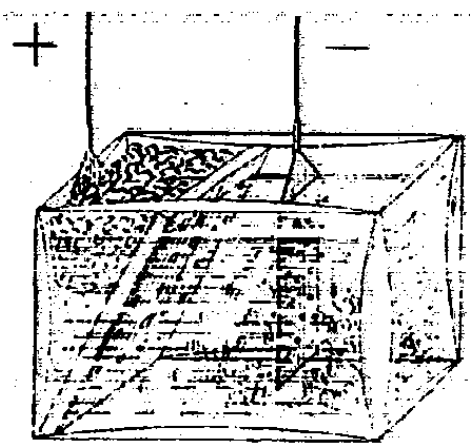


FIGURE 35.

En conséquence, je me sers d'un vase à électrolyse, dans lequel se trouve non un vase poreux, mais une planchette en bois percée de trous, sur laquelle les morceaux de sulfure reposent, entourant la lame de platine positive (*fig.* 35). La cathode est en cuivre.

Je fais passer un très faible courant, et qui, pour une surface de $0^{dc},1$, doit être environ de $0^{a},03$ à $0^{a},05$ d'après *Hospitalier*, et je m'arrête, après avoir produit 0,51 ampère-heure, soit 0,019 équivalent d'électricité. Calculons toujours en équivalents électrochimiques.

Si nous prenons les données de l'opération précédente, nous avons 0,019 équivalent d'électricité qui ont produit 0,019 équivalent de chlore dont $\frac{1}{5}$ se serait évaporé et 0,0152 équivalent auraient travaillé pour transporter 0,0152 équivalent d'oxygène sur le sulfure de zinc, en reformant par leur action sur les éléments de l'eau 0,0152 équivalent d'acide chlorhydrique. A l'autre pôle, les 0,019 équivalent auraient travaillé en entier pour former 0,019 équivalent de soude, qui auraient retrouvé 0,0152 équivalent d'acide chlorhydrique reformé et se seraient recombinés, pour ne laisser que 0,0038 équivalent de soude alcaline. D'autre part, le chlore qui a travaillé a transporté sur le sulfure de zinc 0,0152 équivalent d'oxygène, le soufre en a pris les $\frac{3}{4}$ et le zinc $\frac{1}{4}$, soit, pour la formation complète du sel, 0,0038 équivalent de sel formé. La soude restée libre précipitera juste l'oxyde de zinc, et il ne restera ni acidité ni alcalinité.

Dans la pratique, les choses se passent un peu différemment, les liquides ne sont pas toujours parfaitement mélangés. Il y a un précipité assez volumineux d'oxyde de zinc légèrement jaunâtre, comme dans le précipité de l'opération α; mais l'oxyde de zinc, soluble en liqueur acide, soluble en liqueur alcaline, s'est un peu décomposé. La cathode, transportée dans l'appareil de la figure 34, me fournit 10 centimètres cubes d'hydrogène, dont l'équivalent par litre est $11^{lit},1309$, soit 0,0009 équivalent. C'est à peu près le $\frac{1}{4}$ de ce que j'ai produit.

J'ai bien essayé de redissoudre le précipité par l'acide chlorhydrique au compte-gouttes; mais, selon les circonstances, ce bain avait une tendance à devenir tantôt acide, tantôt alcalin, à me donner un beau zingage, ou de l'hydrogène, ou du zinc en éponge et impur. En le surveillant, avec les deux flacons compte-gouttes sous la main, l'un d'acide chlorhydrique, l'autre de carbonate de soude, j'ai réussi à avoir un dépôt de zinc assez abondant sur la cathode, qui m'a produit 132 centimètres d'hydrogène dans l'appareil de la figure 34. Puis, il est resté un dépôt impur, que l'eau acidulée n'a pas redissous, et sur lequel le sulfate de cuivre, que j'ai fait passer à la suite, a été sans effet. Il est évident qu'il faut une seconde opération, en même temps qu'un raffinage, car cette surveillance, pour mettre de l'acide ou de l'alcali, n'est pas facile en industrie, et toutes les impuretés se déposent avec le zinc.

γ. *Attaque de la blende par le chlore électrolytique en liqueur alcaline.* — Puisqu'il ne s'agit que de se procurer un oxyde plus ou moins impur, qui doit être repris dans une seconde opération, où le zinc sera purifié et déposé, pourquoi ne pas aborder immédiatement les procédés de la grande industrie? Je laisse donc de côté les piles à courant trop lent, j'y substitue la dynamo, n'ayant plus à régler le dépôt de zinc par la faible densité de courant nécessaire à ces dépôts, et je continue en employant le même vase électrolytique.

Dans ces conditions nouvelles, le chlore se dégage abondamment. La chaleur monte, le milieu devient alcalin, l'oxyde de zinc précipité se redissout, la cathode de cuivre s'est zinguée admirablement et peut même se brunir : excellent dépôt. Mais le chlore, chassé par l'élévation de la température, est devenu moins soluble dans l'eau, n'a plus le temps d'agir sur le minerai, la soude l'a absorbé en se répandant en abondance dans le liquide, a formé un hypochlorite qui l'a empêché d'agir sur le sulfure de zinc ; en continuant il se formerait un chlorate de soude. Enfin, ce qui est plus grave, cette alcalinité une fois produite, l'oxygène se dégage au lieu du chlore, comme nous l'avons établi au 47, et l'action sur le sulfure est à peu près nulle. Le zinc déposé par le courant de 1 ampère-heure environ donne, dans l'appareil de la figure 34,

10 centimètres cubes d'hydrogène, soit $\frac{1}{40}$ du courant reçu, et je ne saisis la présence d'un sel de zinc dans le liquide resté clair, et où il n'y a qu'un peu de sesquioxyde de fer précipité, qu'avec les réactifs les plus sensibles. $\frac{1}{40}$ du courant a été seulement utilisé.

Conclusions générales. — Comme j'en ai prévenu, dans ce paragraphe, nous ne chercherons que les dissolvants, dans d'autres les meilleurs bains, puis, dans le dernier, après étude complète de tout, même des actions secondaires, nous nous attacherons à donner les conclusions les plus justes à tous les points de vue.

Pour la calamine, le meilleur dissolvant est l'acide chlorhydrique; nous avons déjà vu qu'il donnait le bain le plus conducteur, et tous les dépôts faits jusqu'ici avec le chlorure étaient bons.

Pour la blende, la dissolution dans les acides comportait des inconvénients. Nous nous sommes adressés au chlore électrolytique.

En liqueur acide, le zinc ne donne lieu à aucun dépôt. Tout consiste à faire un bain mixte de sulfate et de chlorure acide qu'il faut neutraliser à la fin de l'opération et reprendre une seconde fois pour en avoir le zinc. Si nous y avons ajouté du chlorure de sodium, nous avons de plus des sels mixtes de sodium : chlorure et sulfate. Nous ne le conseillerons pas.

En liqueur neutre, nous avons, par un traitement au chlorure de sodium, par suite de double décomposition : du sulfate de soude, la soude ayant précipité l'oxyde de zinc et correspondant au chlore évaporé, et de l'oxyde de zinc impur; nous pouvons le redissoudre dans l'acide chlorhydrique ou dans la soude, et en extraire du zinc pur par une seconde opération. Nous aurons comme résidu le sulfate de soude. Une nouvelle opération nous donnera de l'acide sulfurique pur.

On connaît nos méthodes précédentes, l'abondance et la pureté des produits que nous tirons d'une seule opération. Plus de dix produits, dont plusieurs à l'état de pureté absolue, pourront sortir d'une usine, où nous n'emploierons comme moyens d'action qu'une chute d'eau, une dynamo, une turbine et un bain d'eau salée, et dont tous les procédés sont contrôlés à l'absolu, sans brûler 1 atome de charbon pour le chauffage ou l'éclairage, sans même consommer d'électricité pour cela.

En liqueur alcaline, on n'a pas de résultat.

483. Caractères du zinc; le zinc employé comme anode. — Le zinc est un métal d'un blanc légèrement bleuâtre, fusible à 433° et volatil à 932° (*Troost*). S'il est chauffé à cette température, en contact avec l'oxy-

gène de l'air, il forme d'épaisses fumées blanches et brûle avec une flamme très éclatante.

Il se dissout avec rapidité dans les acides énergiques, avec lesquels il forme des sels solubles, en dégageant de l'hydrogène. Ainsi il se dissout très bien dans l'acide sulfurique au dixième, pour former du sulfate de zinc ; dans l'acide chlorhydrique concentré ou étendu, pour former le chlorure de zinc, l'un des sels les plus solubles de toute la chimie ; dans l'acide azotique, avec lequel, selon les cas, il dégage de l'hydrogène, du protoxyde et du bioxyde d'azote, et forme, en outre, de l'azotate de zinc, souvent de l'azotate d'ammoniaque. Il se dissout même dans les acides chlorique et perchlorique, mais bien lentement dans l'acide phosphorique, et plus lentement encore dans les acides oxalique, citrique et tartrique. Là où la dissolution est lente, on peut l'activer par le courant.

Cas du zinc pur ou amalgamé. — Elle est même presque nulle pour le zinc pur ou amalgamé. Dans ce cas, en le touchant avec une lame d'un métal moins oxydable, comme le platine, le cuivre, le plomb, ou en versant dans le liquide d'attaque une dissolution d'un de ces métaux que le zinc réduit, elle est immédiatement activée ; mais, dans le premier cas, l'hydrogène part sur la lame de métal en contact avec lui, comme, dans une dissolution de sulfate de cuivre, il ferait déposer le cuivre sur ce métal ; et il en est de même si on le touche avec un fil qui fasse le tour du laboratoire, qui passe par des dissolutions ou des appareils et aboutisse à un conducteur placé dans le liquide d'attaque ; mais alors ces dissolutions se décomposent, ces appareils fonctionnent et montrent qu'il passe un courant. Si, de plus, l'hydrogène est absorbé, à l'autre pôle, par un corps oxydant, comme le sulfate de cuivre qu'il réduit, l'acide chromique que l'on place dans un vase poreux, l'effet en est augmenté. C'est ce qui sera examiné dans un paragraphe spécial, relatif aux piles hydroélectriques.

Cas du zinc du commerce. — Mais le zinc du commerce, quant à lui, est impur. Il contient des métaux moins oxydables, comme le fer et le plomb, qui ont formé avec lui des alliages définis, et, au moment de la solidification du métal fondu, ont subi le phénomène de la liquation, et se sont localisés. On peut les voir aux rayons Röntgen qui traversent les métaux et donnent une ombre grise dont la nuance, à l'endroit de ces alliages, est différente. Ils forment ainsi des nœuds d'attaque, sur lesquels se fait le départ de l'hydrogène.

Il en est autrement avec le zinc pur ou amalgamé qui se garnit, dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, de bulles d'hydrogène sur toute sa surface. Ce sont elles qui le préservent en liqueur acide de presque toute attaque ultérieure, à moins qu'une circulation électrique ne les appelle

à l'autre pôle, pour dégager à nouveau la surface du zinc et le rendre de nouveau attaquable.

Ce qui se passe dans le zinc amalgamé. — Si, au lieu de zinc pur, on prend du zinc amalgamé, il y a un principe en électrolyse qu'on peut formuler ainsi : *De deux métaux ou substances capables de se combiner au pôle positif, c'est toujours la plus forte affinité qui se combine en premier.* Ainsi, attaquez par le courant une anode de laiton, c'est le zinc qui fond le premier, et l'anode ne contient plus à sa surface que le cuivre : elle est devenue rouge. Puis, le zinc ayant disparu à la surface et le cuivre restant seul, le cuivre s'attaquera à son tour, mais en second. Comme on le verra au Ch. de Mercure, si l'on fait absorber à un bain de mercure : du cuivre, de l'étain et du zinc, c'est encore le zinc qui, en plaçant le bain de mercure ensuite comme anode, part le premier, mais le mercure est liquide et dissout ces métaux, le zinc dissous revient indéfiniment à la surface, et, jusqu'à épuisement, est toujours attaqué en premier, mais à une condition : *c'est que le mercure soit liquide.*

Il en est de même des zincs fraîchement et parfaitement amalgamés ; ils fonctionnent dans la perfection ; ceux qui sont d'amalgation ancienne ont formé, eux aussi, avec le mercure, des alliages définis, qui se sont localisés et durcis et se prêtent au contraire à l'attaque du zinc. Aussi, bien loin de m'en rapporter aux commerçants qui vendent des zincs amalgamés pour piles, ai-je toujours soin de réamalgamer à l'absolu les zincs, au moment de les mettre dans les piles, et c'est ainsi que j'obtiens un rendement à peu près théorique des ampères qu'elles doivent fournir.

Or toucher, dans ces conditions, le zinc amalgamé au moyen d'un conducteur en rapport avec l'eau acidulée chargée d'électricité positive, c'est amener l'électricité positive sur le zinc, et conséquemment l'oxygène et l'acide sulfurique, et renvoyer sur ce conducteur l'électricité négative, c'est-à-dire y faire affluer l'hydrogène, dans le cas qui nous occupe, en un mot orienter le sulfate d'hydrogène dans le sens de cette distribution des rôles, donc rendre le zinc attaquable, mais en exigeant de lui qu'il fournisse un courant proportionnel à cette attaque. Or, l'hydrogène ne peut s'orienter dans un milieu qui le détruit, sans de plus, s'oxyder; ajoutez donc une substance comburante pour l'absorber à l'autre pôle, et vous aurez augmenté l'énergie électrique développée. Voilà la pile!

Similitude de la pile et de l'électrolyse. — Ce que nous avons dit est une manière de s'exprimer et de se faire bien comprendre, car, dans les piles perfectionnées que nous avons de nos jours, l'hydrogène ne paraît plus. Il y a en effet une loi réflexe de celle exprimée plus haut : *au pôle negatif, c'est la plus faible affinité qui cède et se décompose.* Dans la pile Daniell, le sulfate de cuivre s'électrolyse en contact avec le sulfate de

zinc; dans la pile au sulfate de mercure, c'est le sulfate de mercure; à acide chromique, c'est l'acide chromique, etc. L'hydrogène ne paraît qu'en cas d'épuisement du dépolarisant, et, en ce cas, la pile se polarise, et dès lors ne fonctionne plus régulièrement.

Si l'on veut bien se reporter au paragraphe 3, on y verra les calories produites par la combinaison du zinc dans l'eau avec l'acide sulfurique et l'oxygène, et celles absorbées par le dépolarisant, de plus en plus faibles à mesure qu'on l'a choisi plus parfait, pour éviter la perte que causerait le départ de l'hydrogène enlevé à l'eau, puis la transformation des calories en volts, donnant pour la pile à acide chromique $2^v,2$ par élément par exemple monté en tension, soit $6^v,6$ pour 3 éléments. Si maintenant on tient compte des calories ou plutôt des volts de décomposition des sels, comme par exemple pour le chlorure de nickel (440), et que nous donnons en tête de chaque chapitre des divers métaux pour leurs chlorures, ses volts de décomposition étant dans l'eau de $2^v,04$, il nous restera une force électromotrice de $6^v,6 - 2^v,04 = 4^v,56$, pour en actionner le bain, soit, s'il y a 4 ohms de résistance totale, $\frac{4^v,56}{4^{or}} = 1^a,14$ qui passera. L'énergie, développée par les combinaisons chimiques de la pile, se balance donc avec celle des éléments à séparer dans un électrolyte, et l'on ne profite que de la différence. Ainsi que nous l'avons établi au même paragraphe 3, c'est comme une chute d'eau de $6^m,6$, mais que nous faisons travailler à $2^m,04$ de la base de sa chute. Elle a toujours autant d'eau à fournir (449, 5°), mais n'a plus qu'une pression de $4^m,56$.

Et, pour montrer la similitude parfaite de l'électrolyse et de la pile, électrolysons un bain de sulfate de soude avec cathode de mercure; nous aurons à vaincre la séparation de l'oxygène et du sodium dans l'eau : $77^c,9$ [1], et la combinaison de la soude avec l'acide sulfurique dans l'eau : $15^c,85$; total : $93^c,75$, correspondant à $4^v,07$ d'opposition à la force électromotrice de polarisation d'une pile, pour le décomposer. Supprimons la cathode de mercure; nous ne décomposons plus que l'oxygène et l'hydrogène : $34^c,5$, et nous séparons l'acide sulfurique de la soude : $15^c,85$; total : $50^c,37$, correspondant à $2^v,18$. Introduisons au pôle négatif un vase poreux contenant du sulfate de cuivre : le sulfate de soude sera bien électrolysé, en ce sens qu'il entrera dans le courant, mais nous ne décomposerons plus que le cuivre uni à l'oxygène à l'état d'hydrate : $18^c,9$, et l'oxyde de cuivre sera séparé en outre de l'acide sulfurique : $9^c,2$; total : $28^c,1$ correspondant à $1^v,22$.

Nous n'avons donc à nous occuper que des produits définitifs, et, tandis que la pile de Wollaston ne pouvait nous donner que $53^c,5$, celles

1. Toutes ces calories sont calculées en composés monovalents, comme il convient en électrolyse.

du sulfate de zinc, moins 34c,5, celles de la décomposition de l'eau, et ne gardait que 19 calories correspondant à 0v,82, que nous lui discuterons même plus loin (484), nous avons, par des dépolarisants appropriés, fait monter la pile jusqu'à 2v,2; de même, dans l'électrolyse du sulfate de soude, de 4v,07 avec cathode de mercure pour isoler le sodium, nous l'avons fait tomber à 2v,18, du moment que nous ne recueillons que l'acide, la base et les gaz de l'eau, et à 1v,22, quand nous n'avons plus isolé que le cuivre. Il y a similitude parfaite.

Nous en resterons là, devant bientôt faire une étude complète de toutes les piles.

Manière de se comporter d'une anode de zinc dans les liquides qui ne l'attaquent que peu ou pas. — Une anode de zinc, mise dans l'acide citrique, s'attaque très bien : la cathode est zinguée, le bain étant encore acide. L'acide tartrique, dans les mêmes conditions, dégage un peu de gaz à l'anode et forme un tartrate : la cathode est également zinguée. L'acide oxalique forme sur l'anode un précipité insoluble d'oxalate de zinc, qui ne se décompose pas par le courant. L'acide acétique travaille bien.

L'ammoniaque forme un bain qui s'évapore, cher, et de plus très peu conducteur. Il attaque l'anode et conduit mieux en y dissolvant de l'oxyde de zinc. Le platine y est admirablement zingué, mais l'ammoniaque noircit désespérément une cathode de cuivre.

Le cyanure de potassium dissout admirablement une anode de zinc, et même saturé, de cyanure de zinc, redissout le zinc qui se dépose, en dégageant de l'hydrogène.

Le pyrophosphate de soude agit de même ; mais si, avant de l'employer, on reverse du sulfate de zinc dans le cyanure double pour y produire un précipité, qu'on redissout par le pyrophosphate, ou inversement, le bain mixte dégage beaucoup moins d'hydrogène, et le cuivre est admirablement zingué, mais sur le fer tout le zinc se redissout en dégageant de l'hydrogène.

Dans la potasse ou la soude, sans courant, le zinc à froid ne se dissout pas. Mais, si on le touche avec une lame de platine, l'hydrogène se dégage immédiatement. Il en est de même si l'on constitue une pile avec ses éléments, mais, sans dépolarisant, le courant est bien faible. La résistance de ce bain est très grande ; il est de plus altérable par l'acide carbonique de l'air. Soumis à l'action du courant, l'anode s'y dissout mal, le cuivre s'y zingue admirablement et le fer laisse redissoudre tout le zinc. J'obtiens un beau dépôt sur cathode de zinc, mais il y a des pertes indiquées par le départ d'hydrogène.

Le sulfite de soude attaque bien l'anode de zinc, et, bien qu'altérable, peut entrer dans la composition des bains de zinc. Le bicarbonate de soude également, et le zingage est bien réussi.

484. Actions secondaires du zinc. — Si l'on met de la grenaille de zinc macérer pendant quelques jours dans une dissolution d'azotate de soude ou mieux de potasse, ou que l'on porte les liquides à l'ébullition pendant quelques minutes, on peut constater, par le sulfate de protoxyde de fer, qu'il s'est formé une proportion notable d'azotite double. Sur 10 grammes d'azotate de soude et 15 grammes de grenaille de zinc, pendant cinq jours, l'acide sulfureux dosé a indiqué 0gr,109 d'azotite de soude formé, avant qu'une goutte transportée sur une goutte d'iodate de potasse la brunisse.

J'ai obtenu à peu près le même résultat sur la même quantité d'azotate de potasse, mise à macérer pendant deux jours, mais dont je n'ai essayé que la moitié, qui m'a donné au dosage proportionnellement 0gr,107 d'azotite de potasse, et l'autre moitié, portée cinq minutes à l'ébullition, est montée de 0gr,107 à 0gr,123.

J'ai alors vérifié si, dans l'électrolyse de l'azotate de zinc, il se passait un fait semblable ; j'ai dissous du carbonate de zinc dans une eau où j'avais versé de l'acide azotique, et fait passer après saturation un courant de 0a,05 pendant trois heures un quart. Le sulfate ferreux n'y a formé qu'un léger brunissement, et l'acide sulfurique étendu n'en a pas dégagé de bioxyde d'azote (oxyde azotique). La réduction par le courant a été insignifiante.

L'arsénite de soude, mis dans un bain de chlorure de zinc, le précipite ; le précipité étant redissous par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, avec addition de sulfate d'ammoniaque pour lui maintenir sa solubilité, j'ai ensuite constaté que l'arsenic se dépose un peu avant le zinc : 1° en magma noir qui tombe au fond du vase ; 2° en dépôt noir sous le zinc, que l'acide chlorhydrique mêlé d'un peu d'acide chlorique peut seul redissoudre ; l'acide sulfhydrique y forme en liqueur acide un précipité jaune de pentasulfure d'arsenic. La partie brillante du dépôt s'est dissoute dans l'acide sulfurique étendu, sans donner d'hydrogène arsénié : il n'y avait pas de combinaison.

L'acide sulfureux, mis dans un bain de chlorure, donne un dépôt de soufre, sans adhérence, ni apparence de combinaison avec le zinc déposé.

La dissolution si riche en silicium dont nous avons parlé, formée en dissolvant un aluminium fortement silicié, dans l'acide chlorhydrique, mise dans le même bain, avec cathode de platine pour éviter l'action du silicium sur le cuivre, ne m'a donné qu'un dépôt de zinc pur. Seule l'anode en zinc a noirci par le contact.

Enfin, pour terminer la série de ces actions secondaires, le zinc fait déposer avant lui tous les métaux qui suivent, et fait dégager l'hydrogène que nous allons bientôt étudier comme métal, et par conséquent, en faible courant, ne se dépose pas en liqueur acide. Mais ces deux affinités

sont si voisines que la moindre cause intervertit souvent les rôles. Ainsi, sur une cathode de mercure, c'est le zinc qui se dépose, par suite de l'affinité du zinc pour le mercure; si le zinc pur est introduit dans une liqueur acide, l'hydrogène, d'abord dégagé par le zinc, y reste adhérent, et, s'il n'y a pas d'action électrique qui l'en écarte, semble disputer au zinc la place qu'il lui cède ; dans les premières piles à auges, où l'on ne faisait pas usage encore des dépolarisants, et où les faibles densités de courant, auxquelles nous avons dû nous adresser pour séparer les métaux, n'étaient pas observées, mais où l'on tirait d'une pile tout ce qu'on pouvait, sous l'influence d'une grande quantité de volts et d'ampères, ce n'était pas seulement l'hydrogène qui était attiré à l'autre pôle, mais aussi le zinc, transformant un couple cuivre-zinc en un couple zinc-zinc qui ne fonctionnait plus.

Mais, me dira-t-on, le zinc a bien plus d'affinité pour l'oxygène que l'hydrogène; comment dites-vous que les affinités sont voisines?

C'est vrai, mais il faut compter l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau, qui est considérable, et, quand il s'agit de décomposer le sulfate d'hydrogène, ce serait une faute de n'envisager que 1 volt $\frac{1}{2}$ pour la décomposition de l'eau, car l'eau ne conduit pas, conséquemment n'entre pas dans le courant, mais le sulfate d'hydrogène dissous. Or, si aux 34c,5[1], qui forment l'affinité des éléments de l'eau, nous ajoutons environ 9 calories pour la chaleur développée par la dissolution de l'acide sulfurique monohydraté dans l'eau, nous obtenons 43c,5 correspondant à 1v,88, et c'est à peu près le chiffre auquel, après en avoir pris la mesure de toutes façons, je me suis arrêté; l'oxygène déplace même avant lui le chlore de l'acide chlorhydrique, qui est uni à l'hydrogène avec une force de 39c,4 = 1v,7. Nous n'avons pas la prétention sans doute de décomposer cet acide en anhydride devant une aussi grande quantité d'eau, bien que ce soit ce qui se passe dans l'acide monohydraté, car nous atteindrions alors 53c,15 = 2v,3, mais l'anhydride reprendrait trop facilement de l'eau, et pourtant il y a lutte, et cette lutte nous a fait profiter de tous les avantages de la pile au zinc (Voir 512). Bientôt nous aborderons le cadmium, dont le sulfate représente 45c,05, correspondant à 1v,95, et là nous n'aurons plus absolument besoin de recourir à l'amalgamation pour conserver l'hydrogène à froid.

La conclusion de cette étude est, pour qu'une pile fonctionne bien, qu'il n'y ait plus d'hydrogène du tout, et qu'un dépolarisant cède l'oxygène à sa place, par une action d'électrolyse et d'orientation des liquides.

1. Même réflexion que plus haut : toutes les calories sont calculées sur les produits ramenés à l'état monovalent, comme on fait toujours en électrolyse.

485. Dosage du zinc. — En chimie ordinaire, le dosage se fait ordinairement par le carbonate de soude. Il se précipite un sous-carbonate, et, s'il est blanc, c'est déjà presque une assurance qu'il ne contient pas d'autres métaux, du moins parmi les métaux usuels; on doit éviter la présence des sels ammoniacaux, qui redissoudraient partiellement le précipité. Presque tous ses précipités sont blancs, même le sulfure, et, si les sulfures alcalins n'y produisent qu'un précipité blanc, sans dégagement de gaz sulfhydrique, on peut être sûr qu'il n'y a pas d'autre métal. Ses sels solubles sont, quant à eux, tous incolores.

Mais, pour le séparer des autres métaux, c'est plus délicat. Le nombre de méthodes préconisées est considérable. Si l'on se sert de la potasse, elle entraîne toujours un peu d'oxyde de zinc dans le précipité des autres oxydes; de l'acide sulfhydrique dans son acétate, il n'est pas le seul métal précipitable. Quelquefois, quand il n'y a que des métaux fixes, on le chauffe dans un creuset brasqué, et on le dose par diminution de poids, le zinc s'étant vaporisé seul.

En chimie électrolytique, il se dépose à son rang, et, bien qu'on puisse être effrayé des résistances mises plus haut sur le parcours et de la lenteur des opérations, j'ai pu, sur une lame de platine d'un décimètre carré, déposer avec la plus grande facilité, tour à tour le cuivre, puis le zinc, et enfin le nickel contenu dans une monnaie belge en maillechort.

486. Usage du zinc. — Dans l'industrie, le zinc laminé sert pour la couverture des toits, la confection des gouttières, des seaux, des tonnes, des baignoires et de divers ustensiles de ménage, etc. La facilité avec laquelle on peut le souder à l'étain, quand il est en lames minces, le fait employer pour une masse d'usages, sauf la confection des aliments, surtout à chaud, car ses sels sont vénéneux.

Il entre dans la composition du laiton, du maillechort et de divers alliages.

Pour nous, électrochimistes, c'est lui qui forme le pôle négatif des piles électriques.

PILES HYDRO-ÉLECTRIQUES

487. — Toute action chimique, quelle qu'elle soit, développe de l'électricité; mais cette électricité produite, presque impossible à recueillir avec les solides et les gaz, est facile à recueillir avec les liquides.

Cette étude ne sera ni un historique des diverses piles successivement découvertes par divers savants, et dont tant d'ouvrages ont entretenu

leurs lecteurs, ni un exposé de la théorie de la pile, qui est dans tous les livres élémentaires de physique. Nous suivrons seulement la filière des perfectionnements opérés, de ceux qui sont actuellement consacrés, et nous poserons la limite de ceux que l'on peut faire encore.

488. Les premières piles : zinc-cuivre-eau acidulée. — Si nous remontons jusqu'à la lutte célèbre de Volta et de Galvani, nous trouvons le premier modèle de pile : la pile à colonne, celle de Volta, et, pour augmenter la quantité d'eau acidulée, la pile à tasses, enfin celle à auges ou de Wollaston, qui, quoique primitive encore, servit pour les grandes découvertes du commencement du XIXe siècle, car c'est d'elle que se servit Humphry Davy pour isoler le premier les métaux alcalins et alcalino-terreux.

Ce genre de piles qui sert encore, comme la pile Smée et la pile Walker, en remplaçant le cuivre par du platine ou du charbon platiné : 1° n'atteint même pas 1 volt par élément (483) ; 2° donne lieu à un phénomène que l'on a appelé de *polarisation* et qui tient, d'une part, à ce que les bulles d'hydrogène s'opposent à une bonne attaque du zinc, que, même transportées par le courant à l'autre pôle, elles y adhèrent et y forment un obstacle à son action, et, d'autre part, à ce que, dans les forts courants notamment, le peu de différence d'affinité entre le zinc et l'hydrogène fait que c'est le zinc lui-même qui se dépose sur les conducteurs positifs, et qu'il parvient ainsi à annuler, par sa tendance à renverser le courant, son effet principal.

L'impureté des zincs employés, et qui constituait des nœuds d'attaque, à l'endroit où s'étaient localisés les alliages moins attaquables au moment de la coulée des zincs, produisait un dégagement abondant d'hydrogène et une usure en pure perte, sans rendement électrique. Aujourd'hui on amalgame tous les zincs des piles ; on pourrait également se servir de zincs purs. Les zincs, produits par électrolyse, jouissent de la même propriété que le zinc amalgamé ou le zinc pur.

489. Piles à dépolarisant. — La pile imaginée par Becquerel en 1829 et propagée par Daniell en 1836, avec un léger changement, *à sulfate de cuivre*, modifiée différemment par Minotto, Callaud, etc., marque un premier progrès important. L'hydrogène disparait complètement, et le courant, qui dissout du zinc d'un côté, ne dépose plus que du cuivre très conducteur de l'autre.

Les 53r,45 produits par le sulfate de zinc dans l'eau [1], et qui correspondent à 2r,32 pour la force électromotrice de la pile, ne seront plus

1. On est prévenu que les calories, pour être comparables aux volts, sont comptées en monovalents comme précédemment.

diminuées que des 28c,1 du sulfate de cuivre, c'est-à-dire de 1v,22. Il restera 1v,10, que la concentration ou la dilution des sels peut faire légèrement varier. C'est une pile constante et par là appelée à rendre des services particuliers.

Mais, qu'on la construise avec vase poreux, comme la pile de Daniell, ou en profitant de la différence de densité des liquides pour les séparer, comme la pile Callaud, elle a les défauts suivants :

1° Faible force électromotrice; 2° grande résistance intérieure. Mes essais ont porté sur le modèle de pile décrit paragraphe 16. Même chargée en eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique, elle m'a donné : force électromotrice, 1v,1 ; résistance intérieure, 1w,83; en ampères, 0a,6 sans résistance extérieure. Que serait-ce si je l'avais chargée en eau salée ou en eau, ou en sulfate de zinc, et si je lui avais donné un travail un peu résistant à accomplir ? 3° le sulfate de cuivre voyage, et décharge considérablement sur les zincs, en produisant une perte sur le rendement des produit des la pile, et en surchargeant l'amalgame mis ainsi dans l'impossibilité de bien travailler ; et, s'il n'y a pas d'amalgame, il faut s'attendre à toutes les pertes de zinc qui en résultent.

La pile où l'acide azotique est employé comme dépolarisant (pile de Grove, modifiée par Bunsen, puis Archereau et enfin d'Arsonval) marque une étape importante pour l'époque. On a vu, paragraphe 3, qu'il fournissait l'équivalent électrochimique d'oxygène pour 11v,9, soit 0v,51. La force électromotrice de la pile monte à 2v,32 — 0v,51 = 1v,81. Nous ne reviendrons pas sur les nombreux défauts que nous lui avons trouvés et très détaillés au paragraphe 12. L'un d'eux doit se comprendre beaucoup mieux par les développements donnés dans ce chapitre, à savoir que l'effet d'une pile, telle que nous les constituons, est d'attirer sur les zincs l'oxygène et l'acide, conséquemment l'acide azotique contenu dans le vase poreux, et l'hydrogène sur l'acide azotique. On tend aujourd'hui à y substituer l'acide azotique fumant ; on en retire un peu plus d'énergie : d'après *Hospitalier*, on obtiendrait 1v,94. Ces volts sont plus ou moins fugitifs, car l'acide perd peu à peu de sa force, et les autres inconvénients, notamment celui de répandre des vapeurs délétères qui incommodent l'expérimentateur, détériorent les objets du laboratoire et la monture des piles, sont bien loin d'en être diminués.

La découverte de Poggendorff, en remplaçant l'acide azotique par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, pour isoler l'acide chromique, a constitué un progrès, qui ne peut guère être dépassé pour la pile à fort débit. Il nous fournit l'équivalent électrochimique d'oxygène pour 2v,4, c'est-à-dire pour 10v,10, amenant le voltage d'une pile qui, avec un dépolarisant parfait, serait de 2v,32, à un voltage

théorique de 2v,22, en faisant disparaître tous les défauts précédents, de cherté d'acide incomplètement utilisé, de vapeurs délétères, de détérioration de l'amalgame et des montures, au point de produire selon moi l'idéal de la pile à grand débit. Mais il faut y apporter l'ensemble des perfectionnements que j'ai décrits du paragraphe 13 au paragraphe 16 inclusivement, si l'on veut réellement en tirer tout le profit indiqué.

490. Ma pile considérée au point de vue de la pile parfaite. — *Hospitalier* trace ainsi les conditions de la pile parfaite :

1° Grande force électromotrice.	1° Elle donne 2v,2 sur le voltmètre Bréguet, et dans toutes ses principales applications depuis treize ans que je m'en sers.
2° Résistance intérieure faible et constante.	2° La résistance presque nulle des modèles ordinaires étant une cause de perte des volts et des ampères, j'ai dû viser une résistance qui est de 0ω,66 en été (26°), et 0ω,91 en hiver (10°). Sa constance, à moins de la prendre à de grands intervalles, est assez bien assurée et régulière.
3° Force électromotrice constante, quel que soit le débit de la pile.	3° J'ai toujours pu lui faire donner le maximum de sa force, sans qu'elle baisse. Elle est donc bonne comme pile à grand débit. Seules de grandes résistances l'influencent au delà de leur valeur 449. Elle n'est pas spéciale pour ces courants réduits par de forts rhéostats, et pourtant peut servir à la rigueur.
4° Substances consommées d'un prix peu élevé.	4° Elle revient à 9 centim. 1/2 par charge et par élément, aux prix de détail.
5° Action chimique toujours proportionnelle au débit, et par suite pas de dépense quand la pile est en circuit ouvert.	5° Voir les diverses expériences très satisfaisantes du 449. Mais, quand on ne s'en sert pas pendant un temps un peu long, il vaut mieux la démonter.

6° Dispositions pratiques telles qu'on puisse surveiller facilement l'état de la pile et ajouter de nouveaux produits lorsque cela est nécessaire.	6° Rien de plus facile que de vérifier l'amalgame qui ne s'altère qu'au bout d'un temps très long, l'acidité par la pipette graduée et le flacon compte-gouttes au carbonate de soude, l'acide chromique par l'acétate acide de plomb (couleur du précipité), et les contacts, etc.

Et que d'autres qualités décrites dans les quatre paragraphes du CH. II DE LA PARTIE PRÉLIMINAIRE déjà signalés et qu'il faut absolument relire pour suivre ce travail, car elle ne chauffe pas, ne dégage aucune odeur, les pinces de ses charbons ne sont jamais à visiter, elle peut donner son courant en trois heures cinquante ou en un mois, etc., etc.

PEUT-ON Y FAIRE DES CHANGEMENTS? Si, au lieu de 25 centimètres cubes d'acide sulfurique dans le vase poreux, j'en mets 15 centimètres cubes, elle débute à 5ᵃ,2 au lieu de 3ᵃ,3 en été, mais a perdu sa constance; elle a retrouvé son coup de fouet, que j'avais arrêté par une dose exagérée d'acide au début, pour en diminuer la conductibilité, et sa baisse progressive et lente, à mesure que l'eau acidulée a dissous du zinc et n'est plus conductrice, tandis que j'avais, quant à moi, profité de ce que le courant appelle l'acide auprès des zincs pour en mettre une quantité plus grande dans le vase poreux, qui vient rendre au sulfate de zinc la conductibilité qu'il a perdue. Si on dépasse les 21 grammes de bichromate de soude, on retrouve l'alun de chrome, qui exige de longs lavages pour remettre la pile en état. Il en est de même si l'on remplace par le bichromate de potasse. Si on en met moins, le rendement de la pile diminue, et on arrive plus vite à la polarisation.

Elle est le fruit d'une longue expérience, après des essais de tout genre, pour en fixer les améliorations, réalisées une par une. Il n'y faut rien changer. Tout au plus peut-on faire ce qu'indique *M. Riban* dans le cas de liquides très conducteurs à électrolyser, et je ne l'ai fait que dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique concentré, pour la production du chlore. L'acide azotique isole l'acide chromique, aussi bien que l'acide sulfurique, le précipite et, étendu d'eau, le redissout. Comme il est plus conducteur que l'acide sulfurique, surtout à l'état de concentration où on l'emploie, je l'ai étendu de moitié eau, j'y ai dissous 12 grammes de bichromate de soude, et deux éléments, qui ne m'auraient donné que 1ᵃ,15, me donnèrent 3ᵃ,5 pendant deux heures. Mais l'acide chlorhydrique est très conducteur, il est rare de retrouver des cas aussi favorables. Sinon, tant qu'il y a de l'acide chromique, l'acide azotique reste inaltéré.

Quant à l'emploi de plus grands modèles, à moins d'avoir un liquide très conducteur, offrant une force électromotrice faible, et une expérience à diriger réclamant 40 à 50 ampères-heure, je n'y vois aucun intérêt.

Le grand modèle des piles de Bunsen, chargé de la même façon en liquide chromique, a exigé cinq fois plus de liquide, et m'a rendu 12 ampères en été et 8 en hiver, de manière qu'une pile de deux éléments, montée en tension, pouvait me fournir $4^v,4$ et 12 ampères au maximum. Le moindre force contre-électromotrice de polarisation, ne fût-elle que de 2 volts, faisait tomber son voltage utile à $2^v,4$, et la moindre résistance en ohms, de 4 ohms par exemple, ne lui permettait de me fournir que :

$$\frac{2^v,4}{4} = 0^a,6,$$

et, comme elle résiste elle-même au minimum en été de $0^v,18 \times 2$, en réalité que :

$$\frac{2^v,4}{4,36} = 0^a,55.$$

Elle contient le liquide de 10 de mes éléments qui, dans le cas présent, eussent fourni :

$$\frac{22^v - 2^v}{4^\omega + 6^\omega,66} = 1^a,88.$$

Isolément, et montés en tension, sans résistance sur le parcours, ils équivaudraient à 22 volts et $3^a,3$.

Montés en quantité, à $2^v,2$ et 33 ampères.

En batterie, soit deux batteries de cinq montées en quantité, puis reliées en tension, à $4^v,4$ et $16^a,5$.

Et les deux grandes en tension à $4^v,4$ et 12 ampères; mais, à la moindre résistance, on perd le bénéfice de ces énormes quantités de liquides préparés, comme on le voit.

Encore faudrait-il réclamer aux vendeurs, non le modèle ordinaire, mais un modèle plus haut et d'égale largeur. Là, du moins, on pourrait y trouver quelque bénéfice, pour la charge d'accumulateurs, quand on ne dispose pas de force motrice, toujours préférable pour cela.

Calcul de son rendement. — Ce calcul est fourni par la formule suivante, établie, comme précédemment, en produits monovalents, c'est-à-dire en équivalents chimiques ou électrochimiques :

$$NaO,2CrO^3 + 3Zn + 7SO^3,HO = NaO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3 + 3ZnO,SO^3.$$

Nous estimons l'équivalent de tous les corps pour 26,7522 ampères-

heure; comme il y a 3 équivalents de zinc dissous, cela équivaut à trois fois ce rendement, ou 80,25 ampères-heure. La proportion de bichromate de soude, employé et compté anhydre ou cristallisé et sec, car ce sel est très hygrométrique, est de 21 grammes par rapport à l'équivalent, qui est de 131gr,4. En multipliant 80,25 ampères-heure par 21 et divisant par 131gr,4, on obtient 12,8 ampères-heure, qui est le rendement en ampères-heure d'un de mes éléments ordinaires, comme il est défini au paragraphe 16.

La formule atomique moderne eût été :

$$Cr^2O^7Na^2 + 3Zn + 7SO^4H^2 = SO^4Na^2 + (SO^4)^3Cr^2 + 3SO^4Zn.$$

Mais, en électrochimie, tous les corps, y étant bivalents par rapport à H qui figure pour H^2 et Na qui figure pour Na^2, pour en calculer les ampères, de même que nous avons fait pour les volts, doivent être divisés par 2, selon les règles adoptées.

La proportion d'acide sulfurique monohydraté, qui répond aux 21 grammes de bichromate de soude, est :

$$343^{gr} \times \frac{21}{131,1} = 55^{gr},8.$$

et nous en mettons par élément 92 grammes, et celle de zinc est :

$$98^{gr},1 \times \frac{21}{131,1} = 15^{gr},7,$$

et les zincs, selon les fournisseurs, varient un peu, mais pèsent généralement de 600 à 800 grammes. Il n'y avait donc à nous occuper que du bichromate de soude, le reste étant en excès.

491. Les différentes piles du commerce. — Depuis que l'emploi des dépolarisants s'est propagé, un grand nombre de piles ont été présentées au public par les inventeurs, et plusieurs sont entrées dans l'usage courant.

Citons les principales :

La pile Leclanché est formée d'un crayon de zinc amalgamé, plongeant dans une dissolution de chlorure d'ammonium. Le dépolarisant est un aggloméré de bioxyde de manganèse, de charbon et de gomme laque, chauffé sous forte pression.

Elle bénéficie des calories d'oxydation du zinc : 41c,75, moins la réduction du bioxyde de manganèse. *Hospitalier* lui attribue 1c,46. Elle se polarise vite, mais, pour services intermittents comme les sonneries d'appartement, peut durer des années.

La pile de Lalande et Chaperon se compose d'une dissolution concentrée de potasse ou de soude à 30 ou 40 0/0, dans laquelle plonge un zinc qui réduit à l'autre pôle de l'oxyde de cuivre. Elle doit donner 41c,75 pour l'oxydation du zinc, moins 19c,85 pour l'oxyde de cuivre calciné = 21c,9 correspondant à 0v,95. J'en ai obtenu généralement 0v,9. Le courant était faible, car la potasse et la soude conduisent moins que les acides, mais il était constant, dans les faibles courants. Excellente pile pour les faibles courants destinés aux analyses ou aux opérations de nickelage, dorure, argenture, sur des petits objets. Que je l'emploie ou ne l'emploie pas, elle était épuisée au bout de six mois (Voir 17).

La pile au chlorure d'argent, où un zinc non amalgamé plonge dans une dissolution de chlorure d'ammonium, et décompose, à l'autre pôle, du chlorure d'argent, fondu autour d'un ruban d'argent. Elle est marquée pour 1v,02; comme elle forme du chlorure de zinc, 56c,5, et détruit du chlorure d'argent, 29 calories : reste 27c,5, elle devrait fournir 1v,19. C'est une pile chère, dont on fait des petits modèles peu conducteurs, et dénuée de toute utilité industrielle.

On a constitué aussi *des piles au sulfate de mercure* pour actionner de petites bobines d'induction. Ces petites piles de poche ne donnaient que des courants très réduits, mais se recommandaient de ce fait qu'elles entretenaient elles-mêmes l'amalgame des zincs. *Hospitalier* compte pour le modèle de Marié-Davy : 1v,50.

Dans toutes ces piles, on profite, selon les cas, des calories d'oxydation ou de salification du zinc, et on perd celles du dépolarisant. Cherchant à faire des travaux importants d'électrolyse, je ne pouvais m'adresser à aucune de celles que je viens de citer. La plus forte théoriquement serait la pile au chlore, puisque le chlorure donne plus de calories que le sulfate : 56c,5 = 2v,45, et qu'il n'y a lieu d'employer aucun dépolarisant. Mais le chlore est peu soluble, et, quoiqu'elle m'ait donné de bons résultats en l'essayant, elle serait impropre pour un travail important, a tous les inconvénients des piles à vapeurs délétères, conduit peu, et ce n'est pas tout de produire des volts, il faut les conserver : or la pile au bichromate théoriquement produit 2v,22, et pratiquement, dans la pile-bouteille, j'ai constaté que les volts tombaient à 1v,70. L'absence de résistance intérieure avait fait baisser la pression, ce qui m'a amené à adopter la construction que je recommande aujourd'hui. Dans la pile au chlore, le dépolarisant est le chlore lui-même, donc se trouve dans le liquide d'attaque, et ramènerait tous les inconvénients des premiers modèles au bichromate.

492. Le dépolarisant solide : le bioxyde de plomb. — Constatant que, malgré les vases poreux et les moyens divers pour retenir les dépo-

larisants liquides à leur pôle, ils se livraient toujours à quelque pérégrination coûteuse, puisque leur contact avec le zinc causait des pertes dans le rendement de la pile, j'ai cherché à m'assurer un dépolarisant solide, tenu à l'attache au pôle opposé, et je me suis adressé à celui qui donne de si bons résultats dans les accumulateurs : le bioxyde de plomb.

J'ai chargé les charbons d'une pile-bouteille de *bioxyde de plomb* dans leurs pores, en les plaçant au pôle positif d'une dissolution d'azotate de plomb et de chaux, dont le sel de chaux double la solubilité de celui de plomb. L'opération a parfaitement réussi ; il s'est déposé du plomb en petites paillettes sur un plomb négatif employé à cet effet, et une quantité de bioxyde de plomb correspondante dans les pores du charbon. Toutefois, il faut employer les anciens charbons de cornue, et non les agglomérés qui en portent aujourd'hui le nom (Voir 203).

J'ai ensuite remonté la pile-bouteille, et, au lieu d'acide sulfurique au 1/10, auquel on a fait dissoudre du bichromate, n'ai mis que l'acide seul au 1/10. Elle a actionné la petite bobine qu'elle faisait agir auparavant avec une force un peu inférieure, et qui a décliné ensuite progressivement.

Je fis une autre expérience. Je plaçai du *plomb réduit* dans le vase poreux d'une de mes piles, j'employai un zinc pur et, comme liquide dans les deux vases, une dissolution neutre de sulfate de zinc et de soude, puis la chargeai par un courant inverse pour en faire des accumulateurs. Quel ne fut pas mon étonnement quand, en la déchargeant ensuite sur un ampèremètre, j'en retirai en ampères-heure quatre fois ce que je lui avais fourni ! Je mesurai les volts : ils étaient, quant à eux, réduits au quart. Le bioxyde de plomb, en présence de plomb en poudre et d'acide sulfurique, forme du sulfate de plomb : elle s'était chargée en bioxyde et déchargée en sulfate ; elle avait rendu des watts égaux, avec un quart des volts et quatre fois plus d'ampères. Elle s'était de plus chargée en une heure, mais déchargée en quatre, avec une fixité remarquable. N'était-ce pas la pile constante par excellence ?

Je la ressayai, sur plusieurs de mes piles, en remplaçant le plomb réduit par du *minium*, mais celui-ci se tasse, forme mastic, l'acide sulfurique combiné y est en quantité trop faible pour un bon fonctionnement et y circule trop péniblement. Puis, j'y substituai du *sulfate de plomb*, et, comme la présence du sel alcalin avait oxydé mes zincs, j'employai, comme liquide, du sulfate de zinc pur. Elle travailla mieux, mais le sulfate de plomb n'a qu'une insolubilité relative. Il plomba mes zincs purs, leur enlevant tout le bénéfice de leur pureté ; si j'avais pris des zincs amalgamés, il aurait surchargé l'amalgame, et on sait que le zinc amalgamé est impropre aux dépôts de zinc.

Ces renseignements, qui nous seront très utiles pour l'étude des accumulateurs, confirment ceci : 1° dans la pile-bouteille, je me sers de *bioxyde* pur et bien réussi, l'effet est inférieur à celui du bichromate, puis la force décline ; 2° si la présence du zinc réduit le plomb à l'état métallique, la force électromotrice tombe à 0v,6, elle ne fonctionne plus qu'en pile à sulfate de plomb ; 3° le *sulfate de plomb*, qui est le résultat de la décharge ordinaire des accumulateurs, plombe les zincs et les rend impurs ; 4° le sulfate alcalin les oxyde peu à peu ; j'ai constaté que le sulfate de zinc y dépose à la longue des sous-sels qui ne valent pas mieux. Ces réserves faites, on peut au laboratoire obtenir de la pile au *bioxyde de plomb* un courant de retour, dont l'étude sera poursuivie à celle des accumulateurs. Mais, industriellement, on ne peut conseiller une pile au bioxyde de plomb comme plus avantageuse que celles que nous avons jusqu'ici sous la main.

Quant à la pile au sulfate de plomb, elle m'a intéressé. Le courant qu'elle m'a fourni dans les essais, faible et aléatoire, n'a pas confirmé mes espérances pour la fixité du courant, qui tombait, disparaissait, dont les volts sur une expérience en cours devenaient tout à coup insuffisants pour la continuer, et elle s'arrêtait. Ce n'est pas un appareil sérieux pour le travail à accomplir : il restera une fantaisie de laboratoire.

Constatons seulement ce fait remarquable, c'est que non seulement l'hydrogène ne paraît plus, mais beaucoup de piles sont montées avec des liquides qui n'attaquent plus les zincs directement : ils agissent par action d'influence exercée sur un dépolarisant ou comburant placé à l'autre extrémité, et il suffit qu'une affinité supérieure du zinc se manifeste pour l'oxygène retenu par un corps qui a moins d'affinité que lui sur le parcours, pour que tout le liquide ait ses éléments qui s'orientent, s'électrolysent de manière à le lui amener par une action générale et selon la conductibilité totale du milieu. Y a-t-il une démonstration plus éclatante que le repos n'est que l'équilibre des forces contraires et toujours en éveil dans la nature? Et voilà, de nos jours, quel sera le dernier mot des piles et des accumulateurs, car beaucoup de piles n'agissent plus que par leurs dépolarisants, l'hydrogène ne paraît plus, et c'est le dernier mot aussi des accumulateurs.

493. Avenir de la pile. — Mais, pour perfectionner encore la pile à grand débit, *l'acide sulfurique ne sera pas détrôné :* l'acide chlorhydrique travaille moins bien vis-à-vis de l'amalgame de zinc : de l'acide chromique, avec lequel il donne des odeurs de chlore ; des dépolarisants, car il n'a guère que le chlorure d'argent, comme dépolarisant insoluble, qui puisse être recommandé. Or ce dernier est cher, et enlève 1v,30. C'est beaucoup trop. L'acide azotique se décompose en ses éléments ;

les autres donnent des produits insolubles, comme l'acide phosphorique; ou sont chers, comme l'acide chlorique; volatils, comme l'acide carbonique; ou ne conduisent pas, comme l'acide borique.

Comme dépolarisant, trouvera-t-on l'oxygène avec moins de perte en volts que dans l'acide chromique pour les piles, le bioxyde de plomb dans les accumulateurs?

Trouvera-t-on mieux comme métal que le zinc? Les métaux alcalins et alcalino-terreux développent 4 volts, mais leurs amalgames eux-mêmes se décomposent avec une rapidité effrayante; les préférera-t-on au zinc, qui peut durer des semaines en petit débit, pour le seul avantage de n'avoir que deux vases au lieu de quatre? L'aluminium n'est attaquable que par l'acide chlorhydrique ou les alcalis, et joue comme le platine dans les autres acides; le manganèse fond avec une rapidité effrayante; le nickel et le cobalt y mettent un temps désespérant; le fer est trop lent et salit tout par son peroxyde; mais aucun, même l'aluminium, qui fournirait dans les piles 3v,44, n'a la propriété de retenir les bulles d'hydrogène en liqueur acide ou alcaline. Et, si nous descendons l'échelle des métaux, le cadmium donne 0v,37 de moins et coûte vingt-cinq fois plus. Quant aux volts fournis par l'étain, ils ne sont plus que 1v,76, par le plomb 1v,68 et par le cuivre 1v,35, calculés sur les chlorures.

Pour les piles à petit débit, à moins de s'adresser à des métaux rares et trop coûteux, surtout pour les piles-étalon, je crois qu'on a à peu près épuisé les recherches possibles.

La pile ne serait donc plus perfectible après cela. Mais ces conclusions ne s'appliquent pas entièrement aux accumulateurs. C'est un bon instrument, à condition de ne lui demander que ce qu'elle peut donner : un courant faible, continu, régulier, propre aux analyses, aux dépôts de métaux sur une surface restreinte, aux travaux soignés et ininterrompus, aux sonneries, aux télégraphes, aux expériences de cours, etc. Pour l'éclairage, le chauffage ou la force motrice, c'est la dynamo, et, pour des préparations, où il faut de la force, de la régularité et de l'énergie en réserve, ce sont les accumulateurs. N'oublions pas, dit *Hospitalier*, que le combustible, c'est le zinc brûlant dans l'acide sulfurique, qui sera toujours plus cher que la combustion du charbon dans l'air.

ACCUMULATEURS AU ZINC

494. Peut-on faire des accumulateurs au zinc? — Ces qualités exceptionnelles du zinc font qu'on s'est demandé si on ne pourrait pas faire des accumulateurs au zinc. Théoriquement, toute pile est rever-

sible : pratiquement, c'est différent. Nous avons vu au CH. DU CHROME (414) la possibilité de reformer l'acide chromique, mais non de le faire rentrer dans le vase poreux. On peut ramener l'acide sulfurique sur le cuivre, mais il faut empêcher celui-ci de se déposer à l'autre pôle, le séparer du zinc et refaire cristalliser le sulfate de cuivre. Je ne vois pas mieux comment on pourrait réoxyder le bioxyde de manganèse, par l'action du chlore dans un milieu ammoniacal, le recomprimer à 300 atmosphères avec du charbon et de la gomme laque, à une température de 100°, par un courant inverse dans la pile. On a fait des modèles très ingénieux d'accumulateurs, où le plomb négatif était remplacé par du zinc ; mais ce qu'il fallait chercher avant tout et qu'on a trop oublié, c'est la manière dont se comporte ce dernier : 1° dans un milieu acide ; 2° neutre ; 3° alcalin. Le milieu neutre par le courant devenant acide, nous nous résumerons en deux études.

495. Comment se comporte le zinc dans un milieu acide ? — EMPLOYÉ DANS LES ACCUMULATEURS ORDINAIRES, IL SE REDISSOUT. Des expériences précédentes avaient pu me donner une certaine confiance, car le zinc électrolytique n'est pas, comme le zinc du commerce, attaquable dans un milieu acide. En essayant la séparation du zinc et du plomb, au moyen d'un azotate double de plomb et de zinc, le plomb n'était pas encore épuisé dans la liqueur, quand le zinc commença de se déposer ; le premier dépôt contint du plomb, mais le zinc n'était pas attaquable par les acides, car le plomb était uniformément réparti et ne formait pas de nœuds d'attaque, comme dans la fusion du zinc, ce qui m'avait d'abord rassuré sur le résultat.

J'avais chez moi des accumulateurs Reynier. Je composai 4 sulfates doubles ; celui de zinc et d'ammoniaque, peu soluble, saturé à 9° C., contenait 21gr,2 de zinc par litre ; celui de zinc et de potasse, à 11°, 22gr,01 ; celui de zinc et de soude, plus soluble, à 9°, 47gr,85, et celui de zinc et de magnésie, très soluble, à 10°, 105gr,27. Mes expériences furent faites avec celui de zinc et de magnésie, de zinc et de soude, qui donna à peu près les mêmes résultats, et celui de zinc et d'ammoniaque, d'une capacité de saturation moindre, mais dont les résultats furent aussi concluants

Les plaques de plomb, formées de fils de plomb feutrés, furent, au négatif, remplacées par des lames de zinc pur. Quand je ne demandais à ces appareils que des rendements réduits, à part une période de formation pour les plombs positifs, et une queue traînante pour la fin de la décharge, en petit débit, le rendement estimé en cuivre déposé était bon. Mais, ayant voulu les charger sérieusement, à un moment donné, une fusée d'hydrogène partit, et ils étaient presque complètement déchargés La densité du courant, par décimètre carré, pour les dépôts de zinc

solide, doit être de $0^a,3$ à $0^a,5$; ils avaient deux lames de 4 décimètres carrés de surface totale et plongeante chacune par accumulateur, soit un courant normal de :

$$0^a,3 \times 8^{dm2} = 2^a,4 \text{ ou de } 0^a,5 \times 8^{dm2} = 4 \text{ ampères.}$$

Le liquide étant devenu acide, pendant la charge, des bulles d'hydrogène avaient tapissé la surface du zinc pur et l'avaient préservé en liqueur acide ; les 8 décimètres carrés de surface de dépôt avaient par là été réduits à quelques centimètres carrés, le courant devenait forcément trop fort pour cette surface restreinte ; il s'était donc formé des traînées de poudre de zinc, que la moindre agitation renvoya dans le liquide. De là, cette fusée d'hydrogène, aussitôt que j'y touchai. Je ne pouvais recommander à l'industrie des appareils aussi délicats, et j'y renonçai.

Sinon, j'avais été très frappé de ce fait qu'un troisième accumulateur, dont je n'avais pas changé les plaques, mais laissé celles de plomb, ayant reçu la même dissolution de sel double, se comporta de même. Il s'était zingué à la charge et dézingué à la décharge dans les mêmes conditions, plus sur les endroits rapprochés, moins dans les creux ; les parties des plombs qui se trouvaient sulfatées par le défaut d'entretien où je les avais trouvées, inertes à la charge, avaient été inertes à la décharge, et cela si parfaitement, tant que je ne leur demandai que de faibles rendements, que nulle part le plomb n'avait fait attaquer le zinc et dégager d'hydrogène, de manière que le plus simple moyen d'avoir des plaques de zinc pur, exemptes de toute attaque, semblerait être de prendre des plaques de plomb et de les zinguer.

Je viens de refaire cette expérience sous une autre forme, pour en avoir le dernier mot scientifique. J'ai pris 14 grammes, 4 de sulfate de zinc pur cristallisé, soit 0,1 équivalent. J'ai formé le sel double par addition de sulfate de soude et amené le liquide à occuper 100 centimètres cubes, puis j'ai fait passer un courant de $0^a,025$ avec une anode en platine et une cathode en zinc pur. Au bout d'une heure et demie, l'hydrogène a commencé de se dégager un peu ; l'acidité produite n'était même pas d'un cinquantième.

Je laisse passer, pendant la nuit, un courant de $0^a,12$; le matin, le dégagement d'hydrogène est très abondant ; de plus, il lance dans le liquide des poussières de zinc, qui en font dégager de tous côtés. L'acidité, dosée par le flacon compte-gouttes contenant une dissolution titrée de carbonate de soude, correspond à 20 0/0 environ d'acide isolé, le dépôt de zinc est de $0^{gr},678$ et correspond à la moitié du courant reçu. Il est évident qu'à ce moment le zinc n'augmente pas, et la cathode est pleine de poudre de zinc.

Il ne se redissout pas, quand on emploie comme cathode un bain de mercure. — J'ai recommencé cette expérience avec une cathode de mercure dans les conditions de la figure 24 : un vase cylindrique contenant un centimètre de mercure dans le fond et actionné par un fil de platine, entouré d'un tube de verre pour l'isoler du liquide, en communication avec le pôle négatif d'une pile ; une dissolution représentant 100 centimètres cubes, contenant 14gr,4 de sulfate de zinc pur cristallisé et du sulfate de soude ; dans le haut, une anode en platine. J'ai prolongé le courant jusqu'à ce que j'aie obtenu, pour décomposer un dixième d'équivalent employé de sulfate de zinc, un dixième d'équivalent d'électricité = 2,67 ampères-heure. Tout le zinc se dépose dans le mercure, l'hydrogène ne se dégage qu'en quantité inappréciable ; à la fin, une masse de petites bulles se forment avec vivacité et se réunissent sous l'anode ; on sent qu'elles vont prochainement partir, mais ne partent encore que faiblement. Le dosage décèle 96 0/0 d'acidité.

Ainsi, déposer du zinc en liqueur acide ne réussit que quand l'acidité est très faible, le dégagement d'hydrogène commence quand elle atteint 2 0/0, et atteint son maximum à 20 0/0, qu'on ne dépasse pas. L'hydrogène et le zinc se rendent tous deux à la cathode, le zinc est en poudre et refond, mais il a suffi de faire intervenir l'affinité du mercure pour le zinc pour que ce dernier partît en premier et cessât de se redissoudre. Nous avons ainsi un accumulateur peu commode en industrie, car le mercure est lourd, cher et mobile, conviendrait peu pour actionner les trains et les voitures ; de plus, toute matière détachée des plombs positifs qui tomberait sur lui formerait autant de points d'attaque ; un fil de fer, de cuivre, en contact avec cet amalgame, en dégage abondamment de l'hydrogène.

Nous avons donc trouvé un accumulateur possible, très curieux au point de vue scientifique. Nous comparerons son rendement, au Cu. du Plomb, avec celui de l'accumulateur ordinaire, et nous verrons que, supérieur en volts, il est très inférieur comme conductibilité quand il a dissous du zinc, et conséquemment comme constance. C'est encore un jouet de laboratoire.

Quant au dépôt sur zinc amalgamé, nous l'avons déjà vu, au lieu de revivifier l'amalgame, il le durcit, y forme des mamelons noirs, et, le mercure n'y étant plus liquide, des composés définis qui se prêtent au contraire à l'attaque du zinc par les acides.

Un essai d'accumulateur au zinc fut imaginé jadis par un frère de la rue Saint-Antoine. Il disposait du mercure dans de petits godets, qu'il échelonnait pour donner à l'ensemble une forme verticale et éviter l'inconvénient que nous avons signalé de la moindre impureté tombant des plombs positifs sur la surface horizontale du mercure, qui en dégage

l'hydrogène et le décharge, et, comme il fallait un conducteur à chacun, et que tout conducteur autre que le zinc eût fait dégager l'hydrogène de l'amalgame une fois formé, il les actionnait par des tiges de zinc amalgamé en contact. Il s'est produit ce que nous venons d'indiquer, et cet accumulateur n'a pu fonctionner.

Quand on le chargeait, le liquide devenait acide, le zinc ne pouvait se déposer sur le zinc, mais dans le mercure seul, et, quand on le déchargeait, c'était la tige de zinc qui fondait. Il fut mis en lambeaux par le courant au bout de peu de temps.

496. Comment se comporte le zinc dans un milieu alcalin ? — *La force est bien faible et la reconstitution imparfaite.* Bien faible en effet ! En voici un premier exemple :

Dans un vase en verre de 100 centimètres cubes, je plaçai deux lames de plomb, et versai de l'acide sulfurique au dixième, puis fis passer un courant. A la décharge, cet accumulateur actionna une bobine de Ruhmkorff, et produisit une étincelle de 3 millimètres. Je remplaçai par une lame de zinc le plomb négatif, et le liquide par une dissolution d'hydrate de soude. A la décharge, elle n'eut pas la force d'actionner la bobine ; je dus agiter le petit trembleur à la main, et, en touchant les deux pôles d'induction, je sentis un léger frémissement dans les doigts. Elle baissa à chaque charge, et, à la cinquième, le plomb positif était zingué. Il n'y a donc aucun parti à tirer du bioxyde de plomb dans ce milieu.

De plus, il faut bien se figurer que la simple oxydation du zinc aux dépens de l'eau ne donne qu'un nombre de calories très restreint. $41^{c},75 - 34^{c},5$, que l'affinité de cet oxyde pour la soude les augmente à peine ; la résistance de l'acide sulfurique à $26^{\circ},63$ B. est de $1^{\omega},356$, et celle d'un bain d'hydrate de soude à 25 0/0, de $3^{\omega},7$, et d'un bain d'hydrate de potasse correspondant à 35 0/0, de 2 ohms. Donnons à ces indications une forme tangible : si je prends le bain de mercure, que je viens de charger de $3^{gr},2$ de zinc, et si je remplace le sulfate double par une dissolution d'hydrate de soude, avec anode en platine, il passe $0^{a},001$ seulement : l'affinité du zinc pour le mercure en a presque détruit, à elle seule, toute la force électromotrice, tandis qu'avec l'eau acidulée il passait $0^{a},14$.

Sans doute, je n'ai pas mis de dépolarisant dans cet essai. Mais lequel mettre ? Le bioxyde de plomb, réduit en protoxyde, ne prenait que $6^{c},1$; mais, si le protoxyde se réduit à son tour, il en prend $25^{c},4$; nous sommes obligés, puisqu'il ne peut servir, de nous adresser à l'oxyde de cuivre qui nous prendra $19^{c},85$. Mais alors ses éléments sont connus, ce sont ceux de la pile de Lalande et Chaperon, soit $0^{v},98$, d'après *Hospitalier*.

Et les ampères, variables selon l'étendue des plaques, en sont relativement faibles.

Peut-on la reconstituer par un courant inverse? Ici, je ferai les mêmes objections que pour la réversibilité des piles en général. Théoriquement, oui; pratiquement, il faut réoxyder les cuivres, sans oxyder les montures; de plus, le zingage au moyen des zincates alcalins m'a donné des pertes d'hydrogène sur la cathode : on ne peut donc reconstituer les zincs qu'avec perte, et on n'aurait encore qu'un accumulateur d'une force électromotrice faible, d'un débit restreint. Les modèles qui en ont été faits ont été abandonnés.

On m'a parlé, à Paris, de dépôts de bioxyde de cuivre dans les pores de charbons de cornues, et, comme je n'ai pu les réussir par l'électricité, je crois qu'on les obtenait par des précipités. Il fallait de temps en temps recalciner les plaques. On les plaçait dans un bain de soude, avec des lames de zinc en regard. J'ai été visiter un sertisseur de métaux, qui avait installé vingt de ces couples : tout ce qu'il pouvait faire était d'éclairer son étau avec un bec de 16 bougies. C'est un résultat bien faible, et qui ne pourra jamais être mis en parallèle avec ce qu'auraient produit 20 accumulateurs Tudor, c'est-à-dire aisément 360 bougies.

OXYDE ET SELS DE ZINC

497. Oxyde de zinc; sa production. — Il n'y a qu'un oxyde intéressant : le protoxyde. La facilité avec laquelle le zinc est attaqué par les acides fait qu'on peut le préparer indifféremment au moyen d'une anode de zinc dans une dissolution de chlorure, de sulfate ou d'azotate de potassium, de sodium ou d'ammonium. Les métalloïdes viennent salifier le zinc au pôle positif; une quantité rigoureusement proportionnelle d'alcali se fait au pôle négatif, avant qu'aucun sel de zinc n'existe dans la liqueur, et entre les deux, au moment où ils se rencontrent, se fait une pluie d'oxyde de zinc hydraté, au sein du liquide. Il suffit de le laver et de le dissoudre dans les acides pour avoir les sels. Mais, dans les chlorures, il peut se faire de l'oxychlorure, et les sulfates valent mieux.

498. Actions secondaires de cet oxyde. — Si l'opération précédente a été faite au moyen du chlorure de sodium, et qu'on substitue une anode de platine à l'anode de zinc, le chlore est absorbé et l'oxyde de zinc se redissout; le zinc, devenu soluble, se dépose à la cathode. Dans cette expérience, il est de règle que le sel de zinc s'étant d'abord formé et dissous, le sodium, se trouvant en sel double, fera déposer le zinc, au lieu de décomposer l'eau et de former de la soude, comme dans

la préparation du **497**; la soude ne se formant pas, et le chlore continuant à se produire, c'est donc sur l'oxyde de zinc qu'il a porté son action, pour en faire un hypochlorite, et, si le liquide eût chauffé, un chlorate. Effectivement, l'acide sulfurique au 1/10 en dégage du chlore et le dissout.

Quant au chlore qui se dégage librement dans les analyses, il ne change pas l'ordre de dépôt du zinc, même en cas de formation d'hypochlorite, c'est-à-dire de neutralisation ou de précipité partiel par la potasse ou la soude.

Bien que l'oxyde de zinc ait une tendance à précipiter les oxydes inférieurs, nous ne considérons pas comme un procédé d'analyse d'opérer de la sorte, car il peut être partiellement entraîné dans le précipité, et son action n'est pas assez générale pour des dosages faits ainsi : mais, pour les besoins industriels, nous verrons, aux CONCLUSIONS POUR L'ÉLECTROMÉTALLURGIE DU ZINC, qu'en faisant intervenir en plus l'action du chlore, nous pouvons, avec quelques tours de main, purifier à l'absolu les sels de zinc et opérer des dépôts de zinc pur (**505, 1°**).

499. Caractères de cet oxyde. — L'oxyde anhydre, tel qu'il est employé pour la peinture, résulte de la combustion du métal dans l'air ; il est jaune à chaud et blanc à froid, quand il est exempt de peroxyde de fer.

Les caractères de ses sels et son dosage ont été déjà indiqués au **485**.

500. Son emploi. — Le *blanc de zinc* a été proposé pour remplacer dans la peinture le *blanc de céruse*, dont les propriétés toxiques sont si funestes pour les peintres. Il a pour lui l'avantage de ne pas noircir par les émanations sulfureuses, mais, à l'air et aux intempéries, ne forme pas un mastic aussi parfait pour servir de vernis protecteur du bois et des métaux. Aussi, malgré la recommandation de toutes les Sociétés d'hygiène, son emploi est-il encore limité. Le procédé Sorel, en le délayant dans une dissolution à 58° B. de chlorure de zinc, qui forme avec lui un oxychlorure très résistant, a permis de former sur le bois et le fer une espèce de *stuc*, qui sèche en moins de deux heures et couvre autant que la céruse.

Les dentistes emploient l'oxychlorure et surtout le phosphate de zinc, comme mastics blancs pour boucher les dents.

On se sert également d'oxyde de zinc et de cobalt, pour produire le vert Rinmann.

501. État naturel de l'oxyde et des sels de zinc. — La nature fournit le zinc sous forme de carbonate, *calamine*, située surtout entre

Aix-la-Chapelle et Liège, où elle alimente les usines de la Vieille et de la Nouvelle-Montagne ; à Tarnowitz, où elle fournit le minerai exploité dans la Haute-Silésie. Elle est souvent mêlée de silicate de zinc, de manganèse, de fer. La *blende*, ou sulfure, est une substance de filon : on en trouve en Angleterre, sur les bords du Rhin et dans l'Isère. On trouve également du silicate anhydre, de l'oxyde, coloré par les oxydes de manganèse et de fer, la *franklinite* ZnO,Fe^2O^3 et la *gahnite* ZnO,Al^2O^3.

Ce métal, originaire de Chine, qui en possède des minerais, s'est depuis rencontré dans un grand nombre de pays. Quelques *cuivres gris* en contiennent.

502. Production et électrolyse des sels. — Les acides énergiques dissolvent le zinc, en dégageant de l'hydrogène; les autres, en faisant intervenir le courant (483) ; on peut les produire également en y dissolvant l'oxyde (497) et, dans certains cas, le minerai (482) ; les sels insolubles se font par double décomposition.

Quant à leur électrolyse, commencée au 483 nous allons lui ouvrir un paragraphe spécial, celui du zingage.

ZINGAGE

503. Étude sur les dépôts galvaniques du zinc. — Cette étude n'a rien de commun avec la fabrication du fer faussement appelé galvanisé, et qui consiste, après l'avoir décapé convenablement, à le plonger dans un bain de zinc fondu, qui, comme solidité, en formant à chaud un alliage à la jonction des métaux, et en donnant d'un seul coup une épaisseur convenable, est supérieur à ce que nous pouvons produire par voie galvanique. Mais les opérations auxquelles nous allons nous livrer pour l'électrométallurgie du zinc et la production du zinc pur lui donnent cependant une haute portée industrielle.

Lorsqu'on dissout le zinc dans l'acide chlorhydrique, et qu'on évapore le produit, il se fait une dessiccation, accompagnée de quelques soubresauts; le chlorure ne retient plus qu'un équivalent d'eau, et forme une masse fusible à 100°, qui entre en ébullition au rouge : c'est le *beurre de zinc*.

Ce produit, dont se servent les soudeurs à l'étain pour décaper les métaux, additionné d'un peu de chlorure d'ammonium, forme un bain, qui, opérant à chaud, a tellement de qualité qu'une cathode en cuivre a d'abord sa surface transformée en laiton; puis bientôt vient un dépôt de zinc, excellent sur le cuivre, comme sur le fer (bien nettoyé à l'acide et au sable), mais à une condition, c'est de se régler sur les densités de

courant, qui, dans tous les cas, ne doivent jamais dépasser 0ᵃ,3 à 0ᵃ,5 par décimètre carré. Or chauffer un produit déliquescent, volatil, pour ces œuvres de grande patience, sera toujours plus onéreux que de tremper d'un seul coup dans du zinc fondu. Cependant la formation du laiton était assez intéressante pour en dire un mot.

Le chlorure de zinc, à un tiers d'équivalent par litre, additionné de chlorure d'ammonium à deux tiers d'équivalent, m'a paru délicat pour cathode de platine ou de cuivre, mais, en observant bien les principes de densité de courant et de parfait décapage, a fini par me donner des résultats assez bons sur le cuivre. Sur le fer, nettoyé à l'acide chlorhydrique et au sable, ils sont tout de suite excellents, sans valoir le zingage par immersion dans du zinc fondu.

Le sulfate de zinc et d'ammoniaque, fait dans les mêmes conditions, m'a paru plus délicat encore pour le cuivre, moins sûr pour le fer, le zinc et le platine, mais j'ai réussi avec de très grandes précautions à éviter les taches.

Peut-être cet inconvénient tient-il à l'ammoniaque, car, dans les essais très nombreux que j'ai faits, d'électrolyse du chlorure simple ou additionné de chlorure de sodium, j'ai toujours eu d'excellents résultats. On a vu du reste, dans l'essai fait plus haut (483) du bain à l'ammoniaque, que le platine s'y zingue bien, mais que le cuivre en sort désespérément noirci.

Il en est autrement du bain de soude, qui, malgré ses défauts de laisser dégager de l'oxygène sur l'anode de zinc et de l'hydrogène à la cathode, zingue admirablement le cuivre, et semble son bain à lui; le zinc y réussit bien, mais le platine et le fer laissent tout le zinc se redissoudre. Avec le bain mixte de cyanure et de pyrophosphate, avec lequel j'eus tant de mal à avoir un résultat, j'eus également un beau zingage sur le cuivre, avec des pertes nombreuses, mais tout se redissout sur le fer.

Conclusion générale. — Les bains contenant de l'ammoniaque libre, du cyanure de potassium ou du pyrophosphate de soude ne sont pas à conseiller (Voir 483). Le chlorure simple ou le chlorure de zinc et de sodium forme le meilleur bain; le sel double ammoniacal n'est bon que pour le fer et le platine.

Le sulfate lui est inférieur et devient très délicat en sel double ammoniacal.

Le zincate de soude est supérieur à tous les autres pour le cuivre, et donne de bons résultats sur le zinc, en produisant toutefois des pertes sur l'anode, si elle est en zinc, et sur la cathode, où se dégage de l'hydrogène. Il ne vaut rien pour le fer.

Zinc en éponge. — Je l'ai obtenu une première fois dans un zincate de

soude, et, mis dans l'acide sulfurique étendu, il m'a présenté ce singulier phénomène d'y rester une heure, sans attaque apparente, mais dégageant de l'hydrogène aussitôt que je le touchais avec une lame de platine, et sur cette lame seule. J'ai repris cette étude intéressante; il était, à la vérité, moins attaquable, mais n'avait pas résolu le problème de produire du zinc inattaquable dans l'acide sulfurique. Je l'ai retrouvé souvent dans ces recherches : un courant trop fort, une liqueur acide permettant à l'hydrogène de troubler le dépôt du métal, les impuretés qui se déposent en même temps, suffisent à le donner, surtout dans le traitement d'un minerai qui n'est pas suivi scientifiquement pour les éviter (Voir 482, §).

CONCLUSION POUR L'ÉLECTROMÉTALLURGIE DU ZINC

504. Est-elle avantageuse au point de vue économique et industriel? — S'il ne s'agit que de la production commerciale du zinc, je n'oserais conseiller à des industriels l'emploi d'acides coûteux et du courant électrique, quand le charbon suffit pour réduire la calamine, ni l'oxydation du sulfure de zinc en sulfate par plus de 4 équivalents de chlore, puisqu'il s'en perd une partie, tandis que celle du soufre en acide sulfureux est donnée par le grillage, ainsi que celle du zinc. Et ces 4 ne suffisent pas, puisqu'il faut encore, par un nouveau courant, en retirer le zinc. L'acide sulfureux leur sert à la préparation de l'acide sulfurique; lui, du moins, nous ne le perdons pas, puisque nous l'oxydons par le courant, bien qu'il nous faille un courant plus que quadruple pour l'oxyder par le chlore.

505. La fabrication des produits purs par électrolyse. — Si j'habitais dans ce pays où fleurit la *violette de calamine*, j'y vivrais en artiste, et m'y consacrerais à la fabrication des produits purs.

D'abord j'électrolyserais un bassin d'eau salée ou de carnallite (Voir au 2° du 505), avec vase poreux, muni d'une cloche à dégagement, à fermeture hydraulique, dans laquelle on verserait un peu d'eau salée, où on ferait un joint au kaolin (*fig.* 36). Le haut du vase poreux serait vernissé à la cuisson, et rien ne serait plus facile que d'en dégager le chlore et de le diriger, ainsi que l'hydrogène du pôle négatif, sur un chalumeau chlorhydrique (*fig.* 10), pour me pourvoir du meilleur acide qui attaque la calamine. Avec quelques précautions, pour éliminer le brome et l'iode, je l'aurais pur pour la vente. J'aurais de plus de la soude dans le premier cas, et de la magnésie dans le second.

Le bassin est représenté reposant sur un fond d'asphalte pour l'isoler de la terre.

1° Traitement de la calamine. — Rappelons l'ensemble de nos travaux. Quel est l'acide qui a mieux dissous la calamine? L'acide chlorhydrique (482, 1°). Quel est le sel le plus conducteur? Le chlorure (481). Quel est le bain qui a le mieux déposé le métal? Le chlorure simple ou mêlé de chlorure de sodium (503). Or cet acide, je l'ai sous la main, et j'y fais macérer la calamine pendant plusieurs jours.

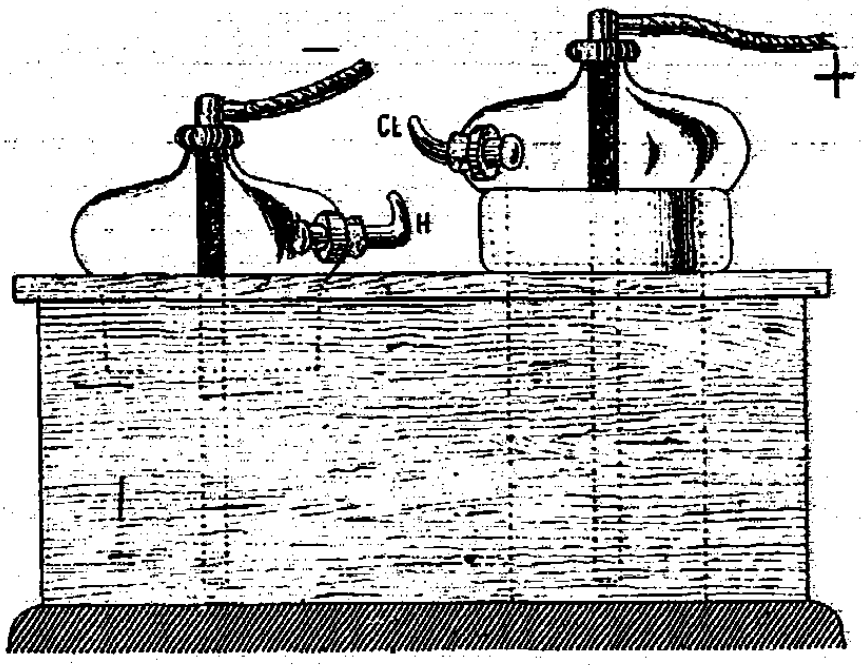


Figure 36.

J'ai ainsi du chlorure de zinc, plus ou moins mêlé de chlorure de plomb, d'arsenic, de silicium, de fer, de cobalt et de manganèse. Sans doute les principes de la séparation des métaux permettent de retirer le zinc pur, mais on a vu avec quelles densités légères de courant, et le procédé n'est pas industriel. Enfin, bien des réactifs pourraient atteindre indirectement le but : ainsi, l'acide sulfurique pourrait enlever le plomb, l'acide sulfhydrique enlèverait le plomb et l'arsenic; la neutralisation du liquide éliminerait les arsénites, arséniates et silicates; l'oxyde de zinc précipité ou le zinc en grenailles, en liqueur neutre, précipiterait le peroxyde de fer; la soude, quant à elle, précipiterait les oxydes de manganèse, de cobalt, de nickel, de fer, et redissoudrait, si elle est employée en excès, l'oxyde de zinc et celui de plomb.

Il s'agit de trouver une méthode qui purifie le chlorure de zinc d'un seul coup, par des produits que nous ayons sous la main. J'ai donc mêlé du chlorure de zinc avec une petite portion de chlorure de manganèse, de fer, de nickel, de cobalt, de l'arséniate de potasse, du biarsénite de soude et de l'azotate de plomb, c'est-à-dire tout ce qu'on peut trouver d'impuretés. La liqueur était restée légèrement acide pour dissoudre l'arsenic. J'y ai versé de la soude, de manière à faire naître un léger précipité d'oxyde de zinc impur; puis, au moyen d'une anode en platine, j'y ai fait passer un courant pour y produire du chlore. L'oxyde de zinc y a fondu, et il s'est déposé du plomb sur la cathode, dont le reste, ainsi que le manganèse, s'est changé en bioxyde; le fer, le nickel et le cobalt ont formé des sesquioxydes; les arséniates, par suite de la neutralité du

liquide, ont été précipités, ainsi que les arsénites changés en arséniates ; les silicates, s'il y en a, sont devenus insolubles ; après un courant d'un ampère-heure, le liquide filtré était tout à fait incolore.

Le carbonate de soude, le sulfure d'ammonium, l'ammoniaque n'y produisaient plus qu'un précipité blanc, et le tannate d'ammoniaque, qui est un réactif si sensible pour le fer, n'y était nullement altéré.

Le chlorure de zinc était absolument pur. Il est assez conducteur pour se passer du mélange avec un chlorure alcalin, mais on ne peut obtenir un beau dépôt de zinc qu'après avoir fait disparaître l'excès de chlore par un séjour suffisant avec des débris de zinc, car le chlore provoque les dépôts de poudre.

Il suffit alors de déposer du zinc pur sur des lames de zinc pur, soit cylindriques, soit rectangulaires, pour avoir des zincs de première qualité à mettre dans les piles. D'abord le commerce les réclamerait cylindriques, puis j'espère qu'on pourrait les faire admettre rectangulaires, travaillant sur deux faces, afin de les produire toutes dans un seul bassin simultanément. Si l'opération se fait sur de grandes lames que l'on grossit et qu'on débite ensuite, on peut diriger le chlore, recueilli au moyen d'un vase poreux, semblable à celui de la figure 36, sur le chalumeau chlorhydrique, avec l'hydrogène de l'opération qui va suivre, en disposant cette lame autour du vase poreux ; mais, s'il s'agit de faire d'un seul coup des zincs sous la forme où ils doivent servir, il suffit de disposer sous la hotte des vases semblables à ceux qui doivent les recevoir, d'y dégager le chlore par des anodes de charbon : un ventilateur l'aspirerait et le dirigerait sur des couches d'hydrate de chaux, pour la fabrication des hypochlorites et des chlorates.

Ce zinc constituerait un métal très pur, et dans d'excellentes conditions pour la fonte. Le bain, dans lequel il a été produit, est un des meilleurs fondants, soit qu'il en reste imprégné, soit qu'il en contienne dans ses pores, car, comme dit *Roseleur* : tout dépôt galvanique est un tissu à mailles plus ou moins serrées, à travers lesquelles passent les agents atmosphériques. Donc aussi : qui peut retenir quelques produits du bain où il a pris naissance.

2° Traitement de la blende. — Si l'on veut bien se reporter au 482, 2°, on y verra les inconvénients du traitement par les acides, comment j'ai été amené à la traiter par le chlore électrolytique, sur lequel nous avons fait trois études, α en liqueur acide, β en liqueur neutre, et γ en liqueur alcaline, et que la conclusion a été de la traiter en liqueur neutre. Nous avons obtenu du sulfate de zinc, du chlorure de sodium reconstitué, sauf l'évaporation d'un cinquième de chlore, ayant laissé dans le bain une proportion équivalente de soude devenue libre, qui a précipité l'oxyde de zinc, en s'emparant de l'acide sulfurique pour faire du sulfate de soude.

Il est évident, s'il reste un peu de sulfate de zinc non précipité, qu'il suffira d'un léger coup de feu, comme nous l'avons vu au 482, γ, pour en dégager un peu de chlore et produire l'alcalinité nécessaire à sa précipitation. Inversement, s'il restait de la soude libre, il suffirait de la neutraliser par un des nombreux acides que nous avons sous la main.

Nous aurions, comme produits de cette opération : 1° du chlore impur, mêlé d'oxygène, qui, dirigé sur de l'hydrate de chaux par le ventilateur, nous donnerait de l'hypochlorite de chaux, et, par réaction sur les carbonates de potasse ou de soude, des hypochlorites alcalins sans trace de carbonates de ces bases, le carbonate de chaux insoluble se formant à leurs dépens; 2° de l'hydrogène, qui pourrait être dirigé sur le chalumeau chlorhydrique avec le chlore très pur, provenant de l'électrolyse précédente du chlorure de zinc (505, 1°), ou, mêlé d'un cinquième d'acétylène, servirait à l'éclairage de l'usine; 3° du sulfate de soude avec un reste de chlorure de sodium; 4° de l'oxyde de zinc.

C'est de ce dernier qu'il s'agit d'abord. D'expériences auxquelles je me suis livré pour décomposer une dissolution de chlorure de sodium avec vase poreux, il ressort que le chlore se dégage en premier, puis du chlore mêlé d'oxygène, et que le rendement en soude pour le courant théorique qui doit le décomposer en entier est de 50 0/0. Si on se contente de cette proportion, après avoir enlevé le sulfate de soude de l'opération ci-dessus, par décantation ou filtration, on a, comme résidu, l'oxyde de zinc. La blende, dont je me suis servi, ne contenait pas d'autre impureté que l'oxyde de fer (Voir 482, α). Cet oxyde de zinc, dissous dans la soude ainsi obtenue, fournirait donc un bain très pur, et, malgré quelques pertes d'hydrogène, un dépôt de bonne qualité (Voir 483 et 503). L'opération, qui doit se faire avec vase poreux, donne de l'oxygène, un excellent zinc, et reconstitue la soude.

Quant au sulfate de soude, électrolysé dans les conditions indiquées au 120, il donne de l'acide sulfurique pur, et une soude retenant un peu de sulfate de soude, mais pouvant resservir pour une nouvelle opération; du chlore jusqu'à épuisement des chlorures en dissolution, puis de l'oxygène, et à nouveau de l'hydrogène utilisable.

Pourtant la pureté de ces produits nécessite quelque attention. Ne peut-il y avoir dans le zinc quelque impureté, comme de l'oxyde de plomb? J'observe qu'il partirait en premier, et qu'on peut toujours s'en débarrasser ainsi. Ou de l'arsenic? Il serait à l'état d'arséniate, produit par le chlore du bain et irréductible par le courant; quand il y a un arsénite, il part dans les premiers produits de raffinage du zinc. Les autres oxydes seraient précipités : manganèse, fer, nickel et cobalt.

Mais il vaut bien mieux, au lieu d'actionner une dissolution de chlorure de sodium, la remplacer par une de carnallite (chlorure double de

magnésium et de potassium); elle donne presque l'intégralité du chlore, de la magnésie, du chlorure de potassium et de l'hydrogène. Sans doute on est privé de soude, mais on redissout l'oxyde de zinc dans l'acide chlorhydrique, qu'on obtient au double de rendement, et que les résidus des opérations nous restituent avec une véritable prodigalité. On se sert alors du moyen de purification que nous avons indiqué plus haut (**505, 1°**) pour le chlorure de zinc.

Reste à examiner la pureté du sulfate de soude, que nous obtenons dans les deux cas. Dans le paragraphe **120**, nous avons obtenu un acide très pur, dont toutes les bases ou les métaux, s'ils étaient réductibles, sont toujours restés au pôle négatif, avec les précautions que nous avons prises. Il chasse le chlore et l'acide carbonique des bains. Je ne vois qu'une impureté possible : l'acide arsénique. Comme il suffit de provoquer un précipité d'oxyde de zinc, de manière que la liqueur ne soit plus acide, et sans aller jusqu'à l'excès d'alcali, pour entraîner, dans le précipité d'oxyde de zinc, les acides arsénique, phosphorique et silicique, si l'opération est bien faite il n'en doit pas rester. Or je ne vois que lui à craindre : l'acide arsénique. Un peu d'acide sulfhydrique, dégagé par la blende et l'acide chlorhydrique à chaud, l'enlèverait ; mais, si on a opéré avec soin, il ne doit pas y en avoir.

Ayant le zinc pur et l'acide sulfurique pur, nous pouvons constituer la pile sans amalgame. L'acide sulfurique, sortant des chambres de plomb, a dissous du plomb ; cet acide plombe les zincs. Dans les piles, où on essaye le zinc pur, il faut éviter tout frottement d'un métal laissant une trace métallique sur le zinc : le zinc s'attaquerait ensuite. Mais l'écueil principal, qui fait que ces zincs ne travaillent pas longtemps bien, c'est le plombage des zincs par l'acide provenant des chambres de plomb, et qui en contient. Nous verrons quelque chose de très curieux dans le chapitre suivant à ce sujet (**514**).

506. Merveilleux résultats ainsi obtenus. — Ainsi, voilà une fabrique, douée de procédés nouveaux, qui peut faire de l'acide chlorhydrique pur, de la soude ou de la magnésie et du chlorure de potassium, du zinc pur, du chlorure de chaux, de l'eau de Javel ou de Labarraque, des chlorates, du sulfate de soude, de l'acide sulfurique pur, et qui de plus a l'hydrogène en abondance pour s'éclairer et se chauffer, de l'oxygène utilisable, donne des produits tellement purs qu'elle peut supprimer comme inutile l'amalgame des zincs dans les piles, qui peut reconstituer même, en cours de fabrication, l'acide chlorhydrique et, au besoin, la soude produite au début ! Et, si nous n'avons parlé ni du chlorure ni de l'oxyde de zinc, c'est que nous les utilisons. Tout cela a été fait uniquement avec de l'eau qui coule, une turbine, une dynamo, un bain

d'eau salée ou de carnallite dissoute et les minerais. Pour la fabrication des produits, nous n'avons eu besoin que de chaux, de carbonate de potasse ou de soude, pour produire leurs sels, et pas un atome de charbon n'a été consommé!

N'est-ce pas digne du XXe siècle, et des nouveaux procédés qu'il inaugure à son aurore? Quand je me reporte au Congrès électrolytique tenu à Genève il y a quelques années, et où l'on se plaignait qu'il n'y eût que cinq à six produits sur lesquels on s'était universellement précipité pour l'utilisation de la *houille blanche*, et pour laquelle on demandait des découvertes nouvelles, afin d'avoir un peu de variété, ne l'avons-nous pas présentée, cette variété tant désirée, dans un ouvrage où nous n'avons encore rencontré aucun produit que nous ne puissions faire, s'il nous est demandé, avec une abondance considérable de résidus utilisables et une pureté de fabrication qui ne peut souvent être atteinte ni dépassée par les anciens procédés?

CADMIUM :

$$\frac{Cd}{2} = 56,2.$$

1 ampère-heure = 2^gr,16804.

507. Avantages que peut présenter le cadmium dans les piles et les accumulateurs. — Depuis quelque temps la faveur du public s'est portée vers le cadmium, dont Regnault avait fait une pile en 1842, dont on a fait depuis une pile-étalon, équivalant presque à 1 volt, et qu'on emploie aujourd'hui dans les accumulateurs de secours pour provoquer l'étincelle qui doit enflammer les gaz, quand la machine magnéto-électrique ne fonctionne pas, pour la marche des automobiles.

Les calories de combinaison de l'oxyde de cadmium hydraté, comptées en monovalents pour l'électrolyse, sont de 33^c,15, et celles de sa combinaison avec l'acide sulfurique, pour constituer le sulfate, 11^c,9, total 45^c,05, équivalant à 1^v,95, tandis que celles de l'oxyde de zinc hydraté sont de 41^c,75 et celles de sa combinaison avec l'acide sulfurique de 11^c,7, total 53^c,45, correspondant à 2^v,32. Le cadmium rend donc 0^v,37 de moins que le zinc. L'accumulateur au zinc, acide sulfurique et bioxyde de plomb étant porté pour 2^v,4, celui au cadmium ne le serait que pour 2^v,03; *Hospitalier* marque 2^v,3 (Voir 584). L'essai direct m'a donné 2^v,12. Mais cet inconvénient est compensé par des avantages nombreux, au point de vue de la solubilité, de la conductibilité de ses sels, et de la manière dont il se comporte en milieu acide.

Les tables de Kohlrausch indiquent pour le sulfate de zinc anhydre une solubilité, à 18°, de 50 0/0 du poids total de la dissolution, chiffre notoirement supérieur à la solubilité indiquée jusque-là dans les livres de chimie.

J'ai donc fait avec le plus grand soin le dosage de sa solubilité, et en ai fait ensuite le contrôle. Elle n'est à 18° que de 33,33 0/0 du poids total de la dissolution, ou 33,33 de sel anhydre pour 66,67 d'eau, et résiste pour 22ω,6 par centimètre cube. Elle correspond à 20,23 d'acide monohydraté pour 66,67 d'eau = 86,90 de poids total de dissolution, soit 23,28 0/0, qui, d'après les tables de Bouty, résistent pour 1ω,39 environ.

La résistance de la dissolution de sulfate de zinc saturée est donc seize fois et un tiers plus grande que celle de l'eau acidulée avec l'acide sulfurique.

Voici maintenant les recherches auxquelles je me suis livré :

J'ai pris, comme dans les petits accumulateurs dont j'ai parlé, de l'acide sulfurique à 30° B., que j'ai composé au moyen d'un apport de 65,2 parties en eau et 34,8 parties en acide monohydraté, au lieu de 23,28 d'acide, qui forme la limite de l'opération précédente. Cet acide a une résistance de 2ω,064. J'avais préparé de l'oxyde de cadmium pour sa saturation, opérée à la suite de 4 additions d'oxyde.

Voici quels furent les résultats :

Acide sulfurique à 30° B., résistance en ohms-centimètre	2ω,064
Après un quart de saturation de l'acide	2ω,91
Après demi-saturation de l'acide	4ω,24
Après trois quarts de saturation de l'acide	7ω,088
A saturation complète de l'acide	16ω,13

Ainsi, quand l'acide est saturé, il ne résiste que huit fois plus, et met une fois et demie plus de temps que le zinc pour cela. Au moment où il atteint la limite de solubilité du zinc, sa résistance n'est que triplée, quand celle du sulfate de zinc est seize fois plus grande.

Mis à froid dans l'acide sulfurique plus ou moins étendu, il s'y comporte presque aussi bien que le zinc amalgamé. Il se recouvre de bulles d'hydrogène, qui se dégagent sur une lame de platine ou de cuivre, avec laquelle on le touche. Aussi l'idée m'est-elle venue de chercher à le faire déposer en liqueur acide. Je me suis servi du sulfate, que je venais de produire, et que j'ai rendu fortement acide. Le cadmium s'est bien déposé, sans perte appréciable. Le courant le plus favorable est de 1 ampère par décimètre carré.

A cause de son prix et de sa rareté, je ne peux donc mieux faire que de conseiller aux automobilistes de revendre le résidu, et aux négociants

de le traiter, s'ils ne veulent pas en faire monter le prix. Le reste sera étudié au CH. DU PLOMB, où les accumulateurs seront examinés à fond.

Le cadmium accompagne souvent le zinc dans ses minerais, surtout dans la calamine de Silésie et dans la blende. Il passe, à cause de sa vaporisation facile, dans les premiers produits de la distillation du zinc. La Silésie en a fourni, en 1897, 15.300 kilogrammes.

Le zinc le précipite de ses dissolutions, et c'est là un avantage considérable de l'électrolyse, aujourd'hui où les métaux rares sont avidement recherchés, car elle permet, dans le traitement des minerais qui en contiennent quelques traces, de les recueillir et de les isoler avec la plus grande facilité, en les déposant avant le zinc.

Le cadmium entre dans la composition de certains alliages fusibles. Citons l'alliage de Wood, qui contient 50 de bismuth, 25 de plomb, 13 d'étain, 12 de cadmium, et fond à 61°. Son sulfure forme le *jaune brillant* pour peinture : il est employé dans les savons de toilette, et en pyrotechnie pour produire les *feux bleus*.

CONCLUSION

POUR LES MÉTAUX QUI SE DÉPOSENT A L'ÉTAT MÉTALLIQUE DANS LES BAINS NEUTRES

---

508. Nouvel aspect qu'a pris l'électricité pour les traitements des métaux de cette catégorie. — La catégorie précédente nous avait déjà fait pénétrer une partie des merveilles sorties des fours électriques ou de l'aluminothermie, dont ce chapitre continue la série. De plus, nous sommes entrés complètement dans la voie de l'électrolyse aqueuse, qui, en plus des oxydes, nous a fourni directement les sels et les métaux. D'où une plus grande facilité des dosages, la fabrication des métaux purs, leur séparation, puis nous avons abordé les dépôts irréprochables, comme dans l'étude du nickelage parfait, et nous en avons tracé les règles absolues.

Nous commençons par le FER. Au **423**, nous avons produit, dans une atmosphère d'hydrogène, du chlorure ferreux tout à fait exempt de produits ferriques, au moyen de l'électrolyse. Nous l'avons, avec la même facilité, transformé en chlorure ferrique à la suite.

Après avoir décrit les travaux considérables exécutés dans les hauts fourneaux, pour extraire le fer de ses minerais et en poursuivre la purification, nous sommes arrivés aux procédés Goldschmidt, qui permettent de mettre exactement dans le fer ce qu'on désire, de composer, d'après les formules les plus parfaites, exactement tous les nouveaux aciers, toute la gamme des nouveaux alliages, d'en exécuter la coulée, le moulage, la soudure autogène à 2.000°, et cela en opérant dans un simple creuset brasqué de magnésie, où cette température exceptionnelle est communiquée par un peu de poudre d'allumage. C'est le triomphe de l'aluminothermie, des nouveaux procédés inaugurés par les fours électriques, *de la houille blanche*, *de la houille verte*, *de la houille bleue* bientôt.

Pour cela, il faut se procurer les oxydes, et, à chaque métal, j'en donne le moyen électrochimique. Au **431**, on trouvera celui de fabriquer

l'oxyde de fer par action secondaire, et au 430 de l'extraire chimiquement pur du minerai de fer chromé par l'électricité.

Le 432 nous donne la caractéristique du fer existant dans un électrolyte : les flocons de peroxyde, qui y flottent toujours.

L'aciérage galvanique (435) est sans avenir ; la galvanoplastie du fer également.

Le 436 indique un procédé de gravure qui peut servir pour les autres métaux.

Quant au procédé Méritens, qui consiste à oxyduler le fer, pour y faire des dépôts adhérents de métaux à la suite, il part d'un point de vue erroné : il n'y a de bonne adhérence que quand il se forme un alliage entre le métal de dépôt et le métal recouvert, et il ne suffit pas de les séparer par de l'oxyde.

Le NICKEL, par son éclat et son inaltérabilité dans les circonstances ordinaires, a conquis les faveurs du public, principalement pour les opérations du nickelage. Mais on reproche au nickelage français de manquer d'adhérence. A la suite d'un très grand nombre de vérifications, j'indique cinq conditions indispensables pour l'obtenir :

1° Il faut éviter d'une manière absolue que le bain ne devienne acide : sinon l'hydrogène se dégage, et je l'ai vu dans le bain soulever les paillettes de nickel. Au 442, après avoir passé en revue toutes les méthodes métallurgiques, j'indique la mienne pour obtenir du nickel très pur, pouvant servir d'anode soluble, avec laquelle l'oxygène et l'acide se recombinent, pour éviter que l'acide ne reste libre.

2° Au 458, j'essaye tous les bains de nickel : c'est le sulfate qui fonctionne le mieux. Mais, au 443, où nous avons examiné comment une anode de nickel se comporte dans les différents bains, nous avons reconnu que l'acide sulfurique n'attaquait bien la lame de nickel qu'au-dessus de 48°. Il est donc indispensable d'opérer à chaud.

3° Il faut éviter entièrement la présence du peroxyde, donnant des dépôts de poudre noire sous-jacente, qu'on retrouve en dissolvant le dépôt de nickel dans l'acide azotique (438). Pour cela (458), je compose mon bain de nickel, en faisant bouillir avec l'acide qui le détruit à l'ébullition, puis je neutralise l'acide en excès par l'ammoniaque qui le réduit également (452).

4° Au 457, je prouve que, pour une bonne adhérence, il faut qu'il se fasse un alliage entre les métaux, que ceci est impossible avec des métaux, comme le fer et le zinc, qui précipitent le nickel, puisqu'ils se nickèlent au trempé, et qu'il faut les passer auparavant au bain de cuivre, composé avec des cyanures.

5° A la suite de très nombreuses expériences, je déclare qu'on n'évite les dépôts de poudre noire qu'en se limitant entre 0ᵍ,15 à 0ᵍ,3 par déci-

mètre carré de surface de dépôt (458). Les courants de 0ᵃ,3 à 1ᵃ,5 conseillés ne donnent que des déceptions.

Comme pour le fer, nous avons donné un exemple de la fabrication électrolytique des sels par celle du chlorure (441). Les procédés Goldschmidt nous ont permis de fabriquer les fers et les aciers au nickel (442). Au 444, l'action secondaire remarquable du nickel sur son azotate nous a fourni un moyen de production de l'oxyde de nickel pur, pour renforcer à froid les bains de nickel, et que nous utilisons au 451. Celle exercée par une cathode de nickel sur l'arsenic et le soufre déposés (444) nous a fourni un moyen d'obtenir le nickel imitant le fer forgé ou poli, là où le cyanure ou le pyrophosphate, conseillés à cet effet, n'ont donné que des déceptions, et que nous utilisons au 458.

Les alliages du nickel servent à faire des résistances électriques. Au 447, nous étudions, d'après la loi de Joule, ce qu'ils enlèvent au courant et la chaleur qu'ils produisent. Au 448, nous l'appliquons à faire bouillir un litre d'eau, et nous montrons ce qu'ils font perdre, en les plaçant sur le courant donné par les dynamos.

Nous traçons les règles adoptées pour le chauffage des appartements ou de la cuisine.

Par 5 essais sur la pile, nous avons démontré que les rhéostats ne font rien perdre des facultés électrolytiques des piles, sinon ce qu'elles perdent normalement par une durée plus longue du temps nécessaire pour exécuter leur travail dans les bains galvaniques : constatation d'une portée incalculable (449). Il en est de même des accumulateurs.

Au 451, nous avons produit le protoxyde de nickel, qui sert à faire tous les sels de nickel, et au 452, par action secondaire, le sesquioxyde. Enfin, au 458, nous avons indiqué le moyen de purifier les bains de nickel et de les revivifier, et, à la suite (459), une formule de nickelage au trempé.

Malgré les nombreuses analogies du COBALT avec le nickel, et qui nous obligent souvent de renvoyer de l'un à l'autre, cependant son prix plus élevé, les difficultés plus grandes d'obtenir un bon cobaltage, l'aspect même, qui en paraît moins flatteur à l'œil, lui maintiennent plutôt le rôle qui lui a été assigné, de servir à fabriquer des couleurs recherchées.

Pour cela, j'ai plutôt besoin de l'oxyde que du métal, et c'est dans ce sens que j'ai aiguillé mes essais et formulé mes conclusions électrométallurgiques.

Bien que j'aie réussi à séparer, dans l'électrolyse des sels, le nickel du cobalt, séparation déclarée impossible dans certains livres, j'ai constaté que la méthode qui m'avait le mieux réussi était de peroxyder le cobalt par le chlore, et toute cette étude part du peroxyde, ramené, s'il le faut, à l'état de protoxyde ensuite.

J'en retire aisément les sels et le métal (465). Celui-ci, assez difficile

à dissoudre dans les acides sans courant, s'y dissout aisément à froid avec courant. Il est possible aussi, comme pour le nickel, de s'en servir pour reformer ses oxydes, protoxyde et sesquioxyde, ce dernier par action secondaire du chlore (470).

Avant l'oxyde pur, dans le travail électrométallurgique, on peut, dans la fabrication du *bleu d'azur*, atteindre immédiatement la qualité du *bleu royal*. En le dissolvant dans l'acide azotique et le précipitant par l'azotite de potasse, on a le *jaune de cobalt*. En produisant par double décomposition le phosphate et le chauffant avec l'alumine en gelée, on a le *bleu Thénard*. Enfin l'oxyde, chauffé avec la magnésie, donne *une couleur rose*; avec l'alumine, *un bleu magnifique*; avec l'oxyde de zinc, le *vert de Rinmann*.

Au chapitre du ZINC, nous avons fait une étude complète des piles. On a vu d'abord, au 483, l'action du zinc pur ou amalgamé, et le zinc électrolytique travaille toujours comme le zinc pur, puis l'énergie électrique qu'elles développent, selon les éléments chimiques qu'elles combinent ou qu'elles séparent.

Au 488, nous avons étudié ce qui se produisait scientifiquement dans les premières piles, l'avantage énorme apporté par les dépolarisants, et choisi les meilleurs (489); comment, point par point, j'ai donné à ma pile toutes les qualités réclamées pour la pile parfaite et les ai même dépassées, puis l'indication de son rendement, qui est excellent (490).

Le 491 est un examen comparatif des autres piles employées commercialement; au 492, nous étudions un nouveau dépolarisant : le bioxyde de plomb, et le 493 est un examen complet de tous les perfectionnements qu'on peut encore apporter à la pile, de leur limite qu'on ne peut dépasser, et que nous sommes bien près d'avoir atteinte.

De là à rechercher si le zinc pourrait remplacer les plaques négatives des accumulateurs, il n'y avait qu'un pas.

Je montre que toutes les piles, réversibles en théorie, si on essaye de les recharger par courant inverse, pratiquement ne peuvent se reconstituer que par des tours de main d'une difficulté extrême (494), que le zinc se redissout, si on essaye de le déposer à nouveau dans un milieu acide (495), qu'il ne se reconstitue qu'incomplètement et ne donne qu'une force bien faible en milieu alcalin (496).

Seul, le bain de mercure en permet le dépôt en liqueur acide et fournit un accumulateur coûteux, délicat, et dont la conductibilité intérieure tombe rapidement, quand il a dissous du zinc.

Ce que le zinc ne nous donne pas, nous verrons, dans l'étude suivante, que le cadmium peut jusqu'à un certain point le fournir.

Une autre étude, que nous avons poussée à fond, est l'électrométallurgie du zinc. Au 482, nous avons recherché les meilleurs dissolvants,

qui sont l'acide chlorhydrique pour la calamine, et le chlore électrolytique pour la blende. Les **483** et **503** nous indiquent quels sont les meilleurs bains d'application; aux **505** et **506**, sans autre adjuvant qu'une chute d'eau, une turbine, une dynamo et un bain d'eau salée, nous donnons un exemple de ce que seront nos usines électriques.

Nous en tirons de l'acide chlorhydrique et de la soude, avec lesquels nous obtenons du chlorure de zinc et du zincate de soude, que nous purifions à l'absolu par le courant; puis nous fabriquons le zinc pur et l'acide sulfurique pur, extrait du sulfure oxydé par le courant. Avec de la chaux éteinte pour recueillir le chlore qui se dégage, et le carbonate de potasse ou de soude pour la fabrication des hypochlorites ou des chlorates, nous en tirons plus de dix produits, qui peuvent être mis en vente dans l'usine, et dont plusieurs sont chimiquement purs. Pas un atome de charbon n'y est brûlé; l'hydrogène perdu sert à l'éclairage de l'usine. En remplaçant le sel marin par la carnallite, nous obtenons un rendement en chlore presque théorique.

Avec le zinc pur et l'acide sulfurique pur, on peut se passer d'amalgame dans les piles. J'ai prouvé que l'acide sortant des chambres de plomb contient du plomb, et plombe les zincs, et que le zinc pur, théoriquement inattaquable dans l'eau acidulée, ne gardait pas longtemps cette propriété remarquable. J'en ai donné la cause, qui est le plombage des zincs, de manière que le zinc pur appelle l'acide sulfurique pur.

C'est pourquoi je les ai donnés tous deux, avec un luxe de fabrications par les produits résiduaires tout à fait remarquable.

Quant à la préparation de l'oxyde de zinc et aux autres études sur ce métal, elles ont toutes été examinées à fond, et nous ont donné des résultats satisfaisants.

Le CADMIUM nous a présenté deux avantages, que le zinc ne nous avait pas donnés, en l'essayant dans les accumulateurs **507**.

1° Son sulfate est très soluble, et la conductibilité de l'acide sulfurique, qui a dissous du cadmium, est beaucoup moins altérée que par le zinc.

2° Quel que soit le degré d'acidité, on peut facilement déposer le cadmium au moyen d'un courant inverse dirigé dans le sulfate. Pour l'éclairage, l'accumulateur au cadmium est défectueux, car, si peu que le courant tombe, les becs pâlissent, et il faut un courant constant. Mais, pour provoquer l'étincelle qui doit enflammer les gaz dans le cylindre des machines automobiles, comme accumulateurs de secours, ils peuvent servir et servent en effet. Mais, jusqu'ici, on ne les rechargeait qu'en perdant le cadmium.

509. Caractères distinctifs et dosage. — Si nous parcourons en ordre inverse les cinq métaux que nous venons de traiter, le *cadmium*

se déposera même en liqueur acide, et avant les autres en liqueur neutre. Il est cependant bien là à sa place, car, avec un fort courant, il se dépose en éponge attaquable sans courant ensuite dans les acides. En contact avec un autre métal, il expulse l'hydrogène, ce que ne feraient pas le cuivre et l'étain.

Redissous, il forme avec l'acide sulfhydrique un précipité jaune en liqueur acide.

Puis vient le *zinc*, dont les sels sont incolores, comme ceux de cadmium, d'un aspect blanc bleuâtre, qui ne se dépose qu'après la neutralisation de la liqueur, et qui, redissous, donne avec tous les réactifs des précipités blancs, sauf avec le cyanoferrure de potassium : précipité jaune. Tous les métaux qui restent à traiter ont pu se déposer en liqueur acide ; ceux de cette catégorie, à l'exception du cadmium, ne se déposent tous qu'en liqueur neutre.

Le *cobalt* donne des dissolutions roses, et se dépose après le zinc. S'il y a du nickel, la dissolution est d'un brun sombre, que le courant verdit peu à peu. Tandis que le zinc se redissolvait dans les acides étendus avec la plus grande facilité, le cobalt ne se redissout que dans l'acide azotique bouillant, ou dans l'acide chlorhydrochlorique à froid. La dissolution est rouge.

Le *nickel* se dépose ensuite. Ses dissolutions sont vertes. Le dépôt se redissout comme celui de cobalt, mais en vert. L'ammoniaque le précipite en vert et le redissout en bleu, tandis qu'elle précipite le cobalt en bleu et le redissout en brun rougeâtre. Si l'on ajoute du chlorure d'ammonium et de l'hydrate de potasse, l'oxyde de nickel se précipite en vert et l'oxyde de cobalt reste dissous en rouge brun. Pour les recherches délicates, on les sépare par l'ammoniaque et l'acide oxalique (471).

Le *fer* ferreux, dont les dissolutions sont à peine verdâtres, se dépose après le nickel. Cette électrolyse est délicate, car il faut empêcher la suroxydation du sel en *eux*, qui ferait précipiter des sous-sels au sein de l'électrolyte, et du fer avant le nickel et le cobalt. La difficulté d'en faire une bonne séparation avec le nickel et le cobalt d'une part, avec le chrome ensuite, nous oblige à renvoyer au CH. DES ANALYSES, où nous donnerons la méthode définitive à adopter. Les dépôts de fer sont gris ; redissous dans l'acide azotique ou chlorhydrochlorique pour le peroxyder, leur caractère le plus saillant est de former un précipité d'encre avec l'ammoniaque et le tanin. Après la neutralisation par l'ammoniaque, qui forme des flocons d'un jaune brun, le succinate d'ammoniaque y forme un précipité d'un brun cannelle, le cyanoferrure de potassium un précipité bleu, le sulfocyanure de potassium rouge de sang.

AUTRES MÉTAUX DE LA FAMILLE DU FER

510. Avenir de ces métaux. — Ici se rangent un certain nombre de métaux, qui accompagnent le fer dans quelques-uns de ses minerais, et dont plusieurs, qu'ils soient de la troisième, de la seconde ou de la quatrième catégorie au point de vue électrochimique, forment avec lui des aciers spéciaux, dont les qualités diverses sont décrites dans *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, et que nous avions signalés déjà aux **424** et **428**.

On trouvera dans *Le four électrique* de *H. Moissan* la production électrique de la plupart d'entre eux et la description de leurs propriétés ; on est parvenu à les produire également par les procédés Goldschmidt.

Quant à leur utilité, en dehors de la formation des aciers, elle peut être de trois sortes en électricité.

1° Le caractère réfractaire, plus accentué encore que dans le charbon, a permis de remplacer celui-ci dans les becs à incandescence par des filaments de rhodium et zirconium, ou de tantale, ou d'osmium. Plus un métal est réfractaire, plus on peut le porter à une température élevée, et alors le rendement de l'électricité en effet lumineux augmente.

2° Le chauffage électrique n'est réellement économique que dans les pays de chute d'eau, par exemple à Berlin, où l'hectowatt n'est compté qu'à 2 centimes. Mais le chauffage, comme l'éclairage, n'est rapide et avantageux qu'autant que les résistances métalliques dont on se sert peuvent être portées à une température plus élevée, sans se fondre ni s'oxyder. Le platine, employé avec succès dans les expériences de la Sorbonne, est l'idéal du genre ; mais ce métal, universellement réclamé, a atteint de si hauts prix qu'il devient nécessaire de lui trouver des remplaçants. Ceux-ci doivent avoir deux qualités : d'abord être très réfractaires, ensuite être inoxydables, sinon on est obligé de les enfermer dans de l'émail, qui est un isolant de la chaleur, et en retarde considérablement l'action.

3° Cette cherté du platine obligerait même à lui substituer d'autres métaux, des alliages ou métalloïdes, partout où on le peut sans inconvénient.

De là les essais auxquels nous nous sommes livrés sur les meilleures espèces de charbon (**203**), et qui permettent de conclure à l'emploi de charbons spéciaux dans certains cas, surtout comme électrodes négatives ; sur le silicium (**231**), qui ne nous a pas donné les satisfactions espérées, ce qui ne veut pas dire que des siliciures ne le pourront pas dans certains cas.

Mais observons les avantages immenses qu'offrent les corps réfractaires à ce point de vue :

L'alumine est réfractaire et, à part l'acide chlorhydrique, ses similaires et les alcalis, rend son métal très peu attaquable par les oxacides à froid et à chaud (366) ; jusqu'à la température de fusion de l'alumine, il est sans effet sur les oxydes métalliques, mais, à cette température, les réduit avec une force considérable. Le tungstène, allié à l'aluminium, passe pour inattaquable par les acides.

Le chrome, en dehors du courant, est inattaquable par l'acide azotique et par l'acide sulfurique étendus (402), et peut servir à faire des alliages excellents. Il ne s'oxyde pas à l'air, où il conserve tout son brillant.

Le fer, sous l'influence des oxacides et du courant, s'attaque mal (425) ; il résiste à l'oxygène dans l'hydrate de potasse ou de soude en fusion.

Le nickel résiste aux oxacides avec courant à froid (443) ; sans courant, l'attaque par tous les acides est imperceptible. Le cobalt (466), avec quelques variantes, comme l'acide sulfurique à froid avec courant qui le dissout, est un des métaux les plus difficiles à dissoudre sans courant, et nous avons dû lui marquer des dissolvants spéciaux, des plus énergiques, tandis que le zinc, fusible à 433°, s'attaque avec la plus grande facilité par tous les acides (483).

Or le platine occupe, dans le rang d'affinité des dépôts électrochimiques (22), un rang plus élevé qu'on ne pensait, entre le bismuth et le mercure, car il est moins attaquable que ce dernier, et même que l'or et l'argent qui suivent, parce qu'il est réfractaire.

La conséquence à tirer de ces réflexions est que l'étude des corps réfractaires nous permettra de remplacer le platine dans un grand nombre d'applications.

Or le problème qui se pose est celui-ci :

Trouver un alliage pouvant être porté franchement au rouge sans oxydation, comme la légère couche d'alumine qui se forme à la surface du métal permet de le faire pour l'aluminium.

Trouver un alliage résistant aux acides et, si c'est possible, aux métalloïdes comme le chlore, en l'employant comme anode.

Enfin, je termine par une considération du plus haut intérêt :

Les dames du grand monde faisaient autrefois monter leurs diamants sur acier poli, qui leur donnait un relief plus brillant que sur or, mais avait le défaut capital de s'oxyder aisément.

Le platine, ayant une teinte identique à celle de l'acier et étant à l'abri de l'oxydation, les bijoutiers disputent aujourd'hui, pour le montage des diamants, ce métal si nécessaire aux électrochimistes qui ne peuvent s'en passer, et en font monter les prix démesurément, portant au progrès et aux méthodes nouvelles une plaie qui peut être mortelle pour un grand nombre.

Il importe à ces derniers de soutenir vigoureusement l'assaut. N'avons-

nous pas des métaux dont nous avons largement doté le commerce ? Les uns sont brillants et inaltérables, comme le chrome et le nickel, d'autres à teinte grise, si le gris est plus favorable, comme le vanadium et le tungstène ; d'autres plus fusibles, si ces métaux sont réputés trop durs pour le travail, comme le cadmium, qui fond à 320°, le gallium à 30°,5, l'indium à 176°. Il en est, comme le bismuth et l'étain, qui donnent une grande fusibilité aux métaux. Il en est de très blancs, comme le magnésium, qui, uni à l'aluminium, nous a donné le *magnalium*.

Rien n'empêche de se livrer à ces recherches, d'imaginer un alliage qui donne le maximum de reflet aux brillants, qui soit cher même par les métaux qui entreraient en combinaison, et de le décorer d'un nom pompeux : il sera d'autant plus recherché que la composition en sera plus mystérieuse.

Il nous a plu, comme au 418, de donner ces indications pour favoriser les recherches ultérieures, car nous ne prétendons nullement avoir monopolisé la science, dont le caractère essentiel est de se porter toujours en avant, mais seulement avoir tracé la voie pour un certain nombre d'études nouvelles.

HYDROGÈNE

CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL

511. L'hydrogène se comporte en électrolyse comme un métal et a sa place marquée dans la séparation des métaux. — Si nous considérons les acides, comme des chlorures, des sulfates ou des azotates d'hydrogène, l'hydrogène, comme les métaux, se rend toujours au pôle négatif. De plus, il s'y dégage à son rang. Si ces acides sont mêlés à des sels de fer, de nickel, de cobalt ou de zinc, l'hydrogène se dégage toujours en premier. S'ils sont mêlés à des sels d'étain, de bismuth ou de cuivre, ce sont ces métaux qui se déposent d'abord. Seul, le cadmium semble faire exception ; mais, si le courant est trop fort et le dépose en éponge, le cadmium s'attaque sans courant, l'hydrogène se dégage et justifie la place que nous lui avons donnée.

Dans le nickelage au trempé, le zinc se recouvre de nickel, et, si on le met en communication avec une lame de cuivre, par une action d'électrolyse, transporte le nickel sur le cuivre ; le fer, dans un bain de sulfate de cuivre, se recouvre de cuivre et, mis en contact avec un fil de platine, transporte le cuivre sur le platine. Ces deux actions ont une analogie parfaite avec les bulles d'hydrogène, qui se déposent sur le zinc dans une eau chargée d'acide sulfurique ou sulfate d'hydrogène, et qui se rendent sur un cuivre ou un charbon, en contact avec le zinc dans les piles. Le cadmium opère comme le zinc dans l'eau acidulée, mais l'étain ne le fait pas.

Enfin, il y a plus. Dans l'acide azotique concentré, l'hydrogène dégage au pôle négatif de l'oxyde azotique (bioxyde d'azote), comme feraient le cuivre, le plomb et l'argent. Dans l'acide sulfurique monohydraté, à froid, il ne se dégage que de l'hydrogène, mais à chaud on obtient de l'acide sulfureux, comme feraient le cuivre ou le mercure ; il se fait, en outre, du sulfure d'hydrogène (acide sulfhydrique), analogue au sulfure de cuivre, qui se forme toujours dans cette opération. L'acide sulfhydrique, réagissant sur l'acide sulfurique, donne, en même temps, du

soufre, par une réaction connue des deux acides, l'un sur l'autre, à chaud.

512. Force contre-électromotrice des sels d'hydrogène. — Ce serait une erreur de croire que, dans l'électrolyse des acides étendus, cette force soit celle de la décomposition de l'eau, soit 1v,5. L'acide chlorhydrique dissous représente 39c,4 et équivaut à 1v,71. Or, le chlore se dégage toujours avant l'oxygène de l'acide sulfurique ou azotique étendu.

Ayant décomposé l'eau acidulée dans un voltamètre avec 2, puis avec 1 élément de ma pile, je n'obtins plus que le sixième d'hydrogène dégagé. On verra plus loin la résistance du voltamètre (539), qui est assez grande pour négliger celle d'un élément. Or la loi d'Ohm se vérifie assez bien si je compte au moins 1v,8 pour le voltage opposé par le voltamètre, et nullement si je compte 1v,5.

J'ai repris l'expérience au moyen d'un seul élément Bunsen, dont le voltage théorique est 1v,81. J'ai obtenu, en une heure, 7 millimètres cubes d'hydrogène, avec de l'acide au $\frac{1}{10}$. Ceci ne représente pas même un millième de volt de différence avec la source d'électricité.

J'ai opéré ensuite au moyen d'une pile à voltage très faible, dont je pouvais engager 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 éléments sur un ou deux voltamètres, et constaté que j'obtenais un dégagement excessivement faible avec 3 éléments, qui, mesurés de toutes façons, fournissaient 1v,8, et, dans les deux voltamètres mis sur la même ligne, avec 6 éléments, représentant 3v,6. Le dégagement était si faible que c'était évidemment la limite.

La force électromotrice de polarisation de l'eau acidulée est comprise entre les sels d'étain et de cadmium pour les raisons données plus haut.

Plus loin, j'indiquerai la méthode générale dont je me suis servi pour la doser dans une masse de dissolutions (523) ; le chiffre trouvé pour l'eau acidulée est compris entre 1v,75 et 1v,95, mais plus voisin du premier chiffre que du second. Tous ces essais semblaient m'indiquer environ 1v,8. Muni des nouveaux appareils de précision de la maison Bréguet, il me restait à faire une dernière recherche par la méthode classique (*fig.* 37). En A j'ai placé un rhéostat, en communication avec le pôle positif de trois accumulateurs P. Un curseur B permettait de l'engager pour réduire considérablement le courant. En C était un nouveau rhéostat, relié par le curseur B au rhéostat qui lui amenait le fluide positif, et de l'autre au pôle négatif des accumulateurs, et, en même temps par ses extrémités, aux 2 pôles d'un voltamètre F, à droite en passant par un galvanomètre très sensible E. Un voltmètre de haute précision G pouvait se brancher sur les deux pôles du voltamètre. En

faisant varier le second curseur B', relié au premier B par un cordon, et cela de droite à gauche, je diminuais le courant qui passait par le voltamètre et j'augmentais le courant de dérivation, qui retournait, par le rhéostat C, vers les accumulateurs. A un moment donné, le galvanomètre E fut à zéro, et les gaz cessèrent de se dégager dans le voltamètre.

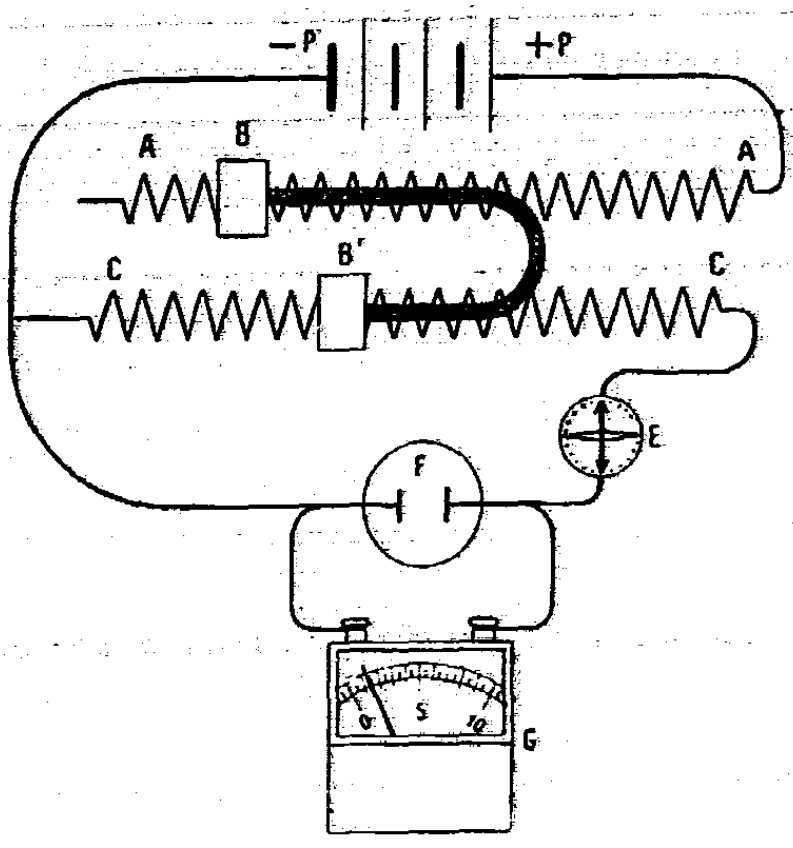


FIGURE 37.

A ce moment, comme nous l'avons expliqué (10), les rhéostats prenant pour eux une partie des volts, ceux qui arrivaient au voltamètre étaient égaux au voltage opposé par lui, puisqu'ils se neutralisaient, et le voltmètre G, branché sur ses bornes, sur trois essais successifs, me donna invariablement 1v,8. C'est donc une erreur capitale de compter que l'eau, dans un voltamètre ou dans une pile (484), se décompose en opposant un potentiel de 1v,5. L'eau ne se décompose que pour sa conductibilité, qui est excessivement faible et qu'on verra plus loin (516) ; l'acide sulfurique anhydre ne conduit pas, et ce qui se décompose, c'est le sulfate d'hydrogène, qui se déshydrate à l'anode, qui s'y concentre en cas de vase poreux, et, bien qu'il retrouve de l'eau dans la pile ou le voltamètre, oppose d'abord un potentiel de 1v,8. Ainsi se justifie complètement ce que nous avons dit à propos des piles (484).

513. Résistance des sels d'hydrogène. — Si l'on veut bien se reporter au tableau du 265, on y verra que les acides ou sels d'hydrogène opposent une résistance beaucoup moindre que les sels et les alcalis, et qui est à 15° C. pour l'équivalent électrochimique par litre de dissolution, pour 36gr,5 de chlorure d'hydrogène anhydre 3v,39, pour le sulfate d'hydrogène (49 grammes de monohydraté) 5v,63, et pour l'azotate d'hydrogène (calculé sur 54 grammes d'anhydride) 3v,30.

Les solutions d'acide sulfurique étant les plus employées, je reproduis ici les diverses résistances selon la richesse en acide, d'après *Bouty*, dont les bases diffèrent un peu des nôtres, en ce qu'il calcule à 18°, et

le tant pour 100 en poids d'acide monohydraté par rapport au poids total et non au volume de dissolution comme nous.

Acide 0/0 en poids	4,741.	résistance à 18° C.	4,968.	densité à 15°	1,032.
—	9,996.	—	2,477.	—	1,068.
—	15,80.	—	1,711.	—	1,112.
—	26,63.	—	1,356.	—	1,195.
—	40,49.	—	1,480.	—	1,311.
—	96,09.	—	10,64.	—	1,833.

Il est à remarquer que la résistance la plus faible est à 26,63 0/0 = 1,356, ce qui pourra nous être très utile à connaître pour les accumulateurs.

Ce chapitre n'ayant été ouvert que pour constater les cas de similitude de l'hydrogène et des métaux, nous ne reviendrons pas sur sa PRODUCTION, déjà traitée (36 et 40), ses ACTIONS SECONDAIRES (41), ses CARACTÈRES ET DOSAGE (42), mais il peut être intéressant de l'étudier comme anode dans la pile à gaz, et, pour la vérification des appareils de mesure, au moyen du voltamètre.

514. Pile de Grove ou pile à gaz. — Cette pile fit autrefois un certain bruit : en se servant d'un voltamètre, formé non de fils, mais de lames suspendues par le haut dans les éprouvettes, de manière qu'elles plongent dans l'eau acidulée et dans les gaz que dégage le courant, on découvrit ce fait dû à la polarisation : les gaz avaient une tendance à se recombiner à travers le liquide, en rendant un courant inverse. *Jamin* raconta tout au long, dans son *Cours de physique pour l'Ecole polytechnique*, les expériences faites pour reproduire le phénomène ; les uns au moyen de lames très propres, polarisées par le courant ; d'autres au moyen de lames simplement décapées avec soin. Les uns y déposèrent du platine pulvérulent pour accentuer le phénomène ; d'autres essayèrent même sur des gaz non polarisés.

Le temps n'a pas consacré cette découverte, qu'*Hospitalier* déclare pratiquement abandonnée.

Je me sers, pour mes expériences d'électrolyse, de lames de platine, dont le haut est replié en forme de tube, sans soudure, que j'emboîte sur des fils de platine de 1 millimètre (*fig.* 38), et, si l'on veut bien se reporter à la figure 6, où est décrit mon voltamètre, garni, lui aussi, de fils de platine de 1 millimètre, c'est l'expérience que j'ai reprise, en ajustant ces lames sur les fils du voltamètre. Puis, j'y ai dégagé les gaz de l'eau, jusqu'à ce que les lames plongent en même temps dans les gaz et dans l'eau acidulée.

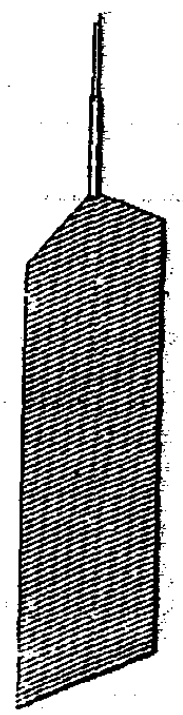


FIGURE 38.

A la vérité, le courant me fut renvoyé, mais la lame négative offrait une teinte grise; l'acide azotique la nettoya, en donnant ensuite les réactions du plomb; la lame positive était noire, et donna, avec l'acide sulfureux, du sulfate de plomb en poudre. L'acide sulfurique du commerce, préparé dans les chambres de plomb, dissout un peu de sulfate de plomb. Frappé de ce phénomène, je remplaçai par de l'acide sulfurique pur, j'appropriai avec soin mes deux lames et je recommençai. Mon voltamètre ne renvoya plus aucun courant.

Je ne prétends pas pour cela que ces savants aient été dans l'erreur. Le phénomène de polarisation est assez souvent constaté dans les cas d'électrolyse, et, au temps où la poudre de platine était agglomérée par pression pour avoir le métal, en y déposant de plus du platine en poudre, les gaz ont pu diminuer dans les éprouvettes. Mais ces savants ont faussement conclu pratiquement, puisque cette découverte n'a pu obtenir de réalisation pratique.

En tous cas, j'en tirerai deux conclusions :

La première, c'est que ma pile à sulfate de plomb, bien que celui-ci fût mis dans un vase poreux, avait plombé mes zincs, par suite de la solubilité du sulfate de plomb (492), que les zincs purs, placés dans les piles, ne travaillent pas longtemps bien, qu'on est obligé de les amalgamer parce qu'ils se plombent, et que le zinc pur exige l'acide sulfurique pur, comme nous avons conclu à la l'électrométallurgie du zinc, si on veut éviter l'amalgamation.

La seconde, c'est que, dans le voltamètre, auquel nous allons demander des vérifications exactes et précises, on ne peut employer que l'acide sulfurique pur, tout dépôt de plomb réduit par l'hydrogène sur la cathode marquant une erreur dans l'hydrogène recueilli, et, si nous nous servions d'oxygène, ce que nous ne ferons pas, l'oxygène retenu pour faire du bioxyde en apporterait une seconde.

515. Emploi de l'hydrogène pour vérifier les appareils de mesure. — Le sulfate acide de cuivre, décomposé par le courant, ne donne pas une grande précision pour la vérification des ampèremètres. Le cuivre, en présence de l'oxygène de l'air, se dissout à l'anode et à la cathode, et cause des variantes dans les dosages (Voir 449). Un ampère-heure en réduit 1gr.181.

L'argent est cher, son équivalent est élevé : un ampère-heure en réduit 4gr.025.

Tous deux, soit que l'on opère avec le sulfate acide de cuivre, soit avec l'azotate d'argent, exigent qu'on se règle sur une densité de courant proportionnée aux surfaces de dépôt, ce qui exclut le contrôle avec le même appareil de toutes les graduations, les plus élevées et les plus

basses de l'ampèremètre. Il faut opérer pendant un temps assez long, dessécher ensuite et peser le dépôt.

C'est ce qui m'a amené à construire mon nouveau voltamètre 31. Tel qu'il est décrit (*fig.* 6), il m'a permis de vérifier en quelques minutes des courants de 0a,001 à 7 ampères avec la plus grande précision.

J'ai expliqué pourquoi j'avais négligé de recueillir l'oxygène, trop soluble, exposé à se condenser en ozone, qui est plus soluble encore, pourquoi j'avais employé de l'acide sulfurique pur et amené à 1,10 de densité, qui offre une résistance en ohms-centimètre de 1c,87 à 18° C. environ, tandis que l'eau trop peu acidulée, à 1 0/0 par exemple, atteint près de 22 ohms, et à 5 0/0 de 4c,5.

Expérimenté en comparaison d'ampèremètres fonctionnant au moyen de deux lames de fer doux aimantées dans le même sens et conséquemment qui se repoussent, ceux-ci m'avaient donné, pour la même quantité de gaz dégagé dans le même temps, 2a,5 la veille et 1a,5 le lendemain, lorsque la force rémanente conservée par le fer doux était tombée, et pris au repos. Je fis construire par la maison Bréguet un ampèremètre à aimant, qui, quant à lui, retomba rigoureusement.

On a vu la perfection avec laquelle ce voltamètre fut construit. Il peut arriver toutefois que le fond de cire et colophane se dérange à la longue. Rien n'est plus facile que de le remettre en état. On porte au rouge une petite barre de fer, par exemple un tisonnier, que l'on plonge dans le milieu, mais il faut que l'appareil soit bien sec ; puis on recommence, en gagnant insensiblement les bords, habituant peu à peu le verre à la chaleur et toujours en tournant, pour que le verre s'échauffe uniformément. La cire fond, s'étale, chasse les dernières traces d'humidité et adhère de nouveau au verre et aux fils. Les traces de sels desséchés disparaissent dans la cire, comme le colcothar et les matières inertes. En quelques minutes, le voltamètre est rétabli dans son état primitif.

Pour les courants réduits, on peut se servir de piles ou d'accumulateurs à faible voltage. Pour les forts courants, je me sers de quarante-cinq accumulateurs Tudor, avec un rhéostat à coulisse de 14 ohms maximum sur le parcours. On fait monter jusqu'au courant à vérifier ; alors on interrompt, puis on aspire le gaz jusqu'à un point d'affleurement près du robinet de verre ; on rétablit ensuite le courant, on compte le temps avec un chronographe, juste pendant une minute ou deux, avec une précision qui atteint facilement les cinquièmes de seconde, et on note la quantité de gaz exactement dégagé, au point d'arrêt du liquide. Ce point est la ligne horizontale, en dessous de la couronne de l'eau acidulée, qui monte par capillarité le long du verre.

Mais, pour avoir exactement la quantité de gaz recueilli, comme on doit le compter à 0° C. et 760 millimètres de pression mercurielle,

quatre corrections sont à faire que nous calculerons instantanément par des barèmes. Je place un thermomètre très précis au milieu de l'eau acidulée. Il marque, je suppose, en été, après le passage du courant, 30° C., et j'ai recueilli 50 centimètres cubes en soixantes secondes.

1° Correction de la dilatation. — Un ampère-minute dégage $6^{cm3},93$ d'hydrogène à 0°. Le coefficient de dilatation de l'hydrogène, à égalité de pression, et non de volume (la différence ne se produisant que pour de fortes pressions, et le volume variant dans les éprouvettes, c'est celui à égalité de pression qu'il faut prendre), d'après les *tables de Regnault*, est de 0,0036613, et celui de dilatation cubique du verre des appareils de chimie de 0,0000254, dont la différence, pour la dilatation apparente de l'hydrogène, est de 0,0036359. Le volume du gaz à t° est égal au volume à zéro, multiplié par $1 + \alpha t$, soit par $1 + (0,0036359 \times 30)$ dans le cas indiqué.

Voici un premier barème qui donne d'un seul coup le volume à t degrés. La première colonne indique les degrés; la seconde, les centimètres cubes dégagés par 1 ampère-minute :

0° $6^{cm3},93$ (chaque degré correspond à une augmentation de $0^{cm3},025196787$).

1°	6	955	11°	7^{cm3}	,207	21°	7^{cm3}	,459	31°	»	
2°	6	980	12°	7	232	22°	7	484	32°	»	
3°	7	006	13°	7	258	23°	7	510	33°	»	
4°	7	031	14°	7	283	24°	7	535	34°	»	
5°	7	056	15°	7	308	25°	7	560	35°	7^{cm3}	,812
6°	7	081	16°	7	333	26°	7	585	36°	»	
7°	7	106	17°	7	358	27°	7	610	37°	»	
8°	7	132	18°	7	384	28°	7	636	38°	»	
9°	7	157	19°	7	409	29°	7	661	39°	»	
10°	7	182	20°	7	434	30°	7	686	40°	7	938

Ainsi, en ne tenant compte que de la dilatation, 1 ampère-minute, au lieu de dégager $6^{cm3},93$, en dégagerait $7^{cm3},686$ à 30°.

2° Correction de pression. — La correction relative à la pression vient de trois causes. Il faut tenir compte de la pression barométrique au moment de l'expérience, par exemple, par un jour de pluie, 740 millimètres de pression mercurielle. Je l'ai prise au moyen d'un baromètre de la maison Chevallier, de 4 millimètres de diamètre intérieur du tube. En inclinant, puis redressant le baromètre, j'ai toujours la pression par voie descendante, et, en la prenant de 15° à 20°, la dilatation qui rend le mercure plus léger correspond à la dépression du ménisque très sensiblement. Je me suis procuré ensuite un baromètre anéroïde, que j'ai gradué par comparaison du premier, et qui m'a à son tour donné de bonnes indications.

Mais le gaz recueilli est saturé d'humidité. D'après la loi du mélange

des gaz et des vapeurs saturées, quelle que soit la pression du gaz, la pression de la vapeur d'eau est toujours la même et ne dépend que de la température. Elle est aux différents degrés, d'après un second barème, où la première colonne exprime les degrés, et la seconde la pression en millimètres de mercure :

0° 4mm,37, puis aux températures correspondantes :

1°	4	91	11°	9mm,8		21°	18mm,5				
2°	5	27	12°	10	4	22°	19	6			
3°	5	66	13°	11	1	23°	20	8			
4°	6	07	14°	11	9	24°	22	1			
5°	6	51	15°	12	7	25°	23	5	35°	41mm,8	
6°	6	97	16°	13	5	26°	25				
7°	7	47	17°	14	4	27°	26	5			
8°	8		18°	15	3	28°	28	1			
9°	8	5	19°	16	3	29°	29	7			
10°	9	1	20°	17	4	30°	31	5	40°	51	9

Nous avons opéré à 30°, avec une pression mercurielle atmosphérique de 740 millimètres. La vapeur d'eau est invariablement à 31mm,5 à 30°, et le reste 740 — 31,5 = 708,5 est la pression du gaz. Mais une nouvelle correction est à faire, qui tient à la hauteur de l'eau acidulée dans l'éprouvette, et qui exerce une nouvelle dépression.

J'ai dû la mesurer avec soin, et avant le refroidissement du gaz, car, si j'avais fait tous ces calculs auparavant, surtout sans barème, la température produite par le passage du courant aurait eu le temps de s'abaisser. La densité du liquide étant de 1,10, c'est-à-dire qu'un petit flacon, gradué pour 100 centimètres cubes à son point d'affleurement, pesait, étant rempli, 110 grammes de plus, et la densité du mercure étant prise pour 13,59, si la hauteur du liquide en millimètres donne une dépression de 180 millimètres par exemple, cette hauteur doit être multipliée par $\frac{1,10}{13,59}$. Pour plus de commodité, dans le barème qui suit, j'ai marqué dans la première colonne la hauteur du liquide en centimètres, et la dépression mercurielle correspondante en millimètres dans la seconde :

1cm	0mm,809		6cm	4mm,854	11cm	8mm,899		16cm	12mm,944	
2cm	1	608	7cm	5	663	12cm	9	708	17cm	13 753
3cm	2	427	8cm	6	472	13cm	10	517	18cm	14 562
4cm	3	236	9cm	7	281	14cm	11	326	19cm	15 371
5cm	4	045	10cm	8	09	15cm	12	135	20cm	16 180

Nous avons déclaré que la hauteur du liquide dans l'éprouvette était de 18 centimètres, ce qui correspond à une dépression mercurielle de

$14^{mm},562$, et, comme cette dépression s'exerce sur le gaz uniquement, la pression d'une vapeur saturée ne changeant pas, le gaz qui n'aurait plus que $708^{mm},5$ de pression, en en retranchant 14,562, tombe à :

$$708,5 - 14,5 = 694 \text{ millimètres.}$$

Récapitulons. — J'ai recueilli 50 centimètres cubes d'hydrogène ; pression barométrique du jour, avec laquelle le gaz se met en équilibre..... $740^{mm},0$

A 30°, la tension de la vapeur d'eau à décompter est de.... — 31 5

La hauteur du liquide dans l'éprouvette est de 18 centimètres, soit une dépression de..... — 14 5

Reste pour la pression du gaz seule..... $694^{mm},0$

Une simple règle de proportion pour 50 centimètres cubes à 694 millimètres, afin de l'amener à 760 millimètres de pression mercurielle, nous donne :

$$50 \times \frac{694}{760} = 45^{cm3},66.$$

Or 1 ampère-minute à 30° dégage $7^{cm3},686$. Le nombre d'ampères qui a passé est donc :

$$\frac{45,66}{7,686} = 5^{a},940.$$

M. *Riban*, au lieu de $6^{cm3},93$, indique $6^{cm3},935$; nous aurions eu $5^{a},937$. Mon ampèremètre étant gradué par vingtièmes $= 0^{a},05$, je n'ai nul besoin de ces grandes précisions, que je ne pourrais pas lire sur un appareil spécialement commandé à cet effet, et qui me paraissent inutiles dans la pratique.

J'ai ainsi vérifié l'ampèremètre, qui va nous servir : il retombait admirablement, et me donnait les ampères de 0 à 8, et de 0,05 en 0,05. J'avais de plus le petit galvanoscope, dont j'ai parlé paragraphe 6, et que j'avais perfectionné pour cet usage, et gradué de $0^{a},001$ à $0^{a},6$, et la boussole des sinus, que je m'étais procurée à la maison Breguet, graduée très exactement de $0^{a},001$ à $0^{a},1$.

EAU

516. Résistivité de l'eau. — Dans mon appareil à mesurer les ohms-centimètre, avec l'eau pure distillée à 15° C., sous 86 volts effectifs (87,5 — env. 1,5 pour la force électromotrice de polarisation de l'eau = 86), j'obtins $0^{a},002$, ce qui équivaut à 43.000 ohms, à la limite de précision de mes appareils, donc pouvant varier un peu en plus ou en moins. Mais

la moindre trace de substances étrangères ou la chaleur la changent notablement.

Une pile de Bunsen, chargée en eau de source, m'avait donné à Paris, sous 110 volts, 1 ampère, soit une résistance de 110 ohms environ, mais mesuré avec un ampèremètre ordinaire. Essayée à nouveau, avec de l'eau, non plus de source, mais de gouttière, sous 86 volts effectifs, elle me donne 2 ampères, soit 43 ohms, avec un ampèremètre de précision.

La même eau, qui ne contenait que du zincate d'ammoniaque et non des sels calcaires comme l'eau de source, fut portée de 15° à 90°, au moyen de deux charbons des fours électriques et du courant, en une heure quarante minutes. A 30°, elle n'était plus que les 0,608; à 50°, les 0,404; à 60°, les 0,309; à 75°, les 0,215; à 90°, les 0,151. Au début, elle offrait une résistance d'environ 3.938 ohms-centimètre.

Dans toute électrolyse, l'eau entre dans le courant pour sa conductibilité, qui est très faible, soit, dans ce dernier cas,

$$\frac{1}{3.938} = 0,000254,$$

et, pour l'eau distillée à 15° :

$$\frac{1}{43.000} = 0,0000232.$$

On voit, malgré une faible latitude en plus ou en moins, que son action est la plupart du temps négligeable.

L'eau se comporte en cela comme les oxydes métalliques. La potasse et la soude conduisent moins que les acides. Nous avons essayé des bains à l'ammoniaque et nous les avons trouvés très résistants. Bientôt nous essaierons l'électrolyse des composés du plomb par fusion ignée, et l'oxyde de plomb fondu opposera une résistance beaucoup plus grande que les composés salins de ce métal.

517. Actions secondaires de l'eau. — Lors donc que nous nous servons de l'eau comme dissolvant, c'est le sel qui conduit et non pas l'eau, c'est-à-dire le sulfate de soude, le chlorure d'ammonium, l'azotate de chaux, etc. Mais, si le métal isolé décompose l'eau, il agit sur ses éléments, fait dégager l'hydrogène et forme un oxyde. C'est le cas des deux premières catégories.

Si, à ces sels alcalins ou alcalino-terreux, on ajoute un sel métallique, comme le sulfate de zinc, le chlorure de fer, l'azotate de plomb, ces nouveaux sels entrent dans le courant, conduisent, ce que l'eau ne faisait pas, et, comme en électrolyse c'est l'affinité la plus faible qui cède, le zinc, le fer ou le plomb se déposent, en n'exigeant que le voltage qui

leur est propre, et le sodium, le calcium, etc., ne décomposent pas l'eau, puisqu'ils ne sont pas isolés, même dans le cas du fer, du zinc, qui pourtant exigent pour leur décomposition un voltage supérieur à celui de l'eau, les métaux étant déposés par action directe, et l'eau n'étant décomposée qu'ultérieurement par action secondaire.

Ce fait est d'autant plus remarquable que, comme l'a établi Berthelot, la force électromotrice de polarisation nécessaire pour décomposer une dissolution est donnée par l'affinité des produits définitifs séparés dans un électrolyte, ce qui se vérifie toujours pratiquement.

Cela tient à ce que le métal alcalin ou alcalino-terreux se dépose réellement et peut être absorbé par une cathode de mercure, quand il est en sel simple et oppose une force contre-électromotrice de polarisation élevée; l'eau, en l'oxydant, fait tomber immédiatement cette dernière; mais, dans le cas de sel métallique en présence, le métal alcalin ou alcalino-terreux ne paraît pas, excepté dans des cas très rares, comme nous l'avons vu au Ch. du Chrome, qui, étant à la limite des métaux oxydables dans l'eau et d'une affinité très voisine des suivants, s'isole, s'oxyde et précipite les oxydes inférieurs, de couleur bigarrée, si les sels de fer, de nickel et de cobalt sont contenus dans l'électrolyte, et si le courant n'est pas très réduit (397).

518. L'eau employée pour l'électrolyse des substances solubles. — Il n'y a d'électrolysables que les substances fondues par voie ignée, ou dissoutes, le plus souvent dans l'eau. Celle-ci, par suite de son affinité pour les acides et les bases, et même de sa propriété de se combiner avec eux dans des proportions multiples, exerce une faculté dissolvante sur la plupart des acides, sur quelques oxydes métalliques, et les sels formés par l'union des uns et des autres.

Elle peut même dissoudre un certain nombre de corps insolubles, si on l'additionne d'acide ou d'alcali, ou, pour les sulfures acides, de sulfure alcalin; nous en avons donné des exemples dans la plupart des chapitres de cet ouvrage. Sauf dans ses combinaisons avec les acides, l'eau ne joue en général qu'un rôle de véhicule, indépendant du courant lui-même, bien qu'il puisse se produire des actions secondaires, c'est-à-dire l'attaque de l'eau par le potassium, le sodium, le calcium, etc., produits. D'autre part, l'hydrogène peut disparaître, s'il réduit du cuivre, du plomb, etc. S'il ne disparaît qu'en partie, comme pour la réduction du bioxyde d'étain, c'est que cette action secondaire est incomplète.

L'oxygène qui se dégage avec les oxacides est celui de l'eau; avec les hydracides, on a le chlore, le soufre, etc.; l'électrolyse des sels fournit l'oxygène du sel, quand le sel est oxygéné, et le chlore, l'iode, le soufre, etc., et pas d'oxygène, en cas contraire.

Les alcalis dégagent leur oxygène, puisque Humphry Davy a pu ainsi isoler leur métal; mais ces métaux ont une telle tendance à reprendre l'oxygène de l'eau que tout se passe partiellement comme si l'eau était décomposée. Pour la soude ou la potasse, les deux se décomposent en même temps dans l'électrolyse ignée (**266**).

519. L'eau a-t-elle le caractère d'un oxyde métallique ? — Si l'eau est un oxyde métallique, elle doit saturer les acides et non les oxydes, et précipiter ces derniers, s'ils sont d'un rang inférieur. Or les acides, même hydratés, jouissent d'une causticité vis-à-vis de nos organes que n'ont pas les sels voisins, de zinc ou d'étain ; ils influencent davantage le papier de tournesol.

Première étude. — *Calories développées dans la combinaison que l'eau forme avec les acides ou les bases.* — Ces calories sont toutes ramenées aux chiffres fournis par les corps monovalents, pour être comparables entre eux.

La première colonne indique les calories de combinaison des éléments de l'acide ou de l'oxyde anhydres ; les bivalents, comme l'anhydride azotique ou sulfurique, l'oxyde de calcium et les suivants, sont divisés par 2; l'anhydride phosphorique, que nous avons prouvé être tétravalent, par 4. Pour éviter les calories absorbées par la fusion des corps solides, l'anhydride azotique a été pris à l'état liquide, et l'anhydride sulfurique pour un chiffre intermédiaire entre l'état solide et l'état gazeux. La seconde colonne indique les calories développées pour faire un monohydrate, la troisième, pour obtenir l'état dissous ou la saturation d'eau, s'il est insoluble : la quatrième, la plus grande chaleur dégagée par le corps étudié pour s'unir à l'eau.

Anhydrides :								
Azotique.....	1c,8	monohydrate	+ 3c,3	état dissous	+ 12c,5	diff. max.	+ 12c,5
Chlorhydrique.	22	—	»	—	+ 17 4	—	+ 17 4
Sulfurique....	48	—	+ 13 6	—	+ 22 55	—	+ 22 55
Phosphorique.	92 35	—	»	—	+ 10 15	—	+ 10 15
Oxydes de :							
Potassium....	49 1	—	+ 21	—	+ 33 5	—	+ 33 5
Sodium.....	45 5	—	+ 22 7	—	+ 32 4	—	+ 32 4
Lithium.....	70 6	—	+ 7 2	—	+ 13	—	+ 13
Calcium.....	65 7	—	+ 9 35	—	+ 10 85	—	+ 10 85
Strontium....	65 6	—	+ 8 35	—	+ 13 6	—	+ 13 6
Baryum.....	66 7	—	»	—	+ 14 05	—	+ 14 05
Zinc.....	42 4	—	— 0 65	—	»	—	— 0 65
Cuivre.....	19 85	—	— 0 95	—	»	—	— 0 95

L'avantage définitif reste plutôt aux acides, si l'on envisage surtout ces deux derniers exemples; mais il est plutôt aux alcalis, si l'on considère la potasse et la soude. Aussi serait-on tenté, de même qu'on ne

donne plus aujourd'hui le nom d'acides qu'aux acides hydratés et celui d'anhydride aux autres, de ne voir de véritables alcalis que ceux qui sont unis à 1 équivalent d'eau, comme KOH, NaOH, et anciennement KO,HO et NaO,HO.

Au point de vue électrochimique, nous ne pouvons l'admettre. Lorsqu'on électrolyse le sulfate de soude, et que, malgré la tendance de l'acide et de la soude à se recombiner, on isole 80 0/0 de l'acide théorique (**120**), c'est la soude qui s'électrolyse, et non l'eau, et la soude forme une base complète. Avec cathode de mercure, on isole d'abord le sodium (**271**). Si l'eau se combine avec les oxydes de potassium et de sodium, comme elle s'unit également à l'alumine, l'oxyde de zinc et de plomb, il ne faut voir là qu'une affinité particulière et non une anomalie. L'oxyde de baryum, qui est bivalent, ne se comporte-t-il pas de même? L'oxyde de calcium n'offre de différence qu'en ce que son hydrate se décompose par la chaleur. Il n'y a pas que les oxydes précipités par la potasse et la soude qui soient hydratés. Dans l'eau, toute précipitation par l'ammoniaque ou la chaux, ou même par le courant, donne un oxyde hydraté. Ceux d'aluminium, de manganèse et de chrome, formés par le courant, sans l'intermédiaire d'aucun alcali, sont hydratés. L'hydrate est la forme constante sous laquelle un oxyde se forme dans l'eau.

Toutefois cette affinité de l'eau pour ces deux alcalis est une objection sérieuse à *l'hydrogène considéré comme métal*. L'hydrogène apparaît alors comme ayant des propriétés métalliques, quand il est isolé par électrolyse (**511 et suivants**), et ne les ayant pas toutes, puisque l'eau s'écarte un peu des propriétés des oxydes métalliques. Nous en trouverons d'autres exemples dans les métaux de la quatrième catégorie, qui va suivre.

On a rappelé déjà les propriétés métalloïdiques de l'étain, de l'antimoine que nous avons placé dans les métalloïdes, quoiqu'il participe des deux. Nous en trouverons au bismuth. Mais j'ai laissé l'étain et le bismuth dans les métaux, parce qu'ils se déposent au pôle négatif et s'y séparent des autres métaux. L'or ne fait guère que des acides, et le platine est plus attaquable par les alcalis que par les acides à chaud. Les sels d'étain, de bismuth et de mercure sont troublés par l'eau, comme si l'on parlait des prétendus sels de l'arsenic, dont le chlorure se décompose dans l'eau ; mais je les ai laissés parmi les métaux : si l'on ne considère que les dosages électrochimiques au pôle négatif, je le devais en électrochimie.

Deuxième étude. — *Si l'eau est un oxyde métallique, elle doit précipiter les oxydes d'affinité inférieure.* — A la vérité, elle précipite partiellement ceux d'étain, d'antimoine anciennement placé à la suite, de bismuth et

de mercure, et, si l'eau est assez abondante, quelquefois entièrement.

Mais elle ne précipite pas ceux de plomb, de cuivre, d'argent, d'or ou de platine.

Là encore, elle apparaît comme ayant certaines propriétés métalliques, et ne les ayant pas toutes.

520. Conclusion à ce qui précède. — L'eau est le grand dissolvant de la nature. Dans l'étude de la formation du globe terrestre, on reconnaît qu'une grande partie des minéraux est de formation aqueuse. Elle est le principe nécessaire à la vie végétale et animale, aux fermentations, et aux transformations multiples qui s'accomplissent dans le grand laboratoire de la nature.

Dans les laboratoires, fondés depuis par la main de l'homme, nos dissolutions, nos dosages, notre thermochimie, nos théories atomiques partent de l'eau. Nous ne concevons l'acide silicique, dont le forgeron se sert pour souder le fer, le borate acide de soude, qui sert à braser les métaux, les acides carbonique et sulfureux, qui n'y jouissent que d'une solubilité restreinte, qu'à l'état de monohydrates, où ils ne sont pas. Il en est de même de l'acide sulfurique, qui garde 7 à 8 0/0 d'eau en trop; de l'azotique monohydraté, très difficile à obtenir sans décomposition sous cette forme; phosphorique, qui forme des sels neutres et s'électrolyse pour moitié de Na^2O qui lui est uni, et se combine, calculé en équivalents électrochimiques, à $1\frac{1}{2}$ d'eau, H^2O, ou, en anciens équivalents, pour moitié de $2NaO$, et s'unissait à 3 équivalents d'eau, $3HO$ (160).

On peut concevoir par la pensée que nous soyons transportés dans une autre planète, où le rôle assigné à l'eau serait dévolu à l'oxyde de plomb fondu, et la température serait le rouge cerise. Le plomb y apparaîtrait comme un métal volatil à cette température, et les chimistes de cette planète noteraient comme nous la solubilité des acides dans la litharge fondue : les acides silicique, borique, phosphorique, dont le premier est insoluble et le second peu soluble dans l'eau, y seraient notés comme très solubles; l'acide sulfurique, soluble sans limites dans l'eau, donnerait un sulfate indécomposable par la chaleur et y produirait des mamelons insolubles. Le silicate de potasse y formerait du cristal, de fusion facile; tous les oxydes de cuivre, d'étain et autres y fondraient comme dans la coupellation de l'argent, et les thermochimistes de l'endroit y dresseraient des tables des calories fournies par la dissolution et la combinaison de ces divers éléments dans la litharge. Nous assisterions ainsi à une chimie des hautes températures, que H. Moissan nous a montrée très différente de la nôtre.

Le mercure n'y serait connu qu'à l'état de gaz permanent, qu'on

n'aurait pas pu sans doute liquéfier, et rebelle à presque toutes les combinaisons, qui sont détruites à cette température, et le peu qui resterait suffirait à peine à le classer. Il reculerait au rang, non de l'hydrogène, mais de l'azote tel que nous le connaissons à froid, car, à cette température, il peut lui-même produire des azotures. Quant aux azotates, l'Institut n'en ferait pas mention, car tous seraient détruits ; tous les chlorures seraient en vapeurs métalliques, et les membres de l'Académie des Sciences saturnique seraient on ne peut plus surpris des raisons que pourraient donner les nôtres, sur les combinaisons que le mercure peut faire avec l'oxygène et ses oxydes avec les acides, pour former des sels analogues à ceux des autres métaux, comme le nickel, le cobalt et le chrome, plus connus dans ces régions.

Sans prolonger cette plaisanterie scientifique, reconnaissons que, dans le terre à terre de nos productions industrielles, entreprises dans les conditions où nous place le monde qui nous entoure, si la force des choses nous oblige à opérer presque toujours dans l'eau, c'est-à-dire dans les conditions de notre habitation terrestre, quelques anomalies plus théoriques que pratiques ne doivent pas pour cela être un obstacle à nos travaux. Qu'importent les théories abstraites, les classifications qui doivent tout expliquer d'un mot, et qu'on ne trouvera jamais ! Laissons les théories trop absolues, dont le mirage trompeur conduit aux éternelles déceptions.

Pour nous, électrochimistes, l'hydrogène qui se dégage au pôle négatif se comporte toujours comme un métal. Mais l'eau ne répond pas complètement aux qualités d'un oxyde. On peut d'autant plus s'en consoler que cela ne modifiera en rien nos travaux.

Mais, comme métal, l'hydrogène est précieux ; il n'exige pas de densité de courant déterminée, de dessiccation et de pesée. Il se mesure dans une éprouvette graduée, dans laquelle on peut recommencer aussi souvent qu'on le désire et en très peu de temps.

Il nous a servi à contrôler à l'absolu nos appareils, et à nous en procurer de parfaits.

Son oxyde nous a rendu un autre service, car la plupart des sels peuvent se dissoudre dans l'eau, s'électrolyser dans l'eau, et nous allons pouvoir mesurer la résistance de ces diverses solutions.

Maintenant, travaillons : nous sommes outillés désormais.

MARCHE SUIVIE POUR DOSER LES RÉSISTANCES DES DIVERSES SOLUTIONS

521. — La loi d'Ohm nous permet de connaître facilement les résistances, lorsque nous connaissons les volts et les ampères :

$$\frac{\text{volts}}{\text{ampères}} = \text{ohms}.$$

De là, une première étude : celle des volts fournis par la source d'électricité. Mais à cette force s'en oppose une autre, celle de la force contre-électromotrice de polarisation du liquide. Leur différence seule agit. Exemple : que la source d'électricité fournisse une tension de 10 volts, et que le bain, pour se décomposer en ses éléments, oppose 2 volts, il ne restera que 8 volts pour actionner le bain. S'il passe $0^a,5$, c'est que sa résistance est de 16 ohms :

$$\frac{10^v - 2^v}{0^a,5} = 16 \text{ ohms}.$$

Il y a deux moyens ensuite de tenir compte des résistances qui se trouvent sur la ligne, autres que celles du bain. Les volts se répartissant sur les diverses résistances proportionnellement, on peut brancher sur l'électrolyte un voltmètre qui indique la proportion des volts qui y parviennent ; j'ai préféré un second moyen : prendre la totalité des volts et celle des résistances, puis décompter celles de la ligne ; j'en donnerai les raisons péremptoires.

Il faut ensuite avoir des liquides préparés, vérifiés, à la température voulue, et les introduire dans un appareil spécial pour mesurer les ohms-centimètre.

Enfin, reste la méthode pour en lire les résultats, et faire les calculs définitifs.

522. Mesure des volts fournis par la source d'électricité. — Dans son *Cours de physique pour l'École polytechnique*, *Jamin* donnait en 1869 une indication qui a encore toute sa justesse. Il conseillait de prendre un grand nombre de volts, et ainsi, disait-il, s'il reste une légère erreur dans l'estimation de la force électromotrice du liquide étudié, elle deviendra négligeable. Exemple : j'opère avec quarante-cinq accumulateurs Tudor, donnant en général 90 volts ; si je dois décompter $2^v,2$ et que je n'en décompte que 2, j'aurai 88 volts au lieu de 87,8, soit une erreur de $\frac{0^v2}{88} = \frac{1}{440}$, inférieure à la précision de mes appareils et négligeable ; il

n'en serait pas de même si je n'avais pris que 4 volts, dont 2 à décompter = 2 volts utiles, ou 2,2 = 1v,8 utile.

La différence eut été de $\frac{0,2}{2}$ = un dixième d'erreur.

Mais ces grands voltages exigent, disait *Jamin*, un rhéostat sur la ligne. J'en ai un d'environ 14 ohms en permanence; la ligne extérieure au laboratoire est formée de fil de cuivre de 5 millimètres, intérieure de 3, et à l'extrémité 2, puis 1. D'autre part, il y a la résistance intérieure des accumulateurs. Je commence donc par un courant dans toute la ligne; sous 90 volts, j'obtiens par exemple : 6a,35. $\frac{90^v}{6^a,35}$ me donne, pour la résistance totale de la ligne, 14o,18.

Le voltmètre, dont je me suis servi, est décrit au paragraphe 7; il a été commandé à la maison Bréguet spécialement à cet effet; il est apériodique, construit d'après le système Deprez et d'Arsonval, et gradué de 0 à 100. Il indique donc, d'un seul coup et sans oscillations, le chiffre exact, et après deux ou trois essais successifs, en donnant de petits chocs, pour lui faire prendre sa position définitive, permet d'apprécier les moitiés et les quarts.

Il a une résistance de 18.040 ohms; il est donc peu impressionnable aux petites résistances. Pourtant une résistance de 180 ohms peut l'influencer d'un centième, et, comme il a 100 divisions, d'un degré; de 90 ohms, de $\frac{1}{2}$ degré; de 45 ohms, de $\frac{1}{4}$ de degré. Je néglige ce qui est en dessous, mais, pour ces résistances appréciables, je fais la correction.

Un autre avantage de prendre un grand nombre de volts est que les grandes résistances influencent, dit-on, les piles au bichromate au delà de ce qu'elles devraient produire en vertu de la loi d'Ohm. Ceci est vrai aussi pour un petit nombre d'accumulateurs, mais disparaît pour un grand nombre.

Au paragraphe 6, j'ai également indiqué un ampèremètre, commandé à la même maison à cet effet, allant de 0 à 8 ampères, avec divisions de 0.05 en 0.05, que nous venons de vérifier (515), un second voltmètre très précis, allant de 0 à 10, et divisé en dixièmes, dont nous nous sommes servis (512) pour mesurer directement la force contre-électromotrice de l'eau acidulée.

Enfin, pour les faibles ampérages, j'ai gradué un petit galvanoscope, allant de 0a,001 à 0a,6 très exactement (6 et 515), et, de plus, la boussole des sinus, dont j'ai parlé.

523. Force contre-électromotrice de polarisation du liquide à mesurer. — Il y a un premier moyen, c'est celui que nous avons pris à

chacun des métaux pour mesurer la résistance de son chlorure, et, à l'occasion, de quelques autres de ses sels : c'est la thermochimie. On prend, a dit Berthelot, les calories de combinaison des éléments qui se séparent (définitivement, s'il y a une action secondaire), on divise par 23,04, et on a les volts.

Ainsi, pour le sulfate de soude, nous séparons l'oxygène de l'hydrogène = 34c,5 et l'acide sulfurique de la soude dans l'eau = 15c,85 ; total 50c,35, qui, divisées par 23,04, donnent 2v,18.

Si ces calories sont données en bivalents, il faut les diviser par 2.

Dans l'électrolyse du chlorure de potassium, nous séparons en réalité le chlore de l'hydrogène dans l'eau = 39c,4 et l'acide chlorhydrique de la potasse = 13c,7 : total 53c,1, qui, divisées par 23,04, donnent 2v,30.

Faisons ici cette observation que, si nous avions opéré sur le chlorure de potassium en fusion ignée, nous aurions eu à vaincre 105c,7 ou 4v,59, et, par cathode de mercure pour séparer le potassium du chlore dans l'eau, 101c,2 ou 4v,43.

Mais, si l'action du courant se prolonge sur la dissolution du chlorure de potassium, la potasse, qui s'isole au pôle négatif, s'il n'y a pas de vase poreux, par suite de son affinité pour le chlore, va faire tomber une partie des volts qui formaient la force contre-électromotrice.

De même, l'azotate de soude produira de l'azotite sur la cathode, et celui-ci, s'il est abondant, viendra se réoxyder sur l'anode.

Le phosphate donnera du phosphate acide de soude et du phosphate basique.

Le carbonate, du bicarbonate et de la soude.

La thermochimie a des lacunes ; de plus, elle ne peut formuler ce qui est de décomposition essentiellement variable.

La méthode classique 512 est longue, minutieuse ; elle a en outre le défaut de ne pas saisir ces diverses actions secondaires en cours de travail, puisqu'elle prend les éléments au repos, quand ces décompositions et ces actions secondaires ne se font plus.

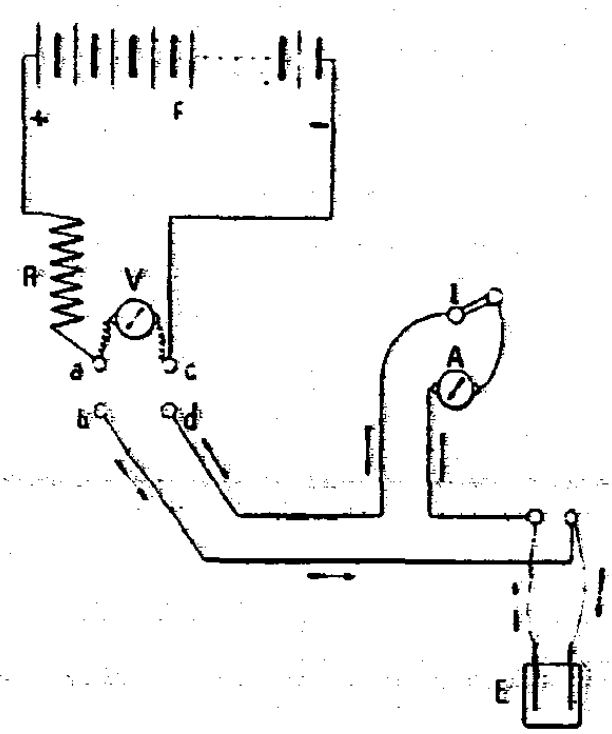


FIGURE 39.

Dans ces cas particuliers, j'ai beaucoup mieux réussi par la méthode suivante (*fig.* 39).

Cette figure représente l'installation des appareils et des conducteurs

dans mon laboratoire. La force électromotrice est fournie par quarante-cinq accumulateurs, figurés d'une manière embryonnaire F. R est le rhéostat de 14 ohms placé à l'arrivée du fil positif et amenant le courant à la borne *a*, tandis que le fil négatif l'amène en *c*. V est le voltmètre de précision, qui va de 0 volt à 100 volts, et dont nous venons de parler. Je mesure d'abord les volts aux bornes *a* et *c*. Soit 90 volts aux bornes.

Puis je relie les bornes *a* et *b*, *c* et *d* : le courant passe par l'électrolyte E et par l'ampèremètre A, qui m'indique le nombre d'ampères qui passent. Un interrupteur I permet de relier ou d'interrompre le courant.

Je prends le chiffre des ampères avec soin, par exemple 3 ampères, et je les note pour les calculs suivants.

Puis, profitant de ce que le bain a été actionné et de ce que les actions secondaires, dont nous venons de parler, sont commencées, ce qui est un point essentiel, je mesure la force contre-électromotrice du bain.

Pour cela, j'enlève le fil qui reliait les bornes *a* et *b*, et j'adapte sur ces dernières les fils du voltmètre. Grâce à sa résistance de 18.040 ohms, celui-ci n'est presque pas influencé par les résistances de la ligne et du bain; mais, si la prise des ampères faite plus haut indique une résistance anormale de ce dernier, j'en fais la correction sur la base : 180 ohms font tomber le voltmètre en trop d'un degré, 90 ohms d'un demi, 45 ohms d'un quart. Dans les cas ordinaires, il donnera exactement la différence des voltages des accumulateurs, diminués de ceux du bain, comme pour des piles mises en opposition. Supposons 88 volts, après deux ou trois essais et comme moyenne : la force électromotrice de polarisation du bain sera de $90^v - 88^v = 2$ volts.

Donnons quelques exemples des résultats obtenus :

Le sulfate de soude, $2^v,2$. Théorie, $2^v,18$.

L'acide chlorhydrique, $1^v,77$. Théorie, $1^v,71$.

Le chlorure de sodium, 2 volts. Théorie, d'après *Riban*, en tenant compte de l'action du chlore sur la potasse, $2^v,03$.

Le chlorure de potassium, 2 volts. Théorie, d'après le même, $2^v,04$.

Le nitrate de soude n'a donné le chiffre définitif qu'après électrolyse du produit déjà commencé : 2 volts, plus difficiles à saisir par une autre méthode.

Il en fut de même du carbonate de soude, dont le chiffre définitif fut 2 volts.

Le phosphate de soude, peu soluble et peu conducteur, rentrait précisément dans le cas d'une résistance élevée donnant lieu à la correction du chiffre trouvé. Cet inconvénient disparaît à chaud et, après électrolyse préalable, il donna le chiffre définitif de 2 volts, confirmant ce que j'avais dit (160), que, si l'acide phosphorique, dans les sels neutres, prend deux équivalents de soude, c'est parce que son équivalent est de

moitié. Sinon calculez par la thermochimie, et vous obtiendrez 4 volts au lieu de 2 volts, chiffre à peu près identique pour tous les sels de soude.

Le biborate de soude, dénommé aujourd'hui tétraborate, peu soluble, a dû également être chauffé et électrolysé d'avance pour cette mesure.

L'eau acidulée par l'acide sulfurique m'a d'abord donné 1v,95 et, en opérant avec plus de soin, 1v,75. Théorie, 1v,8 (512).

L'acide azotique étendu, 2 volts, et, avec les corrections indiquées, 1v,88.

L'hydrate de soude, 2 volts, probablement un peu trop forts.

Rappelons le but que nous avons poursuivi, et que nous expliquons au 522.

La manière générale dont nous opérons, au moyen d'une prise de courant sur 90 volts, fait qu'une erreur de 0v,2 dans la force électromotrice des liquides est négligeable. Mais la méthode est rapide, tient compte des actions secondaires opérées en cours d'électrolyse, et m'a servi partout où la thermochimie ne pouvait me donner un chiffre définitif.

C'est ainsi que fut dressé le tableau du 265, où nous avons donné la résistance comparative des divers sels de sodium et de potassium, en comparaison de plusieurs de zinc, de cuivre ou d'argent et des acides, à raison d'un équivalent ou d'un quart d'équivalent par litre de dissolution.

Pour le tableau qui va suivre, nous avons, dans les deux premières catégories des métaux, soit les alcalins et alcalino-terreux, adopté le chiffre de 2 volts. Pour la troisième catégorie, nous avons pris le chiffre de la thermochimie, qui est un peu supérieur. La formule de Thomson et d'Helmholtz indique qu'il faudrait la majorer légèrement. Ces corrections, pour le but à atteindre, changent si peu le résultat qu'après en avoir commencé le calcul nous y avons renoncé, comme négligeable absolument. De même pour la quatrième catégorie.

524. Résistance de la ligne et du rhéostat. — Les conducteurs sont en cuivre de fort diamètre, et le rhéostat en fil de maillechort d'un millimètre.

Le cuivre ne s'échauffe pratiquement pas; quant au maillechort, son coefficient de température, par rapport à sa résistivité, est si faible qu'il n'y a pas lieu de s'en préoccuper. J'ai laissé chauffer à dessein au maximum du courant que permet le rhéostat, sans que l'ampèremètre variât en quoi que ce fût. Il n'y a donc pas à s'en occuper.

525. Appareil pour mesurer les ohms-centimètre. — Dans un vase rectangulaire, j'ai mastiqué une cloison de verre à 2 centimètres de l'une des parois, puis j'ai fixé aux deux extrémités deux lames de platine de 2 centimètres de largeur, bien collées au moyen de gutta, pour

ne laisser travailler que leur face antérieure. L'écartement est de $6^{cm},9$ entre les deux lames (*fig.* 40).

Ces lames (*fig.* 38) se terminent dans le haut par des tubes, qui permettent d'y ajuster les fils conducteurs.

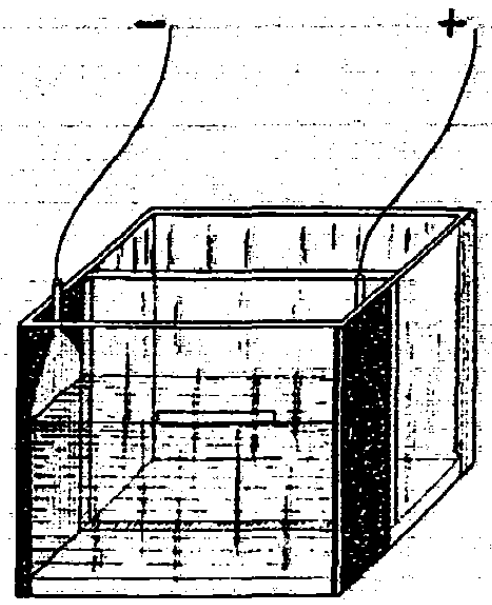


FIGURE 40.

Une petite banderole en papier gommé marque le niveau auquel le liquide doit atteindre, $3^{cm},45$ du fond.

On sait que la résistance est proportionnelle à la longueur d'un conducteur, qui est ici la distance où se trouvent les deux lames de platine à l'extrémité du liquide. Cette distance est de $6^{cm},9$ ou 6,9 fois plus grande qu'un centimètre. D'autre part, la résistance est inversement proportionnelle à la section, qui ici est la hauteur du liquide ou $3^{cm},45$, multipliée par la largeur ou $2^{cm} = 6^{cm2},9$. La résistance, par rapport à celle du centimètre cube, est donc cette résistance elle-même $\times \frac{6,9}{6,9}$, soit par l'unité.

Cet appareil donne donc la résistance du centimètre cube en ohms, ce qu'on est convenu d'appeler les ohms-centimètre.

Sa contenance théorique est de $47^{cm3},61$; mais, pour n'être pas gêné, je prépare 60 centimètres cubes de dissolution.

526. Comment est faite la dissolution à essayer. — Elle est toujours en produits purs, ou vérifiés et purifiés, si besoin est. J'en calcule l'équivalent électrochimique, comme $74^{gr},5$ pour KCl, $58^{gr},5$ pour NaCl, 71 grammes pour $\frac{SO^4Na^2}{2}$ (anciennement NaO,SO^3) anhydres, qui doivent se trouver dans 1 litre de dissolution; mais, comme mon appareil ne contient pas 1 litre, je multiplie par $0^{l},060$ pour en faire 60 centimètres cubes, et je pèse à la balance de précision.

$$74,5 \times 0,060 = 4^{gr},47 \text{ de KCl,}$$

ou :

$$58,5 \times 0,060 = 3^{gr},51 \text{ de NaCl,}$$

ou :

$$71 \times 0,060 = 4^{gr},26 \text{ de sulfate de soude calculé anhydre,}$$

et, selon les cas, je fais dissoudre dans une quantité d'eau distillée pure ou de pluie presque pure, dont la quantité sera complétée à 60 centimètres cubes, supplément d'eau chaude ou froide, pour amener à un peu moins de 15°.

Au moment où le courant passe, la température monte peu à peu, et je saisis l'indication donnée par l'ampèremètre, au moment précis du passage à 15° C.

Si je veux mesurer une dissolution plus forte ou plus faible, je la règle en conséquence.

527. Manière d'opérer, quand tout est prêt. — Reprenons, pour bien faire comprendre, le dosage de la résistance du cyanure de potassium, indiquée au 265.

Son équivalent électrochimique est : KCy = 65. Il est monovalent, puisque le potassium monovalent y figure sous la forme K et non K^2. Il m'en faut :

$$65 \times 0^{\text{litre}},060 = 3^{\text{gr}},90,$$

mais il n'est pas commode à manier, et j'en ai $4^{\text{gr}},5$ dans ma petite capsule. Je fais la proportion :

$$60^{\text{cm}3} \times \frac{4,5}{3,9} = 69^{\text{cm}3},240.$$

Je le mets dans une éprouvette graduée, et j'ajoute de l'eau distillée, de façon à ce que le volume occupe $69^{\text{cm}3}$ 1/4. La proportion est la même.

J'essaye (523) quel est le voltage des 45 accumulateurs. Ils viennent d'être chargés et fournissent $99^{\text{v}},5$ aux bornes *a* et *c* (*fig.* 39). Je relie alors *a* à *b* et *c* à *d*, et je réunis l'extrémité des fils qui aboutissent à l'électrolyte ; l'interrupteur I, pendant cette manœuvre, ne doit laisser passer aucun courant. Aussitôt fait, je ferme le courant au moyen de cet interrupteur : il passe $7^{\text{a}},05$ dans la ligne. La résistance de celle-ci est donc de :

$$\frac{99^{\text{v}},5}{7^{\text{a}},05} = 14^{\omega},11.$$

Puis, je sépare les fils qui doivent aboutir à l'électrolyte, et je les fixe dans les petits tubes qui terminent mes lames de platine.

Si je suis fixé sur la force contre-électromotrice de polarisation de la dissolution de cyanure de potassium, je n'ai pas besoin de la mesurer. Sinon j'enlève le fil qui reliait la borne *a* à la borne *b*, et j'adapte aux deux bornes les fils du voltmètre V. Au moyen de l'interrupteur, je fais passer le courant : le voltmètre descend à $97^{\text{v}},5$. Ce sont les voltages disponibles pour opérer sur le bain, représentant 2 volts de force électromotrice de polarisation du bain.

J'enlève les fils du voltmètre et relie à nouveau les bornes *a* et *b*. Je verse alors, si je ne l'ai déjà fait, la dissolution de cyanure, exactement jusqu'au point d'affleurement de mon appareil à mesurer les ohms-centimètre ; un thermomètre divisé en dixièmes de degré me permet d'en suivre la température pour l'amener à 15°, puis, au

moyen de l'interrupteur I, je fais passer le courant : il passe : $3^{a},80$.

$$\frac{97^{v},5}{3^{a},80} = 25^{\omega},66.$$

La ligne a une résistance de $14^{\omega},11$. Il reste $11^{\omega},55$ pour la dissolution du cyanure de potassium, mesurée en ohms-centimètre à 15° C., à raison de 1 équivalent par litre de dissolution.

Si je veux avoir la résistance à raison de $\frac{1}{4}$ d'équivalent par litre, je reverse dans l'éprouvette graduée, et je n'en garde dans celle-ci que 15 centimètres cubes, auxquels j'ajoute de l'eau pour porter à 60 centimètres cubes; je rince bien mon appareil de toute trace du liquide précédent, et j'y verse le nouveau.

Je recommence l'opération et j'obtiens, par le passage du courant : $1^{a},85$.

$$\frac{97^{v},5}{1^{a},85} = 52^{\omega},70.$$

J'en retranche $14^{\omega},11$ pour la ligne ; il reste $38^{\omega},59$ pour la résistance de la dissolution à $\frac{1}{4}$ d'équivalent par litre dans les mêmes conditions.

Ce sont les chiffres qui figurent dans le tableau du **265**, et c'est ainsi qu'ils ont été obtenus.

Quand on a terminé, on fait le contrôle pour voir si les volts des accumulateurs, que j'ai pris absolument au coup de fouet après la charge, n'ont pas varié, on rince bien les vases avant de servir à une nouvelle opération, et on fait un second contrôle pour voir si le passage du courant a changé la force électromotrice de polarisation du liquide.

Dans la prise de cette force électromotrice de polarisation, il faut faire bien attention au chiffre de résistance totale, qui ici est de $25^{\omega},66$. L'erreur qui en provient étant de 1 volt pour 180 ohms extérieurs au voltmètre, ne serait ici que de $0^{v},14$, chiffre inférieur à la sensibilité du voltmètre et négligeable. Si nous en tenions compte, la résistance de la dissolution, au lieu de $11^{\omega},55$, serait de $11^{\omega},57$, ce qui est bien peu de chose dans la circonstance, mais il n'en est pas toujours ainsi.

Nous allons fournir maintenant la résistance d'un certain nombre de sels, pour toute la nomenclature des métaux étudiés, en donnant la résistance des sels alcalins similaires, puis nous mettrons en regard la résistance des sels doubles, à moitié équivalent de l'un et de l'autre, car sinon nous atteindrions une conductibilité qui défierait toute comparaison. Enfin nous y joindrons la résistance des bains d'application communément employés.

Voici ces tableaux (les sels y sont marqués pour le poids en grammes calculé sur les sels anhydres par litre) :

NOMS DES SELS	ÉQUIV. électrochimiques	FORMULES ANCIENNES	FORMULES ATOMIQUES	RÉSISTANCES EN OHMS-C. 1 éq.	RÉSISTANCES EN OHMS-C. 1 1/4 éq.
I. Résistance des sels de la première catégorie à la dose de 1 équivalent ou de 1 1/4 d'équivalent par litre de dissolution à 15° C., prise comme terme de comparaison.					
Chlorure de potassium.....	74.5	KCl	KCl	11,13	37,18
Chlorure de sodium.....	58,5	NaCl	NaCl	13,77	46,30
Chlorure d'ammonium.....	53.5	AzH^4Cl	AzH^4Cl	11,24	38,18
Sulfate de soude.....	71	NaO,SO^3	$\frac{SO^4Na^2}{2}$	19.82	54.90
Azotate de soude.....	85	NaO,AzO^5	AzO^6Na	15,05	41,44
Phosphate de soude (pyro)..	66,5	$\frac{2NaO,PO^5}{2}$	$\frac{P^2O^7Na^4}{4}$	»	70,85
Sulfure de sodium.....	39	NaS	$\frac{Na^2S}{2}$	10,57	»
Hydrate de soude.....	40	NaO,HO	NaOH	7,41	24,76
Cyanure de potassium.....	65	KCy	KCy	11,53	38,59
II. Résistance des sels de la deuxième catégorie à la dose de 1 équivalent par litre de dissolution à 15° C., et de leurs sels doubles.					
Chlorure de baryum.....	104	BaCl	$\frac{BaCl^2}{2}$	14,39	»
et de potassium.....	89.25	1 2BaCl,1 2KCl	1 4$BaCl^2$,1 2KCl	12.57	»
Chlorure de strontium.....	79,3	SrCl	$\frac{SrCl^2}{2}$	18.17	»
et de potassium.....	76.9	1 2SrCl,1 2KCl	1 4$SrCl^2$,1 2KCl	13,17	»
Chlorure de calcium.....	55,5	CaCl	$\frac{CaCl^2}{2}$	19.50	»
et de potassium.....	65	1 2CaCl,1 2KCl	1 4$CaCl^2$,1 2KCl	13.51	»
Chlorure de magnésium.....	47,5	MgCl	$\frac{MgCl^2}{2}$	17.82	»
et de potassium.....	61	1 2MgCl,1 2KCl	1 4$MgCl^2$,1 2KCl	14.12	»
Chlorure d'aluminium.....	44,5	1 $3Al^2Cl^3$	1 $6Al^2Cl^6$	19,14	»
et de sodium.....	51,5	1 $6Al^2Cl^3$,1 2NaCl	1 $12Al^2Cl^6$,1 2NaCl	17,27	»
Chlorure de manganèse.....	63	MnCl	$\frac{MnCl^2}{2}$	15,79	»
et de potassium.....	68,75	1 2MnCl,1 2KCl	1 4$MnCl^2$,1 2KCl	13.12	»
Chlorure de chrome.....	52.866	1 $3Cr^2Cl^3$	1 $6Cr^2Cl^6$	14,52	»
et de potassium.....	63.683	1 $6Cr^2Cl^3$,1 2KCl	1 $12Cr^2Cl^6$,1 2KCl	12,38	»
III. Résistance des sels de le troisième catégorie à la dose de 1 équivalent par litre de dissolution à 15° C., de leurs sels doubles et du bain de nickel.					
Chlorure ferreux.....	63,5	FeCl	$\frac{FeCl^2}{2}$	16.58	»
et d'ammonium.....	58,5	1 2FeCl,1 $2AzH^4Cl$	1 4$FeCl^2$,1 $2AzH^4Cl$	13.74	»
Chlorure ferrique.....	54.166	1 $3Fe^2Cl^3$	1 $6Fe^2Cl^6$	21.52	»
et d'ammonium.....	53.833	1 $6Fe^2Cl^3$,1 $2AzH^4Cl$	1 $12Fe^2Cl^6$,1 2KCl	12.20	»
Chlorure nickeleux.....	65	NiCl	$\frac{NiCl^2}{2}$	16.77	»
et d'ammonium.....	59,25	1 2NiCl,1 $2AzH^4Cl$	1 4$NiCl^2$,1 $2AzH^4Cl$	14.85	»
Bain de nickel à 15°.....		Voir ma formule (458)		21.33	»
— à 75°.....				12,90	»
Chlorure cobalteux.....	65	CoCl	$\frac{CoCl^2}{2}$	14,78	»
et d'ammonium.....	59,25	1 2CoCl,1 $2AzH^4Cl$	1 4$CoCl^2$,1 $2AzH^4Cl$	12,23	»

NOMS DES SELS	ÉQUIV. électrochimiques	FORMULES ANCIENNES	FORMULES ATOMIQUES	RÉSISTANCE EN OHMS-C. 1 éq.	RÉSISTANCE EN OHMS-C. 1/4 d'éq.
Chlorure de zinc	68,2	$ZnCl$	$\frac{ZnCl^2}{2}$	17,57	»
— et d'ammonium	60,85	$+2ZnCl,+2AzH^4Cl$	$+4ZnCl^2,+2AzH^4Cl$	13,11	»
Sulfate de zinc	80,7	ZnO,SO^3	$\frac{SO^4Zn}{2}$	35,62	»
IV. Résistance des sels d'hydrogène à la dose de 1 équivalent ou de 1/4 d'équivalent par litre de dissolution à 15° C.					
Chlorure d'hydrogène	36,5	HCl	HCl	3,39	11,45
Sulfate d'hydrogène	49	SO^3,HO	$\frac{SO^4H^2}{2}$	5,63	20,12
Azotate d'hydrogène	63	AzO^5,HO	AzO^6H	3,30	10,76
V. Résistance des sels de la quatrième catégorie dans les conditions où il sera possible de les obtenir et de leurs bains de dépôt galvanique.					
Chlorure stanneux	94,5	$SnCl$	$\frac{SnCl^2}{2}$	15,72	»
Bain d'étamage à 15°	Au pyrophosphate de soude (formule Roseleur)			52,83	»
— à 80°				27,79	»
Bain de bismuthage	Indiqué par Roseleur (636)			14,62	»
Azotate de plomb	165,5	PbO,AzO^5	$\frac{(AzO^3)^2Pb}{2}$	»	56,30
Bain de plombage	Au plombite de potasse (Roseleur)			7,44	»
Chlorure cuivrique	67,09	$CuCl$	$\frac{CuCl^2}{2}$	19,22	»
Sulfate acide de cuivre	(Formule indiquée au 593)			6,71	»
Bain de cuivrage	(1re formule rectifiée de Roseleur au cyanure (615))			18,13	»
Chlorure mercurique	135,5	$HgCl$	$\frac{HgCl^2}{2}$	Ne conduit pas	
Cyanure mercurique	126	HgC^2Az	$\frac{HgC^2Az^2}{2}$	»	1780
Azotate d'argent	170	AgO,AzO^5	AzO^3Ag	13,08	39,92
Bain d'argenture	(Formule Roseleur, voir au 716)			14,95	»
Chlorure d'or	100,9	$\frac{Au^2Cl^3}{3}$	$\frac{Au^2Cl^6}{6}$	23,02	»
Bain de dorure	(2e formule de Roseleur (Voir au 697))			63,91	»
Chlorure de platine	81,1	$\frac{PtCl^2}{2}$	$\frac{PtCl^4}{4}$	»	64,60
Bain de platinage à 90°	(Formule de Roseleur (654))			6,14	»

528. Simplicité des formules électrochimiques; complication des autres. — O vous qui venez de ces parages où trônent les formules atomiques, et vous, plus loin de nous par le temps et plus près par vos formules, où vous aviez déjà capitulé cependant, en adoptant celle des sesquioxydes et quelques autres, comprenez la simplicité des nôtres, telles que nous les avons établies au 362 pour l'aluminium, car, puisque le courant déplace 9 d'aluminium et 35,5 de chlore, je ne pouvais comparer son chlorure que sur ces données, et voyez dans quel dédale inextricable vous nous avez lancés à chacun des sesquioxydes. Nous ne pouvions pas

changer la formule des sels doubles, chaque fois qu'en vertu de l'hypothèse d'Avogadro un métal devenait bivalent, obligeant à doubler tout ce qui lui était uni, et, dans la cryolithe, en formule monovalente pour l'électrochimie, $\underset{23}{Na}\underset{19}{F},\underset{9}{Al}\underset{19}{F}$, vous nous avez obligés à formuler d'abord $3NaF,A^2lF^3$, puis $6NaF,Al^2F^6$, en modifiant deux fois la valeur de Al pour le faire entrer sous cette forme, la première fois en 13,5, la seconde en 27, mais la première formule est devenue trivalente, et vous nous forcez à la diviser par 3, et la seconde hexavalente, et vous nous contraignez à la diviser par 6.

Aussi, l'imbroglio des formules, commencé à la seconde catégorie par les bivalents, qu'il faut diviser obligatoirement par 2, si nous prenons ensuite la moitié de chaque sel dans les sels doubles, nous amène-t-il, après avoir divisé par 2 les monovalents pour prendre la moitié du sel, et par 4 les bivalents pour le même but, arrivé aux trivalents, dans les sesquioxydes, en anciennes formules, et aux hexavalents dans les nouvelles, à diviser par 6 les anciennes formules et par 12 les nouvelles, pour en actionner la moitié, comme nous avons la moitié de KCl ou de NaCl, qui n'ont pas changé, placés en regard.

En formule électrochimique, nous aurions mis : $\underset{9}{Al}\ \underset{35,5}{Cl}$, et dans le sel double : $\frac{1}{2}$ AlCl et $\frac{1}{2}$ NaCl. Nous aurions conservé, pour le sel double de baryum et de potassium, $\frac{1}{2}$ BaCl, $\frac{1}{2}$ KCl, comme dans la première colonne, au lieu de $\frac{1}{4}$ $BaCl^2$, $\frac{1}{2}$ KCl, beaucoup moins compréhensible dans la seconde.

Je n'insiste pas, pour cette fois, sur la formule bizarre à laquelle on nous a conduits peu à peu, jusqu'à $\frac{P^2O^7Na^4}{4}$ pour le pyrophosphate de soude, et seulement gênante de $\frac{S^4ONa^2}{2}$ et $\frac{Na^2S}{2}$. Je tiens seulement à ceci, c'est qu'on reconnaisse que l'obscurité introduite dans l'électrochimie par ces formules ne vient pas de nous, et il est très heureux qu'un tableau général l'ait ainsi fait sauter aux yeux de tous, et ait fait comprendre que nous protestions quelquefois.

En consentant à faire du chlorure de platine un bichlorure autrefois, un tétrachlorure aujourd'hui, on a également compliqué. Il eût été plus simple pour nous de prendre 48,6 au lieu de 194,4, et d'en faire un monochlorure. Je ne dis pas cela par acrimonie, mais nous y sommes obligés pour le rendement et pour rendre comparable.

Chaque fois que vous multipliez par 2 pour faire un bivalent, nous sommes obligés de diviser par 2 ; et par 4, de diviser par 4 ; par 6, de

diviser par 6; il ne reste plus qu'une clef pour la nouvelle génération : c'est de chercher s'il y a un monovalent dans la formule, et, s'il porte Cl^1, de diviser par 4; Na^2, de diviser par 2. Ouvrira-t-elle toujours? H même ne peut nous servir, car il représente parfois de l'eau, qui est variable, ou de l'acide chlorhydrique, qui peut servir de base pour le calcul, et dont il faut toujours 2 équivalents, là où il en faut 1 d'acide sulfurique, comme pour dissoudre l'oxyde de zinc, et 4, quand il y a 2 d'acide sulfurique, comme pour en saturer le bioxyde d'étain.

Il faut connaître la chimie à fond pour s'y reconnaître.

Je n'insiste pas. Ces questions ont été traitées tout au long au CH. III DE LA PARTIE PRÉLIMINAIRE de cet ouvrage (21, 22, 23, 24, 25, 26, 27). On est prié de s'y référer.

Mais il ne suffit pas de connaître la résistance des liquides en ohms-centimètre; il faut pouvoir la calculer selon la forme des vases qui les contiennent, telle qu'elle est en définitive dans la pratique.

RÉSISTANCE SELON LA GRANDEUR ET LA FORME DES VASES, LA SURFACE ET LA DISTANCE DES ÉLECTRODES, LA TEMPÉRATURE, ETC.

529. Exposé préalable. — Le praticien qui me fait l'honneur de me suivre ne me pardonnerait certainement pas de continuer par des études aussi ardues, au moment de faire avec lui une promenade pittoresque à travers les champs glacés de la physique et les rochers escarpés des mathématiques. Je lui promets donc de simplifier considérablement la science, et de la mettre à la portée de tous.

Car, pour calculer, comme il est dit dans *Joubert* et dans *Hospitalier*, les différents tubes de force qu'on peut géométriquement décrire dans un liquide, et, par leur longueur et leur section, en déduire la conductibilité, additionner ensuite toutes ces conductibilités trouvées, et conclure que le calcul sera d'autant plus juste qu'on en aura tracé un plus grand nombre et qu'ils seront de plus petite dimension, il faudrait s'armer de toute la patience d'un sculpteur japonais sur ivoire, avant de pouvoir donner des ordres au bureau et de mettre l'usine en marche.

Nous ferons donc un exposé succinct de ma méthode simplifiée, nous partagerons deux vases, l'un rectangulaire et l'autre cylindrique, en quatre compartiments, que nous mesurerons simplement, puis nous comparerons à un grand nombre de vases différents comme forme et dimension, en faisant varier les électrodes, la température, etc.

530. Calcul des courants dérivés. — Les électriciens ont adopté un étalon de résistance qui est l'ohm, et, dans le Congrès qu'ils ont

tenu à l'Exposition de Chicago en 1893, ils ont défini que c'était la résistance présentée par une colonne de mercure de 106^{cm},3 de longueur et de 1 millimètre carré de section.

Si donc, comme au 525, nous n'avions qu'à mesurer la résistance de l'acide sulfurique, à un quart d'équivalent par litre ou 12^{gr},50 environ, entre deux lames de platine, dans un vase d'égale largeur, et où elles plongent jusqu'au fond, nous savons déjà que sa résistance à 15° est de 20$^{\omega}$,12, multipliés par leur distance et divisés par leur surface immergée, et, si les deux sont égales, 20$^{\omega}$,12 exactement.

Mais, si nous voulons tenir compte du courant qui passe en dessous et autour des lames dans nos expériences ordinaires, nous devons partager le vase à électrolyse en un certain nombre de compartiments, et les calculer ou les mesurer directement. C'est à ce dernier parti, pour plus de simplicité, que nous nous sommes arrêtés. Mais la conductibilité du liquide total étant donnée par l'addition de la conductibilité de chaque compartiment réuni, nous devons traduire leur résistance en conductibilité. Ainsi, la résistance de l'acide sulfurique indiqué étant de 20$^{\omega}$,12, sa conductibilité, qui en est la réciproque, est :

$$\frac{1}{20,12} = 0,0497.$$

Si la somme de toutes les conductibilités de ces compartiments séparés est de 0,1299, par exemple, nous en prendrons en dernier lieu la réciproque $\frac{1}{0,1299} = 7^{\omega},52$, qui sera la résistance totale du liquide.

531. Partage du liquide en 4 compartiments. — Pour cela, je partage le vase électrolytique ainsi : α, la partie comprise entre les lames, ayant même hauteur et même largeur que celles-ci ; β, la partie du liquide ayant même largeur que les lames, mais se trouvant derrière et en dessous ; γ, la partie du liquide ayant même hauteur, et qui se trouve derrière et fait le contour du vase ; δ, la portion placée immédiatement au-dessous et abordant les angles du fond, mais antérieure et extérieure, sans correspondance avec le milieu, où β est déjà mesuré. Ce n'est peut-être pas complètement scientifique, mais je me suis assuré par des contrôles que c'est suffisant en pratique. Pour ne pas encombrer le dessin de la figure 41, δ n'est pas dessiné, mais forme les deux parties manquantes sur les côtés du bas.

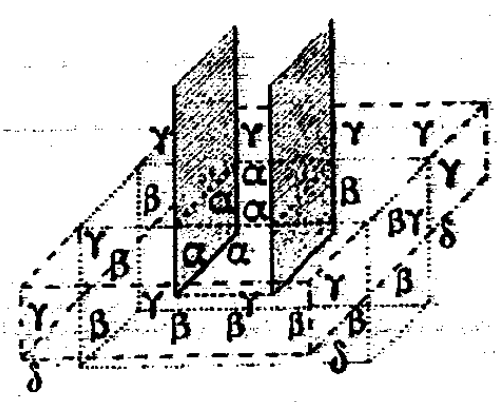


FIGURE 41.

532. Cas d'un vase rectangulaire. — L'étude qui va suivre est faite avec un vase rectangulaire de $7^{cm},8$ de longueur, $5^{cm},1$ de largeur et $6^{cm},7$ de hauteur. Ces mesures sont prises à l'intérieur du vase naturellement. Les lames de platine ont 2 centimètres de largeur et plongent dans l'eau de 2 centimètres, leur distance est de 4 centimètres.

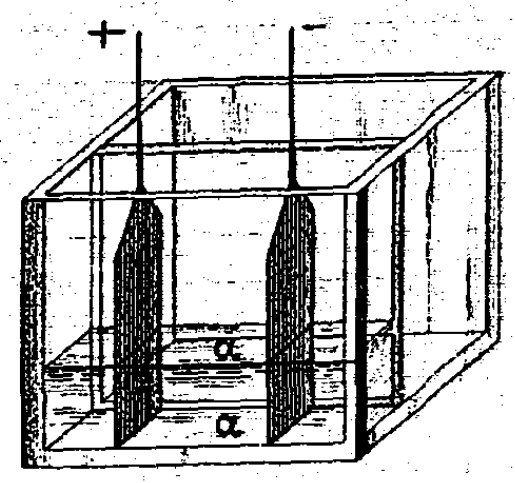


FIGURE 42.

γ. Je me sers d'une cloison mastiquée, analogue à celle de la figure 40, à 2 centimètres de l'une des parois : je plonge les deux lames jusqu'au fond (*fig.* 42). La largeur des lames étant de 2 centimètres, et la hauteur du liquide de 2 centimètres, soit une section de 4 centimètres carrés, et leur distance de 4 centimètres, je retrouve les conditions des ohms-centimètre, et, comme je me suis servi d'eau acidulée à $\frac{1}{4}$ d'équivalent d'acide sulfurique par litre, $20^{\omega},12$, ainsi que dans les tableaux du **527**. La réciproque de $20^{\omega},12$ ou $\frac{1}{20,12}$ est pour la conductibilité 0,0497. (Mais ce chiffre peut varier avec la largeur des lames, leur distance, la hauteur du liquide, la nature, la concentration et la température de la dissolution.) Je prends un chiffre conventionnel = 1 pour calculer les suivants :

β. Pour β, je me sers d'un morceau de bois paraffiné et suspendu à 2 centimètres du fond (*fig.* 43). Les lames de platine sont elles-mêmes suspendues à 2 centimètres du fond et appliquées sur les parois du bois paraffiné pour supprimer α, et je verse 4 centimètres d'eau acidulée. J'ai fait 2 essais, l'un avec un voltage de $8^{v},5$, dont il faut décompter $1^{v},8$ pour l'eau acidulée ; l'autre avec $75^{v} - 1^{v},8$ également et le rhéostat de 14 ohms, dont nous nous sommes servis plus haut, sur le parcours. Tous les deux m'ont donné 0,6 de la conductibilité de α.

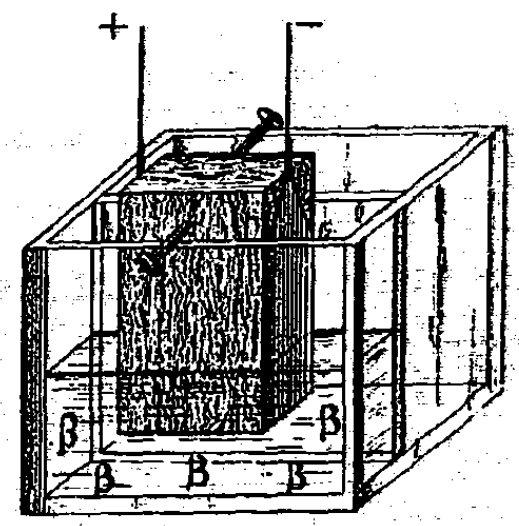


FIGURE 43.

J'ai recommencé, en enlevant le morceau de bois paraffiné, afin de réunir les deux conductibilités de α et de β, et j'ai eu sensiblement 1,6 de la conductibilité de α, ce qui justifie la méthode adoptée. Nous verrons plus loin le parti que nous en tirons.

γ. Je prends un vase absolument pareil au premier, mais ne contenant pas de cloison mastiquée, et je place au milieu le morceau de bois pa-

raffiné, sur lequel je fixe les deux lames de platine, de manière à n'avoir que la conductibilité du contour (*fig.* 44). Deux essais faits dans les mêmes conditions que plus haut m'ont donné tous deux une conductibilité égale à α.

J'ai recommencé, en enlevant le morceau de bois paraffiné, de manière à réunir les conductibilités de α et de γ. J'ai eu sensiblement deux fois la conductibilité de α.

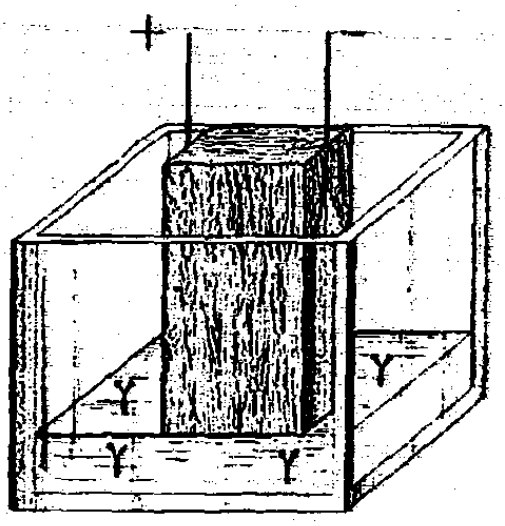


FIGURE 44.

δ. Ces deux contrôles ayant réussi, δ a été dosé par différence. Pour cela j'ai soulevé les lames de platine de 2 centimètres au-dessus du fond, et j'ai réglé à 4 centimètres de hauteur du liquide, en laissant passer le courant sans aucun obstacle, de manière à saisir les conductibilités de α, de β, de γ et de δ réunies, puis j'en ai décompté les trois premières qui étaient connues (*fig.* 45). La moyenne des quatre essais m'a donné 0,4 de celle de γ. Je compare à γ de préférence, car α et β changent peu selon le genre de vase ; mais, si le vase est choisi plus ou moins large, la largeur de δ suit celle de γ et lui est toujours comparable.

La conclusion à tirer de cette étude est que les deux mesures prises dans le liquide à hauteur du liquide m'ont donné comme conductibilité de $\alpha + \gamma : 1 + 1 = 2$, et que les deux mesures prises en dessous des lames m'ont donné pour β et $\delta : 0.6 + 0.4 = 1$. Si j'avais plongé les deux lames jusqu'au fond, j'aurais doublé la conductibilité $(\alpha + \gamma) \times 2 = 4$; en les laissant suspendues à moitié de la hauteur du liquide, je n'ai eu que 3, dont 2 pour le haut et 1 pour le bas.

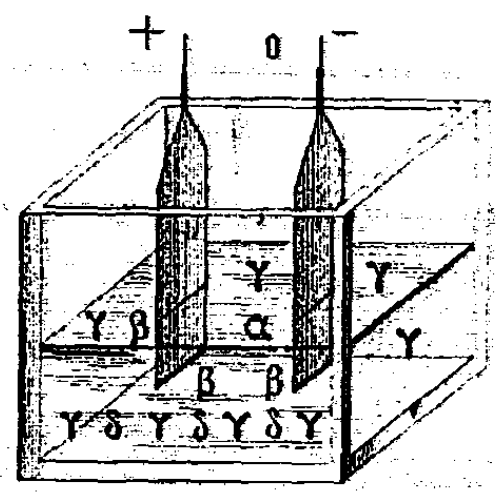


FIGURE 45.

Il faut donc, pour avoir une bonne conductibilité, les plonger jusqu'au fond. D'autre part, on peut parfaitement faire des analyses électrolytiques au moyen de deux lames dans un vase à électrolyse ; le courant qui passe par le bas n'est que moitié, et c'est ainsi que j'ai eu un sel de cobalt tout à fait décoloré à hauteur des lames, et dont toute la partie située au dessous était restée colorée. Les lames suspendues donnent donc de plus un mauvais travail.

533. Cas d'un vase cylindrique. — Je continue avec un cristallisoir

d'un diamètre intérieur de $10^{cm},3$. Je ne vérifie ni α ni β; α ne saurait varier, en adoptant la même distance des lames, et, si on la modifie, la résistance augmente proportionnellement à la distance, et elle diminue proportionnellement à la surface immergée. β ne peut varier en dessous des lames métalliques, puisque les conditions sont les mêmes; il est seulement un peu plus conducteur sur la partie postérieure de ces lames, mais cette différence est peu sensible, pour le résultat auquel nous voulons atteindre.

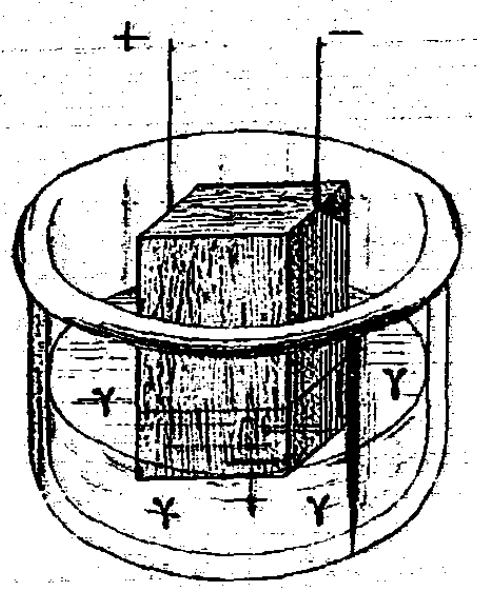


FIGURE 46.

Nous nous contenterons donc de mesurer γ. Pour cela, nous plaçons le morceau de bois paraffiné au milieu du cristallisoir, et y juxtaposons les deux lames de platine (*fig.* 46). Cette fois, en raison d'une plus grande masse de liquide conducteur autour des lames, γ a augmenté, et, dans les deux essais à $8^{v},5$ et à 75 volts, il m'a donné comme conductibilité comparée 1,5 fois celle de α. Nous enlevons le morceau de bois paraffiné pour doser les conductibilités de α et de γ réunies, et nous obtenons sensiblement 2,5.

Ici nous avons $\alpha = 1$, β ne s'éloigne pas beaucoup de 0,6 précédent, γ donne sensiblement 1,5, et δ a augmenté aussi de 1 fois $\frac{1}{2} = 0,6$.

On voit que les conclusions sont les mêmes : $\alpha + \gamma$, qui sont à hauteur des deux lames, nous donnent 2,5 comme conductibilité ; $\beta + \delta$, qui sont en dessous, 1,2 ; total 3,7, tandis que, si nous avions plongé les lames jusqu'au fond, nous aurions eu 5.

Tous les essais ayant été faits de la même façon que précédemment pour la résistance totale et le calcul de δ_r je crois inutile de les relater plus longuement.

534. Distance des électrodes. — Les deux lames de platine étant suspendues de 2 centimètres dans 4 centimètres de liquide dans le cristallisoir précédent, sous 75 volts et avec le rhéostat de 14 ohms sur le parcours, si les lames sont

A 4	centimètres de distance,	il passe		.....	$3^{a},7$
A 6	—	—	—	.....	$3^{a},45$
A 8	—	—	—	.....	$3^{a},25$
A 10	—	—	—	.....	$2^{a},95$

La même expérience, faite avec des fils de platine de 1 millimètre de diamètre, sous $8^{v},1$ sans rhéostat, m'avait donné :

A 4 centimètres de distance des fils	$0^a,3$
A 6 — — —	$0^a,47$
A 8 — — —	$0^a,43$
A 10 — — —	$0^a,35$

A mesure que les électrodes s'éloignent, le courant qui va directement de l'anode à la cathode et que nous désignons par z diminue, et, derrière les électrodes, la quantité de liquide diminue comme section, tandis que la longueur des tubes de force augmente, deux nouvelles causes d'affaiblissement du courant.

Il faut donc veiller à ce que les électrodes ne soient pas trop éloignées pour un bon rendement.

535. Différence des fils et des lames. — Je remplace mes lames de platine de 2 centimètres de largeur par des fils du même métal de 1 millimètre de diamètre, en me servant toujours du même cristallisoir, avec 2 centimètres de hauteur de liquide, et en les faisant plonger jusqu'au fond, les autres conditions de 75 volts, etc., restant les mêmes, j'obtiens $2^a,47$ au lieu de $3^a,2$. Je les plonge de 2 centimètres dans 4 centimètres de liquide, j'obtiens $2^a,7$ au lieu de $3^a,7$.

Dans la seconde série d'expériences, à $8^v,1$ sans rhéostat, là où un fil de platine donne $0^a,5$ à 4 centimètres de distance, les lames donnaient $1^a,2$, et, si dans l'expérience z de 532, que j'avais d'abord faite avec $8^v,5$ sans rhéostat, on remplace les deux lames de platine par les deux fils dont je viens de parler, on obtient $0^a,33$ au lieu de $0^a,4$. On croyait autrefois qu'on pouvait, dans ces mesures de précision, remplacer l'une des lames par une tige. On voit qu'il en résulterait une erreur encore très appréciable.

Somme toute, les lames doivent toujours être préférées, mais le fil ne fait pas tomber le courant autant que l'aurait fait supposer sa faible surface, qu'il faut estimer en millimètres carrés bien souvent. La raison en est qu'il reste encore au centre du liquide une masse conductrice considérable, dans laquelle on peut décrire une quantité nombreuse de tubes de force presque rectilignes, qui corrigent un peu les défauts provenant de la faible étendue des surfaces métalliques fournies par les fils. Mais, si on les plonge peu profondément dans un liquide mauvais conducteur, ou s'il se dégage beaucoup de gaz, le courant finit par tomber d'une façon très sensible.

536. Influence des gaz dégagés sur les électrodes. — Pour l'exactitude des essais qui ont servi à dresser les tableaux du 527, j'ai dû me préoccuper de l'influence que le dégagement des gaz sur les

électrodes peut avoir sur la résistance qu'un liquide oppose au courant. Pour cela, il suffisait de remplacer, dans la figure 40, l'anode en platine par une de cuivre, qui absorbe l'oxygène en même temps que l'acide sulfurique, et la moindre trace de sulfate de cuivre dans le liquide dépose du cuivre et fait cesser le dégagement de l'hydrogène. La force électromotrice de polarisation tombe alors complètement, et le courant augmente à la vérité, parce qu'il est produit sous un voltage plus élevé, mais la résistance intrinsèque opposée par le liquide, même altérée par le départ des gaz, est à peu près négligeable dans la pratique courante.

Toutefois, nous nous sommes servis de lames verticales, sur lesquelles les gaz montent et se dégagent assez rapidement. Autrefois on dosait les résistances des liquides, au moyen d'une lame horizontale placée au fond d'un tube. Dans ce cas, les gaz restent adhérents, opposent une résistance très notable au courant, et les appareils de mesure se livrent à des soubresauts qui enlèvent au dosage toute sécurité.

Ici l'erreur trouvée est d'un soixantième, et que d'ampèremètres ne donnent pas une telle précision !

Aux approches de l'ébullition, les gaz se chargent de vapeur, augmentent démesurément de volume, et là ils opposent une résistance des plus sérieuses.

537. Influence de la température. — Les liquides conduisent de plus en plus à mesure que leur température augmente. Une dissolution de sulfate de soude a été mise dans une capsule de porcelaine à fond plat, deux fils de platine de 1 millimètre de diamètre y amenaient le courant au moyen d'une force de 9 volts. Il est passé, à 0°, $0^{a},25$; à 25°, $0^{a},45$; à 50°, $0^{a},65$; à 75°, $0^{a},85$; à 100° (sans ébullition), $0^{a},95$.

J'ai recommencé avec 75 volts et le rhéostat de 14 ohms pour en faire le dosage par les moyens indiqués dans ce chapitre. Mais, par suite du haut voltage et de précautions moindres pour éviter l'ébullition, non seulement le courant a baissé notablement à 100°, mais dès 90°. La raison est celle que nous avons indiquée plus haut. Les gaz, qui se dégagent sur les électrodes, s'y saturent de vapeur d'eau, c'est-à-dire que la vapeur d'eau, qui peut avoir dans le gaz une pression de $12^{mm},7$ de mercure à 15°, monte peu à peu jusqu'à 100°, où elle atteint 760 millimètres de pression mercurielle, égale à celle de l'atmosphère, et se dégage alors spontanément. Supposons-la parvenue à une pression de 750 millimètres de mercure seulement, le gaz saturé d'humidité n'y figure plus que pour 10 millimètres de mercure, soit $\frac{1}{76}$, ce qui veut dire que son volume sera 76 fois augmenté. Or cette quantité colossale de

gaz et de vapeur ne peut se dégager sans entraver la conductibilité du liquide. Mais, quand la quantité de gaz dégagé est faible et quand la source de chaleur agit lentement, le gaz est moins abondant, le refroidissement causé par la vaporisation de l'eau se compense avec la chaleur amenée par un petit foyer, le courant plus faible ne développe pas de chaleur sensible par son passage, et la résistance des gaz et des vapeurs est moins accentuée. Nous verrons, par une étude sur le bain d'étain qui ne développe pas de gaz, que l'agitation produite par l'approche de l'ébullition produit un trouble cependant dans la conductibilité du bain.

Voici le résultat obtenu dans le nouvel essai de la dissolution de sulfate de soude au moyen d'un courant amené par 75 volts et le rhéostat de 14 ohms sur le parcours : à 0°, 1ᵃ,58 ; à 15°, 1ᵃ,95 ; à 30°, 2ᵃ,25 ; à 50°, 2ᵃ,52 ; à 75°, 2ᵃ,85 ; à 90°, 2ᵃ,75 ; à 100°, 1ᵃ,35.

En faisant les corrections habituelles, pour en doser la conductibilité, et en comptant 1 pour la résistance à 0°, nous avons :

A 15°, les 0,72 ; à 30°, les 0,56 ; à 50°, les 0,45 ; à 75°, les 0,34 ; à 90°, les 0,37, et à 100°, 1,24 fois la résistance à 0°. De plus, l'aiguille de l'ampèremètre devient folle.

Nous avons vu au 516, en prenant 1 pour la résistance de l'eau de pluie à 15°, qu'à 30° elle était les 0,608 ; à 50°, les 0,404 ; à 60°, les 0,309 ; à 75°, les 0,215, et à 90°, les 0,151.

La résistance du bain de nickel (527), à 75°, n'est plus que les 0,605 de sa résistance à 15°, et celle du bain d'étain (MÊME PARAGRAPHE) à 80° que les 0,526.

Il y a donc lieu de chauffer les liquides, si on veut les rendre plus conducteurs, mais jusqu'à un certain degré toutefois, qu'il ne faut point dépasser.

Voici maintenant les résultats obtenus avec le bain d'étain, qui ne développe aucun gaz :

Avec 92ᵍ,75 et le rhéostat de 14 ohms sur le parcours, le bain qui me donnait 2ᵃ,6 à 60° a fourni 2ᵃ,9 à 70° ; 3ᵃ,1 à 80° ; 1ᵃ,8 à 90°, et 1ᵃ,3 à 100°. Le courant tombait donc au-dessus de 80°.

J'ai essayé alors l'effet de deux accumulateurs seulement. J'ai eu, à 55°, 0ᵃ,2 ; à 75°, 0ᵃ,3 ; à 80°, 0ᵃ,3 ; à 85°, 0ᵃ,2 ; à 90°, 0ᵃ,2. Ici encore le courant baisse au-dessus de 80°.

J'ai alors interposé un rhéostat de 8 ohms sur le parcours. Il est passé, à 60°, 0ᵃ,06 ; à 75°, 0ᵃ,075 ; à 80°, 0ᵃ,09 ; à 90°, 0ᵃ,1.

Donc le courant, aux approches de l'ébullition, trouble la conductibilité du liquide, et généralement on n'a pas intérêt à dépasser 75° à 80°.

Il nous reste à examiner l'influence de la grandeur et de la forme des vases.

538. Relation des petits vases électrolytiques et des grands; avantages des vases étroits, inconvénients des vases longs et larges. — Cas d'un vase rectangulaire. — Nous avons employé au 532 un vase rectangulaire ayant $7^{cm},8$ de longueur, $5^{cm},1$ de largeur et $6^{cm},7$ de hauteur, mesurée à l'intérieur du vase. Nous allons le comparer à un vase d'accumulateurs Tudor ayant $35^{cm},5$ de longueur et 16 centimètres de largeur, dans les mêmes conditions. Nous profiterons des constatations déjà faites et plongerons les électrodes jusqu'au fond. Ici nous employons deux charbons de cornues ayant 10 centimètres de largeur, 2 centimètres d'épaisseur et 50 centimètres de hauteur.

Dans l'expérience de α et γ réunis, c'est-à-dire 2 centimètres de hauteur de liquide, les lames de platine plongeant jusqu'au fond, avec 75 volts et le rhéostat de 14 ohms sur le parcours, nous avons obtenu $2^{a},95$.

Ici nos deux charbons, au lieu de 4 centimètres, sont à une distance de 20 centimètres, soit cinq fois plus, et ils ont une largeur de 10 centimètres au lieu de 2 centimètres, soit cinq fois plus. Les deux se compensent, et, en réglant l'eau à 2 centimètres de hauteur, nous avons $2^{a},47$. Nous avons opéré sur une quantité de liquide de 1.136 centimètres cubes, au lieu de $39^{cm^3},78$, et nous avons moins. Pourquoi? c'est que les charbons représentent une surface immergée de 20 centimètres carrés, et que leur distance est de 20 centimètres. x est exactement le même que précédemment $= 20^{\omega},12$, mais les tubes de force qui se trouvent dans le grand vase, dont la largeur est environ moitié de la longueur, tandis que dans le petit elle est à peu près les deux tiers, sont moins conséquents.

J'ai opéré ici, dans le grand vase, avec $76^{v},8$, dont 75 volts utiles sur l'eau acidulée qui annule $1^{v},8$.

$$\frac{75^{v}}{2^{a},47} = 30^{\omega},36.$$

Si j'en décompte $14^{\omega},33$, résistance de la ligne (rhéostat, conducteurs mesurés à part), il reste $16^{\omega},03$, au lieu de $20^{\omega},12$. Voilà ce que les tubes de force m'ont donné. Dans le petit, j'avais opéré avec $75^{v} - 1^{v},8 = 73^{v},2$, et la résistance trouvée de la ligne avait été de $14^{\omega},02$.

$$\frac{73^{v},2}{2^{a},95} = 24^{\omega},81.$$

Si j'en retranche $14^{\omega},02$, il reste $10^{\omega},79$, résistance du petit vase à électrolyse, contre $16^{\omega},03$ pour le grand. Il est vrai que je puis faire monter le liquide à 40 centimètres au lieu de 2 centimètres, j'aurai vingt fois plus de conductibilité ou moins de résistance $= 0^{\omega},80$, mais je ne gagne que sur la hauteur.

Si donc je prends un vase qui ait le double de longueur, de largeur et de hauteur, j'aurai huit fois plus de liquide, et, si tout y est dans les mêmes proportions, je ne gagnerai que sur la hauteur, soit le double de courant seulement.

De là on peut conclure déjà que, si l'on commande une pile qui ait le double de dimension en tous sens, elle exigera huit fois plus d'eau acidulée et de dépolarisant, et ne donnera que le double d'ampères. Mais, si on désire lui faire produire plus d'ampères, il faut lui laisser sa largeur et la faire construire en hauteur, puisqu'il n'y a que la hauteur qui profite.

Cas d'un vase cylindrique. — Nous avons employé au 533 un vase cylindrique, ayant $10^{cm},3$ de diamètre intérieur. Nous en prenons un maintenant, ayant $5^{cm},2$, c'est-à-dire environ moitié. A égalité de hauteur, il contiendra approximativement le quart de liquide.

Au 535, avec 2 centimètres de liquide et deux fils de platine placés à 4 centimètres et plongeant jusqu'au fond, j'ai obtenu $2^{a},47$, ce qui représente $15^{a},61$ de résistance. En opérant de même dans le nouveau vase, j'obtiens $1^{a},97$, soit $23^{a},14$; la résistance n'est qu'une fois et demie, avec le quart de liquide. Si, au lieu de 4 centimètres d'écartement, j'en mets 2 centimètres pour rendre tout comparable, j'obtiens $2^{a},37$, c'est-à-dire presque autant que dans le premier. L'avantage reste donc aux petits vases.

Si maintenant je verse le contenu du cristallisoir réglé à 2 centimètres de hauteur dans le second, j'ai $7^{cm},8$ de hauteur, les fils placés à 4 centimètres de distance comme dans le premier cas me donnent $3^{a},7$, et la résistance n'est plus que de $5^{a},76$. Ainsi la même quantité de liquide, versée dans un vase de moitié diamètre, n'offre environ que le tiers de résistance.

Tirons-en une conclusion nouvelle. A moins de disposer d'appareils excessivement précis, on constate que, lorsque, dans un vase cylindrique, où sont des fils plongeant jusqu'au fond, on verse de l'eau dans une dissolution, le courant reste sensiblement le même. Conséquence, il en serait de même si l'on concentrait le liquide par évaporation, et si on le ramenait ainsi au point de départ de cette expérience intéressante.

Ramenons donc, par l'évaporation de l'eau, le liquide qui contenait un quart d'équivalent du litre à en contenir un équivalent du litre (Voir les tableaux du 527); il conduira environ quatre fois plus et occupera quatre fois moins de hauteur, c'est-à-dire que sa conductibilité totale n'aura pas sensiblement changé, mais sa nouvelle hauteur sera approximativement de 2 centimètres.

Si donc, au lieu de prendre plus ou moins d'une dissolution contenant tant du litre, j'ai à faire l'électrolyse d'une quantité de sel déter-

minée, j'ai intérêt à prendre un vase plus étroit et à opérer ou avec une hauteur de liquide plus grande ou à le dissoudre dans une moindre quantité d'eau.

Voilà deux vases cylindriques, dont le premier a un diamètre à peu près le double de l'autre, avec le même écartement des fils, le premier m'a donné 2ᵃ,17 ; le second ayant reçu son liquide en entier, 3ᵃ,7, soit que le liquide monte à quatre fois plus de hauteur, soit à la même en y mêlant moins d'eau. Ou, si l'on préfère, le premier avait une résistance de 15ᵒ,61 et le second de 5ᵒ,76. Mais ce n'est pas l'habitude dans les petits vases de mettre les électrodes aussi loin : rapprochons-les à 2 centimètres, et nous aurons 4ᵒ,23.

Or, c'est la même quantité de sel ou d'acide, me donnant dans un vase, à diamètre double environ, 15ᵒ,61, et dans un vase où le diamètre est de moitié 4ᵒ,23, soit sensiblement quatre fois moins de résistance, quatre fois plus de courant.

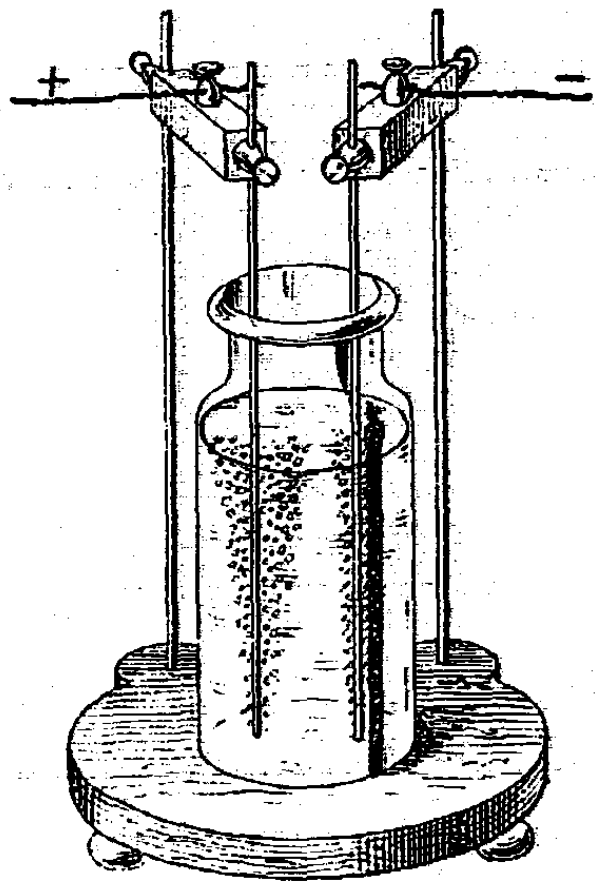


FIGURE 47.

Y a-t-il une démonstration plus éclatante en faveur des petits vases sur les grands ?

Prenons maintenant un flacon, dont je me suis servi souvent pour mes expériences. Il contient 1 litre, est à large goulot, a cet avantage qu'on peut y verser les liquides jusqu'à 16 centimètres de hauteur, auquel cas il mesure exactement 1 litre, ce qui lui assigne un diamètre intérieur de 8ᶜᵐ,92 (*fig.* 47).

Je l'ai mesuré sept à huit fois pour sa résistance au courant, avec un fil de platine de 1 millimètre de diamètre en anode et un fil de cuivre semblable en cathode, placés tous deux à 4 centimètres de distance. Il me donne environ un huitième, exactement les 0,126 (moyenne des sept à huit essais signalés) des chiffres portés aux ohms-centimètre, soit dans le cas présent :

$$20^{\omega},12 \times 0,126 = 2^{\omega},53.$$

Il est précieux pour les sels peu solubles, dont on veut électrolyser 1 litre de dissolution, puisque la hauteur ne change pas sensiblement la conductibilité, et on voit que sa résistance est très faible par rapport au cristallisoir de tantôt.

539. Application de ces données intéressantes au perfectionnement de quelques appareils de physique. — VOLTAMÈTRE. — En voici un de bonnes dimensions. Il peut contenir aisément 300 centimètres cubes, a deux tubes gradués de 25 centimètres cubes. Je le charge avec mon eau acidulée, et j'y fais passer un courant avec $95^v,8$, dont 94 volts utiles. Il passe en une minute $2^a,76$, et j'obtiens 22 centimètres cubes; la température dans le voltamètre est montée à 29°. Sa résistance est de 34 ohms, car j'ai supprimé le rhéostat. Supposons que je l'actionne avec quatre piles au bichromate = $8^v,8$ et $2^o,6$ de résistance intérieure, dans les meilleures conditions, en été, j'aurai :

$$\frac{8^v,8 - 1^v,8}{34^o + 2^o,6} = 0^v,2;$$

mais, dans ces grandes résistances, on obtient toujours moins. Ce serait bien joli d'avoir seulement $6^a,15$ ou 1 centimètre cube d'hydrogène par minute.

Singulière dénomination, pour un appareil chargé de mesurer les courants voltaïques, en les annulant! On les charge souvent d'une eau moins acidulée que la nôtre, elle ne peut conduire que par les faibles interstices qui existent entre les tubes de verre et le mastic isolant du fond; le fil de platine, qui n'a souvent que $0^{mm},1$, résiste alors de 1 ohm pour 7 centimètres de longueur. C'est ce qui m'a donné l'idée de construire le mien (Voir 31 et 515).

En employant de l'eau acidulée, de 1,10 de densité, avec l'acide sulfurique pur, pour éviter les dépôts de plomb, des fils de platine de 1 millimètre de diamètre et des éprouvettes suspendues et graduées pour laisser passer le courant, j'ai pu vérifier un ampèremètre de la maison Bréguet, divisé en vingtièmes d'ampère, de 0 à 7 ampères. On a vu plus haut les corrections : il est retombé rigoureusement.

TUBE EN U. — J'en prends un dans mon laboratoire : il a $1^{cm},7$ de diamètre intérieur, $16^{cm},5$ de longueur totale. Je l'emplis de mon eau acidulée à 2 centimètres des bords, le place sur un pied et y plonge de 2 centimètres mes fils de platine. Sous le même voltage, il passe $0^a,42$. J'ai supprimé le rhéostat de 14 ohms.

$$\frac{94^v}{0^a,42} = 224 \text{ ohms.}$$

Cinq accumulateurs, qui n'ont plus que 7 volts, devraient y déterminer un courant de :

$$\frac{7^v - 1^v,8}{224^o} = 0^a,023,$$

mais ces grandes résistances les influencent toujours au delà de leur valeur : il ne passe que $0^{a},006$. L'électricité des meilleures piles et des accumulateurs est comme les gros banquiers : elle ne prête qu'aux riches et à ceux qui travaillent.

De là m'est venue l'idée du tube en **V**. Le tube en **U** offre l'inconvénient d'une colonne liquide longue et étroite, qui, par la partie circulaire de la base, ne permet aux fils de platine de pénétrer que dans le haut, et, si on les pliait pour les enfoncer quand même, les gaz et les liquides, transportés par le courant, ne se sépareraient plus, en se rendant dans leur branche respective. Dans le tube en **V**, les électrodes plongent jusqu'au fond, détruisent la résistance causée par une longue colonne liquide, les gaz montent chacun du côté qui leur convient, et, s'il y a une séparation à opérer dans les liquides, quelques centimètres cubes de sable suffisent.

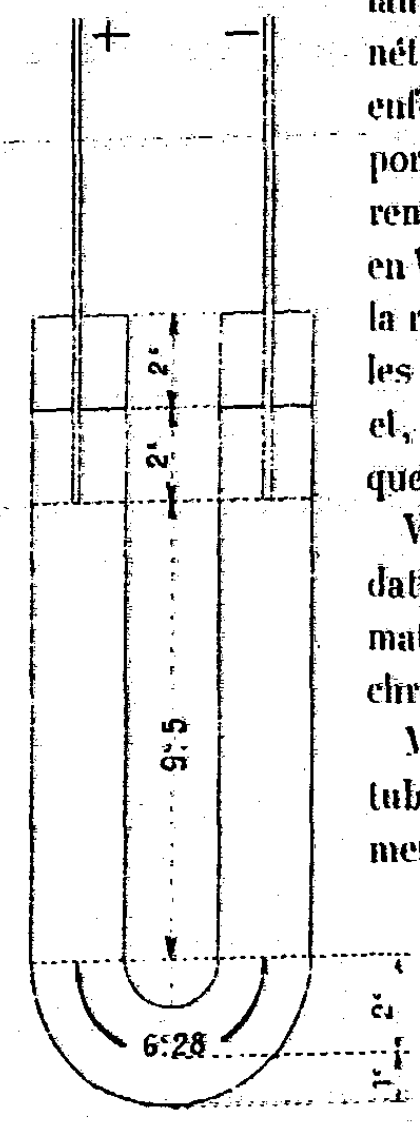


FIGURE 48.

Voir le parti que j'en ai tiré (**388**, *fig.* 30) pour l'oxydation du manganate de potasse, et (**407**) pour la formation du bichromate de potasse au moyen du chromate.

Mais il est bon de les commander formés d'un tube un peu plus large que les tubes en **U** du commerce, pour abréger le temps des opérations.

Il est facile de se rendre compte de la résistance exceptionnelle du tube étudié (*fig.* 48). Il a $16^{cm},5$ de longueur, $13^{cm},5$ jusqu'à la naissance de sa partie circulaire. Il y a 2 centimètres de vide dans le haut, et les fils plongent de 2 centimètres dans le liquide, soit 4 centimètres à décompter. Il reste $9^{cm},5$ jusqu'à la partie circulaire, et, comme les $9^{cm},5$ se retrouvent des deux côtés :

$$9^{cm},5 \times 2 = 19 \text{ centimètres.}$$

La partie circulaire, de milieu à milieu du tube, a un diamètre de 4 centimètres et un rayon de 2 centimètres, soit une demi-circonférence de

$$3,14 \times 2^{cm} = 6^{cm},28,$$

qui, ajoutés aux 19 centimètres de partie rectiligne, forment $25^{cm},28$ de longueur de la colonne liquide. Nous aurons donc les ohms-centimètre $20^{\omega},12$, multipliés par la longueur :

$$20^{\omega},12 \times 25^{cm},28 = 508,63,$$

et divisés par la section, qui forme :

$$0^{cm},85^2 \times 3,14 = 2^{cm2},27.$$

Le calcul donne 224 ohms, exactement ce que nous avions trouvé par l'expérience directe.

Dans le tube en V, au contraire, on peut rapprocher les fils jusqu'à 2 ou 3 centimètres l'un de l'autre, soit dans le premier cas :

$$20^{\omega},12 \times 2 = 40^{\omega},24.$$

et, pour une section de 5 centimètres carrés,

$$\frac{40^{\omega},24}{5} = 8^{\omega},05,$$

ou les 0,036 de la résistance précédente. Dans le second cas, $12^{\omega},76$ ou les 0,053.

On obtient ainsi un avantage considérable au point de vue de la conductibilité.

CONCLUSION DES CONSTATATIONS FAITES DANS LE CHAPITRE DE L'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL

540. Importance de ces constatations et des travaux exécutés. — Nous avons commencé en montrant qu'il y avait une analogie complète de l'hydrogène avec les autres métaux en électrolyse. Il se rend au pôle négatif et s'y dégage à son rang; il s'y comporte comme eux; similitude de l'adhérence des bulles d'hydrogène avec le nickelage et le cuivrage au trempé; ses actions secondaires sont les mêmes sur l'acide azotique concentré, sur l'acide sulfurique concentré et chaud, où il dégage dans le premier du bioxyde d'azote (oxyde azotique), et dans le second de l'acide sulfureux, mêlé d'acide sulfhydrique, analogue au sulfure de cuivre qui se produit dans les mêmes circonstances.

Nous avons montré que son affinité pour les acides exige, dans la décomposition de l'eau acidulée, un voltage supérieur à celui de la décomposition de l'eau. Nous l'avons prouvé péremptoirement, et l'avons mesuré par cinq méthodes et, pour l'eau acidulée avec l'acide sulfurique, l'avons fixé définitivement à $1^{v},8$.

Une expérience faite avec la pile à gaz, ou voltamètre à courant réversible, nous a montré l'inconvénient du plomb contenu dans l'acide du commerce, comme pouvant altérer les mesures de courant, puis nous avons donné quelques indications sur la conductibilité de l'acide sulfurique à ses divers degrés de dissolution.

L'hydrogène, pour la vérification des ampèremètres, est supérieur aux dépôts de cuivre ou d'argent, car il s'accommode de toutes les densités de courant, n'exige ni dessiccation ni pesée, et donne des chiffres toujours rigoureusement exacts en très peu de temps. L'oxygène, par sa solubilité, est impropre à ces constatations. J'en ai tiré un excellent parti pour vérifier toutes les graduations de mes ampèremètres : j'ai été amené à construire un voltamètre parfait et à me procurer des ampèremètres et voltmètres impeccables.

Je produis trois barèmes pour les corrections instantanées de la dilatation, de la vapeur d'eau et de la hauteur du liquide dans les éprouvettes. Je fournis ensuite les chiffres de la résistivité de l'eau distillée, de l'eau de gouttière aux diverses températures, et je montre que sa résistance est telle qu'elle n'agit pratiquement pas dans les dissolutions, si ce n'est par action secondaire, quand les corps isolés dans le liquide la décomposent. Sa faculté dissolvante vis-à-vis des acides, des bases alcalines et des sels lui donne une qualité des plus précieuses pour l'électrolyse.

Nous avons reconnu qu'elle n'avait pas les caractères d'un oxyde métallique parfait en chimie ordinaire, mais ceci ne change rien aux services qu'elle peut nous rendre en électrochimie.

Ensuite, nous attachant aux dissolutions opérées par elle, nous avons fourni les indications pour connaître leur résistivité selon la nature de la solution, comparée à divers états de concentration, donné un moyen rapide de connaître leur force électromotrice de polarisation, produit l'ensemble des moyens qui nous avaient servi pour mesurer leur résistance en ohms-centimètre.

On a vu déjà au 265 un premier tableau relatif aux divers sels de potassium et de sodium dressé par ce moyen.

Ici, nous en publions cinq, contenant la résistivité de presque tous les chlorures des métaux étudiés par nous, comparée à celle de quelques sulfates et azotates, en sel simple ou double, et de celle des bains usuels.

Enfin nous avons terminé par une étude considérablement simplifiée sur la résistance comparée des différents vases d'électrolyse, rectangulaires ou cylindriques, reconnu la supériorité des vases étroits pour la conductibilité, examiné l'influence de l'écartement des électrodes, de l'emploi des fils ou des lames, la perturbation causée par le dégagement des gaz et des vapeurs, l'avantage du chauffage des bains sans le pousser trop loin.

Comme conclusion de ces travaux sur les avantages et les inconvénients des appareils, selon leur forme et leur grandeur, au point de vue de la conductibilité, nous en avons profité pour perfectionner des appareils en usage dans les cours de physique, qui étaient très résistants, et nous en avons fourni, à leur place, de très conducteurs, appelés à rendre des services beaucoup plus grands.

QUATRIÈME CATÉGORIE

MÉTAUX QUI SE DÉPOSENT A L'ÉTAT MÉTALLIQUE MÊME DANS LES BAINS ACIDES

ÉTAIN, PLOMB, CUIVRE, BISMUTH, PLATINE, MERCURE, OR, ARGENT

ET MÉTAUX DE LA FAMILLE DU PLATINE

GÉNÉRALITÉS SUR CES MÉTAUX

541. Caractères de cette nouvelle et dernière étude. — Ces métaux sont ceux dont l'affinité est inférieure à celle de l'hydrogène. De là trois conséquences immédiates :

1° Le dépôt de ces métaux en liqueur acide, et la possibilité de composer des bains plus conducteurs, en dissolvant leurs sels dans les acides. Exemple : le bain de sulfate acide de cuivre pour la galvanoplastie de ce métal.

2° Une grande facilité de les séparer des métaux de la catégorie qui précède. Ainsi, pour séparer le cuivre et le zinc dans les analyses, il suffit d'opérer en liqueur acide. On aura tout le cuivre qui se déposera, et pas le zinc.

3° L'impossibilité de constituer les sels au moyen d'une anode de ces métaux dans un acide. A la vérité, une lame d'étain ou de plomb, mise au pôle positif de l'acide sulfurique étendu pour le premier, azotique étendu pour le second, donnerait un sel d'étain ou de plomb ; mais, à peine l'acide contiendrait-il une partie infime de ces sels, l'étain ou le plomb se déposeraient avant le départ d'hydrogène, et la quantité infinitésimale de sel produit aux dépens de l'acide cesserait d'augmenter. Une lame d'or ou d'argent, dans une dissolution de cyanure de potassium, n'opérerait pas mieux, et de plus chargerait le bain de potasse, et, pour l'or incomplètement attaqué, de cyanate de potasse, par l'action de cyanogène sur la potasse, qui donne du cyanure et du cyanate.

Il est donc de toute nécessité, pour préparer ces sels par électrolyse, d'en fabriquer d'abord l'oxyde, au moyen d'une lame de métal mise comme anode dans un sel alcalin, puis de redissoudre l'oxyde dans l'acide obtenu d'autre part. Mais telle est la perfection de ces travaux que j'indiquerai le sel alcalin qui opère le mieux pour chaque métal : ainsi, le sulfate de potasse pour l'étain, l'azotate d'ammoniaque pour le bismuth, le chlorate de soude pour l'argent, par déduction de leurs propriétés déjà connues et par essai comparatif de tous.

L'étude complète des actions secondaires nous permettra d'avoir à volonté les protoxydes ou les bioxydes pour l'étain, le cuivre ou le mercure, et jusqu'à l'acide métastannique lui-même et l'acide aurique également.

Cette catégorie comprend celle qui, en chimie ordinaire, est précipitable par l'acide sulfhydrique en liqueur acide. Il n'y a d'exception que pour le cadmium, que nous avons dû, pour des raisons électrochimiques, ranger dans la troisième catégorie, bien qu'il soit à la limite des deux. Toutefois, quand on pense à la difficulté de redissoudre le sulfure de nickel une fois formé, à la précipitation du sulfure de zinc en liqueur acidifiée par l'acide acétique, et à la possibilité de redissoudre à chaud les sulfures d'étain, d'antimoine[1] ou de bismuth dans l'acide chlorhydrique, cette délimitation n'était pas parfaite et exigeait quelques tours de main pour réussir la séparation des métaux par ce procédé.

Les actions secondaires seront un peu modifiées. C'est l'étain formant avec l'acide azotique de l'acide métastannique, le cuivre et l'argent s'y redissolvant en dégageant de l'oxyde azotique, ainsi que le plomb qui y forme non seulement de l'oxyde azotique, mais aussi de l'azotite jaune ; dans certains cas la formation d'ammoniaque, et le chlore redissolvant lentement le métal déposé, au point qu'on peut redissoudre par le courant un dépôt de bismuth, par exemple dans l'acide chlorhydrique étendu, en employant comme cathode un fil de platine d'un demi-millimètre de diamètre : le métal se dépose en poudre, et le chlore, légèrement soluble dans l'eau et qui s'échappe de l'anode, redissout cette poudre et reforme le chlorure de bismuth.

De là, un moyen nouveau de nettoyage de la cathode : les métaux, déposés chacun à leur rang par des centièmes et des millièmes d'ampère sur une lame de platine de $0^{dm^2},1$, sont redissous en quelques minutes, en transportant la lame à l'anode, et en supprimant les résistances.

La partie intéressante de cette étude, ce sont les revêtements métalliques, comme la dorure, l'argenture, le platinage, le cuivrage. La galvanoplastie du cuivre y sera traitée à fond, et, au Ch. du Plomb, une

1. L'antimoine, autrefois rangé parmi les métaux, l'est aujourd'hui parmi les métalloïdes, quoiqu'il participe des deux par ses propriétés diverses.

étude complète sera faite de tous les accumulateurs passés, présents et à venir. A recommander, le procédé de purification électrolytique du mercure. Les procédés de gravure, indiqués au CH. DE FER, sauf le choix d'un sel convenable (sulfate ou azotate pour le cuivre), y sont également applicables (Voir 436).

J'insiste aussi sur les procédés électrométallurgiques pour le cuivre, le mercure et l'or, donnant pour le mercure à volonté le métal ou l'oxyde mercurique, soluble dans les acides, extrait directement de son minerai.

Ici encore, nous constatons la supériorité des chlorures, pour une bonne séparation des métaux ; mais, pour la dorure et l'argenture, ce sont les cyanures, sels binaires comme eux, qui l'emporteront sur les sels oxygénés. Toutefois l'action de l'eau sur les sels qu'elle décompose donnera aux pyrophosphates, comme pour l'étain, la première place.

J'ai signalé les points intéressants, et, comme Enée dans son récit, parcouru les sommets. Mais les détails seront aussi complets que dans les chapitres précédents. Tout est possible ; tout n'est pas avantageux cependant. Je recommande mon procédé pour dissoudre instantanément l'or dans les sables ou les quartz aurifères, et mon traitement du minerai de platine.

Comme complément au CH. DE L'HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL, nous constaterons, dans cette dernière étude, les propriétés métalloïdiques des métaux de cette catégorie :

L'étain, attaqué par l'acide azotique, formant un acide, et dont les sels, comme le chlorure d'arsenic, se décomposent dans l'eau ; son bichlorure anhydre (tétrachlorure aujourd'hui) indécomposable par le courant.

Le bismuth, par la facilité qu'ont ses composés de bismuther le platine à chaud, et l'impossibilité de le séparer des autres métaux autrement que par des courants très réduits. Ses sels sont aussi précipitables par l'eau.

Le mercure, dont les sels sont décomposables par l'eau, et dont le bichlorure ne conduit pas et ne se décompose que par l'action de l'hydrogène dans l'eau, mais indécomposable dans l'éther anhydre, qui nous donnera ainsi un moyen de le séparer de l'or, moyen qui n'avait pas encore été obtenu.

L'or, qui ne fait pas de sels, mais seulement des chlorures, bromures, etc., comme les métalloïdes, et des acides comme eux.

Le platine, inattaquable par les acides, attaquable par les alcalis et les métalloïdes, et plus porté à faire des acides ou des corps binaires que des sels proprement dits.

Mais tous se déposent à la cathode et s'y séparent pour des courants convenablement réduits. C'est, parce que l'antimoine y formait des antimoniures inévitables avec les autres métaux, que nous l'avons rangé parmi les métalloïdes, pour des raisons électrolytiques.

ÉTAIN :

$$\frac{Sn}{2} = 59.$$

En équivalent stanneux, 1 ampère-heure = 2gr,20542.

542. Les deux équivalents électrochimiques prétendus de l'étain. — Bien que toutes les tables d'équivalents électrochimiques fournissent un équivalent stanneux et un équivalent stannique, dont le second n'est que de moitié, le chlorure stannique anhydre ne conduit pas et ne se décompose pas. En cela, il se comporte comme les métalloïdes, et comme le perchlorure d'antimoine anhydre. Mêlé d'eau et d'acide, pour en empêcher la décomposition par l'eau, il donne, à la vérité, un dépôt d'étain, mais accompagné de dégagement d'hydrogène, ce qui indique une réduction incomplète de l'étain. Il semble donc s'être formé un chlorhydrate de bioxyde d'étain, dont l'acide chlorhydrique conduit, se décompose, et dont l'hydrogène s'échappe en partie et réduit en partie l'étain. Ce résultat, observé dans les sels stanniques, se reproduit également dans les stannates alcalins. Si donc j'avais donné, en tête de ce chapitre, un équivalent stannique, on eût pu croire qu'il équivalait, la pluralité des équivalents électrochimiques eût été confirmée une fois de plus, tandis qu'il n'y a pas d'équivalent stannique, mais une action secondaire variable exercée par l'hydrogène sur l'étain.

543. Sa place dans la nomenclature. — 1° L'ÉTAIN EST-IL UN MÉTAL ? — Le fait cité plus haut, à propos du chlorure stannique anhydre, nous ramène aux questions posées par rapport à l'antimoine (**187**). Pour cela, j'ai repris l'expérience de Faraday (*fig.* **19**, voir **187**).

Ce savant mit sur le même parcours un voltamètre dégageant de l'hydrogène, et un tube fermé dans lequel il décomposa du protochlorure d'étain en fusion ignée. Les deux équivalents d'hydrogène et d'étain déplacés furent les mêmes. Ayant soudé un fil de platine à l'extrémité d'un tube de verre fermé par le bas, au moyen du chalumeau, il y mit du chlorure stanneux maintenu en fusion par une lampe à alcool ; le haut portait un bouchon, par lequel passait une tige de charbon. Le courant déposa un globule d'étain sur le platine, et il trouva, dans le tube, du bichlorure.

Je me procurai du protochlorure complètement anhydre. Pour cela, je calcinai au rouge le protochlorure ordinaire, préférant avoir quelques traces d'acide stannique, produit par le départ d'une quantité restreinte

d'acide chlorhydrique et la suroxydation à l'air de l'oxyde stanneux isolé, que de conserver des traces d'humidité, qui avaient rendu mon chlorure antimonieux décomposable par le courant. Je le coulai et le porphyrisai.

L'eau avait été entièrement chassée au rouge. Il n'y eut dans le tube aucune trace de vapeur, aucune gouttelette déposée. Bientôt, sous l'influence du courant, du chlorure stannique se forma, et ne cessa de distiller de la partie chaude à la partie froide du tube. Je brisai celui-ci après le refroidissement : il s'était déposé un bouton d'étain, qui avait augmenté le poids du platine de $0^{gr},685$, pour un courant de $0^{a},75$ pendant vingt-cinq minutes. Le chiffre théorique est $0^{gr},689$; je retombais à $\frac{4}{685}$ près, et, avec les chiffres de *M. Corna*, de $0^{gr},687$, et je retombais à $\frac{2}{685}$ près.

Ainsi, l'étain s'était déposé théoriquement, sans qu'une action secondaire intervînt. On a vu que le chlorure antimonieux ne conduisait, quant à lui, qu'autant qu'il contenait de l'eau, et que l'hydrogène de l'eau le décomposait. Il n'en est pas de même de l'étain, et il est par lui-même électropositif comme les métaux.

De plus, il se dépose à son rang, et non, comme le silicium, l'arsenic et le soufre, arbitrairement et selon son affinité pour les métaux déposés eux-mêmes simultanément dans le bain.

2° Son rang de dépôt métallique. — Le zinc le précipite rapidement, soit à l'état d'aigrettes brillantes, de cristallisation en forme de feuilles de fougère, soit d'une mousse présentant des faces grises et brillantes. On peut l'agglomérer, en le pressant dans les doigts, comme une pelote d'élastique.

Dans les bains, l'étain se dépose toujours avant lui.

Au temps où l'antimoine était classé parmi les métaux, j'avais déjà essayé de le séparer de l'étain (187), et j'avais eu un dépôt gris, dans lequel j'avais reconnu la présence de l'antimoine et celle de l'étain, mais l'étain dominait dans la solution.

Or *M. Riban* et, après lui, *MM. Hollard* et *Bertiaux* établissent que, dans les sulfures alcalins, l'antimoine se dépose toujours en premier, sauf le cas, disent les derniers, où il y a une quantité trop considérable d'étain, et de plus que l'arsenic gêne et fausse l'analyse.

D'autre part, il est notoire que l'étain déplace l'antimoine en dissolution chlorhydrique ; c'est un procédé de dosage qui vient même de Gay-Lussac. Je l'ai essayé et réussi, mais j'ai opéré à froid, pour éviter la vaporisation d'une partie des produits, par une macération d'un jour. La présence de l'arsenic, formant un acide qui fait un produit insoluble avec l'oxyde d'antimoine, gêne encore et fausse les résultats.

Sans entrer dans la discussion du dosage de l'étain, qui aura lieu plus loin, même en considérant l'antimoine comme un métal, l'étain serait donc bien là à sa place. Mais le plus intéressant est pour les métaux qui suivent.

Or le métal qui suit, dans l'ordre électrolytique, est le plomb (Voir tableaux du 22). On a discuté si le plomb réduisait les sels d'étain ou l'étain les sels de plomb. L'action est imperceptible, mais, par électrolyse, le plomb se dépose avant; pour le cuivre, ce n'est pas douteux.

Donc l'étain est bien là à sa place.

544. Force contre-électromotrice de polarisation des sels d'étain. — En thermochimie, les calories de combinaison du chlore et de l'étain sont, pour le chlorure stanneux dissous, 81c,3, mais l'étain est bivalent, donc la moitié ou 40c,65, qui, divisées par 23.04, donnent 1v,76, et, pour le chlorure stannique dissous, 158c,3, dont le quart, 39c,575, correspond par la même opération à 1v,71. Comme il y a 4 équivalents électrochimiques de chlore, anciennement $SnCl^2$, aujourd'hui, où Sn a été doublé, $\frac{SnCl^4}{4}$, en électrochimie, il faut un dégagement de l'hydrogène, dont une partie réduit l'étain, pour s'emparer de 1/2 de chlore; mais, pour avoir 4 d'hydrogène, il faut 4 équivalents d'électricité; donc chaque équivalent d'électricité, en supposant une réduction complète de l'étain par l'hydrogène, ne réduirait que 29.5 d'étain avec une perte de calories de 39c,575, soit 1v,71. On n'aura pas 29,5 d'étain, puisqu'une partie de l'hydrogène se dégage sans avoir réduit d'étain, mais ce qui se réduira de sel stannique exigera quand même 1v,71.

Quant au chlorure stanneux anhydre, ses calories sont 80c,9, dont la moitié, 40c,45, correspond à 1v,75.

Donc, pour le chlorure stanneux dissous, 1v,76; pour le chlorure stannique dissous, 1v,71, et pour le chlorure stanneux anhydre, 1v,75. Le chlorure stannique anhydre ne conduit pas et ne se décompose pas.

545. Résistance des sels d'étain. — Je pèse à la balance de précision 4gr,435 de protochlorure d'étain fondu, et je le dissous dans une petite quantité d'eau distillée, pour en éviter la décomposition par l'eau, puis je le dose au moyen d'une lame de zinc pur. La lame perd exactement 1gr,410, qui, divisé par 32.7, équivalent électrochimique du zinc, m'indique 0.0431 équivalent. Si nous comptons 94.5 pour l'équivalent électrochimique du chlorure d'étain anhydre, les 0.0431 de cet équivalent font 4gr,073. La différence est 0gr,362, c'est-à-dire qu'il a gardé cette quantité d'eau pendant la fusion ou l'a reprise à l'humidité.

Il est plus simple d'en chercher l'équivalent, tel qu'il est.

$$\frac{x}{4,435} = \frac{32,7}{1,410}. \text{ D'où } x = \frac{4,435 \times 32,7}{1,410} = 102,85.$$

Pour éviter sa décomposition par l'eau, j'ai recours à l'acide tartrique. Je prépare 54 centimètres cubes de dissolution, au moyen de $102^{gr},85$ du litre $\times$ $0^{lit},054 = 5^{gr},55$ de ce protochlorure, de manière à avoir une dissolution représentant un équivalent électrochimique du litre, et j'en maintiens la solubilité au moyen de $1^{gr},5$ d'acide tartrique.

Le voltmètre, branché sur les accumulateurs, marque $92^{v},75$, en tenant compte de la force électromotrice de polarisation du chlorure stanneux, soient 91 volts utiles. Il passe à 15° C., dans l'appareil qui sert à mesurer les ohms-centimètre, $3^{a},2$.

Le quotient de 91 volts par $3^{a},2$ indique une résistance totale de $28^{\omega},44$. Le rhéostat, mesuré à part, en forme une de $14^{\omega},05$. Reste pour le bain $14^{\omega},39$, dont la réciproque, pour avoir, non les ohms de résistance, mais la conductibilité, est :

$$\frac{1}{14,39} = 0,06950,$$

représentant la conductibilité réunie de l'acide tartrique et du protochlorure d'étain. En retranchant la conductibilité déjà connue de l'acide tartrique, 0,00588, il reste pour le protochlorure d'étain seul 0,06362. Je reprends la réciproque pour avoir les ohms et non la conductibilité :

$$\frac{1}{0,06362} = 15^{\omega},72.$$

C'est la dernière fois que nous aurons besoin de cette addition d'un acide organique, inaugurée au CH. DE MAGNÉSIUM pour empêcher l'adhérence des bases sur la cathode, ce qui nous a permis de donner la résistance de certains sels, qu'on n'indiquait pas dans les livres d'électrolyse, et nous avons tenu à en faire connaître en entier le procédé à cause de cela.

Quant au bain d'étain, que nous indiquerons plus loin, il est inutile d'en retracer la méthode indiquée tout au long au chapitre précédent ; j'ai obtenu : résistance en ohms-centimètre à 15° B., $52^{\omega},83$. A 80°, elle n'est plus que les 0,526 ou $27^{\omega},79$.

546. Électrométallurgie de l'étain. — L'étain se trouve généralement, dans la nature, à l'état d'acide stannique ou bioxyde d'étain, SnO^2. L'étain, chauffé en présence de l'air ou des corps comburants, se change en acide stannique. Il en est de même du bichlorure d'étain, chauffé en

présence de la vapeur d'eau. Il y avait donc de grandes chances pour que l'étain, qui se trouve dans le sol, y fût à l'état d'acide stannique, et fût de formation ignée. Or, quand il a été fortement chauffé, il devient insoluble dans les acides.

Effectivement la *cassitérite*, finement broyée sur une enclume et essayée avec tous les acides, ne m'a donné que des déceptions.

En est-il de même avec les alcalis? Mais, que j'opère avec l'hydrate de soude en fusion au creuset d'argent ou avec le carbonate de soude à la lampe-forge, une très faible partie du minerai est attaquée.

Dans le premier cas, en redissolvant l'hydrate de soude, j'ai une dissolution verte, devenant rouge par les acides : *manganèse* ; il y a un précipité jaune brun dans le fond, soluble dans les acides : *fer*. En essayant d'étamer une lame de cuivre par le courant, je n'obtiens qu'un peu de poudre noire, provenant sans doute des impuretés du minerai : antimoine, arsenic ou autre. Je traite alors le bain alcalin par l'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide stannique et le redissout. Il se fait en même temps un précipité d'un jaune rouge, que j'ai attribué à l'acide tungstique, sans doute réduit en partie dans l'alcali, par l'oxydation du manganèse et du fer, par suite de l'existence habituelle du *wolfram* (tungstate de protoxydes de fer et de manganèse dans les minerais d'étain. Toutefois, après cette addition, la cathode en cuivre s'est parfaitement étamée par le courant. J'ai recommencé avec une cathode en platine, redissous le métal et traité par le sulfure d'ammonium en liqueur acide, il m'a donné le précipité rouge caractéristique de l'*antimoine*.

Avec le carbonate de soude, au rouge, et reprise par l'eau, j'ai eu une dissolution incolore, que l'acide chlorhydrique a précipitée en blanc ; puis il a redissous le précipité. Ce liquide m'a donné un bon étamage sur la cathode de cuivre.

Mais, dans les deux cas, il reste une grande partie du minerai non attaquée. Les stannates forment, nous le verrons, de mauvais bains. Traités par l'acide chlorhydrique, ils s'améliorent notablement, mais le chlorure stannique qui se produit ne fournit que moitié de métal théoriquement, et pratiquement il y a de l'hydrogène qui se dégage et qui en diminue encore le rendement. Le second liquide était plus pur, la masse verte était restée dans le dépôt en reprenant par l'eau ; mais, après la dissolution chlorhydrique, le sulfure d'ammonium y produisait un précipité vert, et montrait qu'il restait encore des impuretés dans le bain.

Faut-il se donner tant de peine et user des produits inutilement, quand il suffit de chauffer ce bioxyde d'étain avec du charbon pour que l'étain coule ? Ce n'est pas à dire qu'on ne puisse faire l'opération par l'électricité. L'étain est peu volatil ; aussi cet oxyde, chauffé au four électrique

et mêlé de charbon, m'a-t-il donné facilement le métal. Aux industriels de voir s'ils y trouvent une économie.

Si le sulfure d'étain était plus abondant dans la nature, nous donnerions une méthode analogue à celle que nous avons détaillée au Cu. DE ZINC, par le chlore électrolytique (Voir **482β** et **505, 2°**). Le second de ces paragraphes fournit un moyen de séparer les impuretés; ici, il y en a une nouvelle : l'antimoine; mais, pour des courants réduits, l'antimoine part en premier, entraînant un peu d'étain, assez pour fausser une analyse, mais pas assez pour gêner l'industrie.

Ce qu'on trouve, dans la nature, c'est du sulfostannate ferreux et du sulfostannate cuivreux. On peut les traiter ainsi; mais, pour les raisons que nous venons de donner, et surtout le faible rendement des produits stanniques, nous ne le conseillons pas.

PURIFICATION ÉLECTROLYTIQUE DE L'ÉTAIN. — Autre chose est de le produire, autre chose de le purifier. Pour cela, on fait dissoudre l'étain du commerce dans l'acide chlorhydrique mêlé d'un peu d'acide azotique : l'arsenic et l'antimoine restent comme résidus. L'acide du commerce contient un peu d'acide sulfurique qui précipite le plomb : s'il en reste, car le sulfate de plomb est légèrement soluble, ou s'il y a du cuivre, on commence par un courant réduit qui les élimine en premier. Les métaux inférieurs étant déposés, il ne reste plus que les métaux supérieurs. Pour les séparer de l'étain, il y a deux moyens : 1° en liqueur acide, ils ne se déposent pas, et alors il suffit d'électrolyser le liquide acide que nous venons d'obtenir; 2° en courant modéré, l'étain se dépose avant, et alors on peut neutraliser la liqueur, la transformer en bain au pyrophosphate à chaud, et on obtient un beau dépôt d'un aspect argentin, en ayant soin d'opérer en courant réduit, s'il reste quelque métal supérieur à l'étain en dissolution dans le pyrophosphate de soude. Dans les deux cas, il faut éliminer le chlore par un vase poreux.

547. Caractères de l'étain; l'étain employé comme anode. — L'étain est un métal blanc, légèrement bleuâtre, dont l'éclat rappelle celui de l'argent : il fond à 228°, n'est pas volatil, du moins dans nos fours anciens, est très malléable et peu altérable dans les circonstances ordinaires; aussi sert-il à l'étamage d'un grand nombre d'objets, dont nous aurons à nous occuper dans ce chapitre.

Une anode d'étain s'attaque dans l'acide sulfurique dilué; il se dégage d'abord de l'hydrogène à la cathode, puis le sel d'étain se forme et dépose de l'étain en éponge, si la densité du courant est trop forte, et, si elle est réglée, un bel étamage sur le cuivre. Le sulfure d'ammonium donne, dans la liqueur acide, un précipité brun : caractère des sels de protoxyde d'étain.

Il en est de même dans l'acide chlorhydrique étendu. J'ai d'abord de l'hydrogène, puis j'obtiens un bel étamage sur le cuivre.

La réaction est plus complexe dans l'acide azotique étendu. On voit se former aux deux pôles de l'acide métastannique, insoluble dans l'acide azotique. Mais il se forme en même temps de l'azotate de protoxyde d'étain, qui, à la longue, étame la cathode. Le liquide filtré, traité par le sulfure d'ammonium, donne un précipité brun, caractère des sels de protoxyde, et le résidu, repris par un excès d'acide qui redissout ce précipité, des paillettes jaunes de bisulfure d'étain, caractère des acides stanniques ou du bioxyde. Il doit s'être formé aussi de l'azotate d'ammoniaque.

L'expérience est un peu différente avec l'azotate de soude, qui forme de l'azotate d'étain et du métastannate de soude. L'oxyde stanneux, soluble dans l'acide azotique et dans la soude, a plus ou moins étamé la cathode; en ajoutant de l'acide sulfurique au dixième, je rends l'acide métastannique insoluble, et le sulfure d'ammonium donne, dans la liqueur filtrée, un précipité brun. Cette expérience nous sera utile plus loin pour la préparation de l'acide métastannique par l'azotate de soude qui est le produit fourni par la nature (551, 3°).

Dans le sulfate de soude et dans le chlorure de sodium, il y a, comme pour les autres métaux, formation de sel stanneux et formation de soude; donc précipité d'oxyde stanneux. Cet oxyde, soluble dans l'acide et dans la soude, décharge du métal plus ou moins sur la cathode. De plus, les sels d'étain, à l'état neutre, sont décomposés par l'eau en un sous-sel qui se précipite et un sel acide qui surnage; le protoxyde d'étain produit entraînera donc des traces d'acide dans le précipité, c'est-à-dire des impuretés de fabrication. On verra par quels moyens ingénieux nous obtiendrons l'oxyde stanneux chimiquement pur cependant (551, 1°).

Il y a, en effet, divers moyens d'empêcher cette décomposition par l'eau.

J'essaye, à ce sujet, le pyrophosphate de soude, qui donne un bain très résistant : le courant est de 0ᵉ,001, au lieu de 0ᵉ,3 dans l'azotate de soude; mêlé de protochlorure d'étain, il le précipite, mais à 100° le précipité se redissout, et le courant monte à 0ᵉ,05. Il est alors très soluble, j'en rajoute et le courant monte à 0ᵉ,3. L'anode est bien attaquée, et il se fait un fort bel étamage; j'ai de plus l'avantage d'opérer dans un bain neutre, bien plus favorable à la conservation de son éclat, qui est très remarquable.

C'est donc le vrai bain d'étamage. Seulement il faut opérer à chaud (558).

Je ne pouvais m'adresser ici au cyanure de potassium, car le cyanure d'étain, qui se forme, est un produit trop altérable. J'essaye pourtant l'anode d'étain dans la dissolution de cyanure de potassium : elle se

recouvre d'un précipité brun cannelle qui se redissout ; mais ce procédé est défectueux : il donne un dégagement considérable d'hydrogène. Si j'ajoute du protochlorure d'étain pour augmenter la quantité de sel dans le bain, car le sel formé par le courant dépose son étain aussitôt formé, je provoque un abondant précipité très difficile à redissoudre. Si je chauffe, le liquide se trouble et brunit ; si je laisse refroidir, le cyanure se précipite. Ce bain est altérable, mais il étame bien les métaux.

Je m'adresse au cyanoferrure d'étain, qui présente plus de stabilité et que je redissous dans le cyanure de potassium. Si ce dernier domine, on n'a que de l'hydrogène sans dépôt d'étain, et, si c'est le cyanoferrure, on a en plus de l'oxygène sur l'anode qui n'est plus attaquée. Ce bain est plus détestable encore.

J'ai parlé du mauvais travail des alcalis. Dans la potasse ou la soude, j'ai un bon étamage partiel, suivi de taches et de dépôts noirâtres. Que s'est-il passé ? Le sulfure d'ammonium ne donne rien, car la liqueur est alcaline ; en neutralisant d'abord par de l'acide chlorhydrique, ce sulfure forme un précipité brun, et le chlorure d'or y produit un précipité pourpre : il y avait donc un stannite : c'est celui qui étame bien. Mais les stannites se changent aisément en stannates, qui travaillent mal, et avec dépôt d'étain qui produit des taches. Le courant peut provoquer aussi la formation des métastannates, et on en retrouve un peu (Voir 557). Ceux-ci sont complètement insolubles dans l'excès d'alcali.

Il est souvent question des sulfures alcalins dans les analyses d'étain. Une anode d'étain, dans le sulfure d'ammonium, se dissout et donne sur la cathode un dépôt blanc, mêlé de taches jaunâtres et sans qualité. Dans le sulfure de sodium, fraichement préparé, pur, incolore, j'ai été exposé aussi aux dépôts de soufre ; d'ailleurs, la séparation annoncée de l'antimoine par de faibles courants n'y est pas toujours complète ; quant à l'arsenic, elle l'est toujours, quand il est peroxydé par l'acide azotique, pourvu que le bain le maintienne au maximum d'oxydation, ce qui ne semble pas avoir toujours lieu dans les sulfures alcalins, mais est absolu dans mes bains chlorurants. Mais, circonstance grave, la dissolution complète des persulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain est très difficile à obtenir. Elle dégage beaucoup d'hydrogène, et quelquefois il ne se dépose pas de métal du tout.

Ces constatations nous seront très utiles pour les travaux qui vont suivre : fabrication d'oxydes, analyses, et surtout pour les bains d'étamage.

Nettoyage des électrodes et des capsules de platine. — Le protoxyde et le bioxyde d'étain, quelle que soit sa nature, se dissolvent très bien dans l'acide chlorhydrique ; l'étain, dans l'acide azotique, et toujours, pour un nettoyage soigné du platine, dans l'acide chlorhydrochlorique, dont nous avons tant de fois parlé.

548. Actions secondaires de l'étain. — L'étain se dépose avant les métaux qui précèdent et après ceux qui suivent, sans dégagement d'hydrogène quand il est à l'état stanneux, et avec dégagement d'hydrogène quand il est à l'état stannique. Il est en cela distinct du zinc, qui ne se dépose pas quand il dégage de l'hydrogène.

Le zinc, quel que soit son état, peut toujours le précipiter. Bien que le fer soit signalé pour l'étamage au trempé dans un bain d'alun, dans le chlorure stanneux, neutre ou acide, il n'a pas précipité le métal, ce qui se comprend, puisqu'on donne cette méthode pour le séparer de l'antimoine, qui se précipite dans les mêmes conditions. De même l'étain ne ramène pas le chlorure stannique à l'état de chlorure stanneux, au moins d'une manière sensible, bien que le chlore perchlorure le second en se dégageant dans les bains.

Arsenic et étain. — Je dissous du protochlorure d'étain fondu dans une eau aiguisée de 5 gouttes d'acide chlorhydrique, et j'y verse quelques gouttes d'arsénite de soude; tout se redissout. La cathode se tache en noir, et il se forme des aigrettes grises au lieu d'être brillantes. Ce résultat en liqueur acide est différent de celui obtenu par l'arsénite de soude seul en liqueur alcaline sur une cathode d'étain : anneaux colorés comme sur les métaux précieux.

Je n'ai jamais eu de réduction de l'acide arsénique. *Riban* dit qu'il ne se réduit pas dans le sulfure de sodium. *Hollard* et *Bertiaux* disent le contraire; j'ai peroxydé l'arsenic et l'étain par l'eau régale avant la sulfuration et la dissolution dans ce sulfure; j'ai redissous le dépôt électrolytique par l'acide azotique, et j'ai neutralisé par du carbonate de soude exactement; l'azotate d'argent ne m'a donné aucune coloration dans le liquide. Contrôle : une goutte d'arséniate de potasse dans ce mélange a formé immédiatement un précipité rouge volumineux. Donc il n'y en avait pas auparavant. Ce n'est donc qu'à la longue que la réduction serait à craindre en ce cas.

Silicium et étain. — Je verse, dans du protochlorure d'étain acide, un peu de la dissolution chlorhydrique de silicate d'alumine, dont j'ai parlé au Ch. de l'Aluminium, très riche en silicium, puis je fais passer un courant de $0^{a}.04$, et ensuite de $0^{a},08$, enfin de $0^{a},12$ par décimètre carré. L'étain se dépose en cristaux ou en aigrettes brillantes; redissous dans l'acide chlorhydrochlorique et additionné d'acide tartrique, il est saturé exactement par l'ammoniaque : pas le plus petit précipité de silice. Il n'y avait pas de silicium dans le dépôt.

Azotite et ammoniaque. — J'ai précipité du chlorure stanneux par du carbonate de soude, l'ai lavé, puis dissous dans l'acide azotique au dixième, en rendant presque neutre, et j'ai fait passer un courant. La réaction des azotites ne se fait pas; il y a quelques traces d'ammoniaque.

Mais, dans l'attaque de l'étain par l'acide azotique, il se forme de l'ammoniaque abondamment au contraire.

Le dosage de l'étain sera donné à ses oxydes.

549. Emplois de l'étain. — L'étain, fondant facilement, est susceptible de faire des alliages qui se moulent avec la plus grande facilité. Allié au plomb, il forme l'alliage des mesures de capacité, des robinets, des cuillers, et la soudure des ferblantiers. Les feuilles d'étain des confiseurs sont de l'étain allié à un peu de zinc. Le métal anglais est de l'étain allié à l'antimoine. Allié au cuivre, il forme le bronze.

L'étain sert surtout pour l'étamage des instruments de cuisine en fer et en cuivre, la confection du fer-blanc, l'étamage des épingles, des clous.

OXYDES D'ÉTAIN

550. Ses deux oxydes; modifications du second. — *Il y a deux* oxydes d'étain : le protoxyde, SnO, et le bioxyde, SnO^2, ou acide stannique, qui se présente quelquefois sous une modification étudiée par *Frémy*, l'acide métastannique, Sn^5O^{10}. Cet état paraît être plutôt celui d'une formation en milieu acide, quand les bases font défaut, et le premier par une précipitation alcaline. Le dernier diffère par la quantité de base qui l'amène à saturation; il est insoluble dans les acides sulfurique et azotique étendus, soluble dans l'acide sulfurique concentré et précipitable par l'ammoniaque. Nous les étudions tous trois hydratés : anciennement :

$$SnO,HO. \qquad SnO^2,HO. \qquad Sn^5O^{10},10HO;$$

aujourd'hui où Sn et O ont été doublés et pas H :

$$SnO,H^2O. \qquad SnO^2,H^2O. \qquad Sn^5O^{10},10H^2O.$$

Les métastannates, chauffés avec un excès d'alcali, se changent en stannates; les stannates, chauffés seuls, perdent de l'alcali et se transforment en métastannates.

551. Leur production électrolytique. — 1° Fabrication du protoxyde. — *La méthode générale pour la production des oxydes métalliques est d'attaquer une anode de ce métal par un sel alcalin.* Ainsi une dissolution de chlorure de sodium donnerait à l'anode du chlorure stanneux, à la cathode de la soude; tous deux se rencontreraient, et la soude, équivalent pour équivalent, précipiterait le protoxyde d'étain, en refor-

mant le chlorure de sodium indéfiniment. Mais ici il y a quelques précautions à prendre.

Le sel d'étain se décomposant dans l'eau en sel acide et en sel basique, il y aurait du chlore dans ce premier précipité qui se mêlerait au second, et nous n'aurions pas un produit pur. J'y ai paré, en remplaçant le chlorure de sodium par le sulfate de potasse, qui forme, avec le sulfate stanneux, un sel double ayant beaucoup plus de stabilité dans l'eau. Puis l'oxyde d'étain, étant soluble dans l'acide et dans l'alcali, si les liquides ne sont pas parfaitement mêlés, se dissout et dépose de l'étain sur la cathode; on y remédie par l'agitation; la meilleure agitation est de porter à une température voisine de l'ébullition, où l'hydrogène saturé de vapeur produit l'agitation nécessaire, mais alors l'oxyde stanneux noircit et se déshydrate. Enfin, cette méthode réussit d'autant mieux que le sel d'étain est immédiatement précipité à l'anode avant de s'étendre dans l'eau de la dissolution; j'ajoute une petite quantité de carbonate de potasse au bain. Pour obtenir l'oxyde blanc, hydraté, il faut opérer à la température ordinaire et produire l'agitation par un autre moyen.

2° Fabrication du bioxyde ou acide stannique. — On doit, dans cette préparation, éviter les azotates, qui donneraient la modification métastannique, en détruisant de plus leur acide et rendant le milieu alcalin, et pour cela s'adresser au chlore, en le faisant reprendre par un alcali ensuite. L'écueil, que nous avons cherché à éviter dans le 1°, est au contraire une condition de réussite dans le 2°, que nous étudions en ce moment. Le chlorure stanneux se décompose dans l'eau en acide chlorhydrique qui s'unit au chlorure stanneux pour former un chlorhydrate de chlorure stanneux et en oxyde d'étain qui s'unit au chlorure stanneux pour former un oxychlorure qui se précipite. Si l'on ajoute du chlorate de potasse dans ce mélange, l'acide chlorhydrique libre isole de l'acide chlorique, le réduit et fournit le chlore pour transformer rapidement le chlorure stanneux en chlorure stannique.

Transportons ce résultat de la chimie ordinaire dans la chimie électrolytique. Je prends une dissolution de chlorure de sodium, et, au moyen d'une anode en platine, j'y fais passer à 100° un courant qui en transforme une partie en chlorate de soude. Puis je remplace, à la même température, l'anode de platine par une anode d'étain. Le chlore, qui part avant l'acide oxygéné, formera sur l'anode du chlorure stanneux, qui se décomposera dans l'eau et abandonnera de l'acide chlorhydrique; le chlorate de soude, de son côté, par double décomposition, formera du chlorate d'étain, qui isolera de l'acide chlorique. Les deux acides en présence donnent du chlore et transformeront le reste du chlorure stanneux en chlorure stannique. Mais, pendant ce temps-là, il se sera formé à la cathode une quantité de soude équivalente, qui aura pour effet de

transformer le chlorure stannique en entier en bioxyde d'étain, en reformant indéfiniment le chlorure de sodium primitif.

Ce procédé m'a parfaitement réussi. Si le chlorure d'or donne, avec le précipité redissous dans l'acide chlorhydrique, une couleur pourpre, c'est qu'il reste un peu d'oxyde stanneux. La moindre trace d'acide chlorhydrique dégage du chlore dans le bain et le fait disparaître ; un peu de soude, à son tour, détruit le peu de chlorure stannique produit, et le change en oxyde.

Ces deux procédés m'ont donné des résultats parfaits, mais la température, nécessaire pour une bonne réaction, peut produire la modification métastannique ; en le redissolvant dans un alcali en fusion ignée, et précipitant par l'acide chlorhydrique, on obtient l'acide stannique entièrement soluble dans l'acide azotique étendu.

3° Fabrication de l'acide métastannique. — Une chaleur modérée transforme l'acide stannique en acide métastannique. On peut aussi le produire directement. Lorsqu'on attaque une anode d'étain par une dissolution d'azotate de soude ou de potasse, il se forme de l'acide métastannique et de l'azotate d'étain (547). Il importe de séparer la soude dont l'acide vient d'être détruit et qui pourrait se combiner avec l'acide métastannique, en donnant un métastannate de soude soluble et pourvant précipiter du protoxyde d'étain, pour former du métastannate de protoxyde d'étain insoluble, qui se déposerait avec l'acide. Pour cela, j'ai employé un vase poreux, en versant, au pôle négatif, du sulfate de cuivre. J'ai obtenu du cuivre réduit sur la cathode, et de l'acide métastannique sur l'anode et sur les parois intérieures du vase poreux, où se trouvait le pôle positif.

Il était insoluble dans l'acide sulfurique étendu, soluble dans l'acide concentré et a été précipité par l'ammoniaque. Le chlorure d'or était sans action sur lui. J'avais donc parfaitement réussi. L'acide sulfurique étendu qui se forme rend l'acide métastannique insoluble, et dissout les autres produits de l'étain, mais le cuivre pouvait être supprimé.

552. Actions secondaires de ces oxydes. — L'action secondaire la plus remarquable est celle de l'eau. Un peu d'eau dissout en général un sel stanneux sans le décomposer ; une plus grande quantité sépare un sel neutre en oxyde qui se précipite avec une partie du sel non décomposé, et en acide qui reste en dissolution avec le reste du sel. Les sels stanniques sont, eux aussi, plus ou moins décomposés par l'eau.

C'est l'inconvénient, auquel nous avons dû parer, tantôt en dissolvant le chlorure d'étain fondu dans une petite quantité d'eau pour le doser au moyen du zinc, tantôt en lui rajoutant de l'acide tartrique ou chlor-

hydrique ou sulfurique, tantôt en composant un sulfate double d'étain et de potasse moins altérable.

Une autre action secondaire est la facilité avec laquelle l'oxyde stanneux passe à l'état d'acide stannique. Ainsi une dissolution bouillante de potasse, tenant en dissolution de l'oxyde stanneux, produit du stannate de potasse, avec dépôt d'étain. Ses sels sont des réducteurs puissants: le chlorure stanneux réduit l'acide azotique, le chlorate de potasse, l'acide chromique, les oxydes d'antimoine, de zinc, de mercure et d'argent, l'acide sulfureux, arsénieux, arsénique, et ramène au minimum d'oxydation les oxydes de cuivre, de fer, de manganèse. Il n'est donc pas possible, dans les analyses, de l'employer autrement qu'à l'état stannique, s'il contient ces produits.

L'action du chlore donne des résultats assez complexes, selon les cas, sur les composés stanneux. Si nous opérons au moyen d'un chlorate et d'un chlorure sur une anode d'étain avec reprise par un alcali à la cathode, nous venons de voir que nous avions le bioxyde. Si nous décomposons le chlorure stanneux au moyen d'une anode en platine ou en charbon, l'étain se dépose au pôle négatif, et le chlore s'unit, à l'autre pôle, au reste du chlorure stanneux et le change en chlorure stannique.

Dans un premier essai d'analyse, où j'avais mis tous les chlorures de la quatrième catégorie, et où le chlore se dégageait librement, il avait entraîné tout l'étain en vapeurs à l'état de chlorure stannique. Quand je fus au niveau de ce métal, il avait disparu.

Si, enfin, nous produisons du protoxyde d'étain, au moyen d'une anode d'étain dans du chlorure de sodium, puis que nous y substituions une anode de platine, en ajoutant au liquide du chlorure stanneux, alors nous formerons un des divers oxychlorures, mentionnés aux sels d'étain, et dont le plus remarquable permet d'en retirer successivement du chlorure stanneux, du chlorure stannique, de l'oxyde stanneux et de l'acide stannique.

Quant aux transformations de l'acide stannique en métastannique et inversement, elles sont traitées dans le reste de ce chapitre.

553. Caractères distinctifs et dosage. — Nous renvoyons à la chimie ordinaire pour les procédés employés par elle : essais au chalumeau avec le carbonate de soude ou le cyanure de potassium, donnant un globule d'étain, sur fond de charbon ; précipitation, par les acides sulfurique ou azotique, de l'acide stannique, ou l'acide sulfhydrique avec redissolution dans les sulfures alcalins, chauffage dans un creuset brasqué pour séparer les métaux volatils comme le zinc, réduction des sels par un bouton de zinc, dont on constate la perte de poids. Il y a presque autant de méthodes que de cas particuliers.

Le chlorure d'or donne une coloration pourpre dans les sels d'étain au minimum; les sulfures alcalins y forment, en liqueur acide, un précipité brun, tandis que, dans les sels au maximum, le précipité est jaune, et le chlorure d'or n'y produit rien.

Dans le *Traité d'analyse par électrolyse* de *Riban*, deux méthodes sont recommandées : 1° à l'état d'oxalate double d'étain et d'ammoniaque ; 2° de dissolution du sulfure dans le sulfure d'ammonium, d'après Classen.

Je prépare donc un bioxalate d'ammoniaque, et j'y dissous du protoxyde d'étain. Le liquide est clair, l'étain se dépose bien, quoique avec quelques aigrettes, mais le pôle positif se garnit d'un dépôt blanc, abondant, qui tombe au fond du vase : donc l'analyse est faussée. Redissous dans l'acide chlorhydrique, il donne, avec le chlorure d'or, du pourpre de Cassius, et avec le sulfure d'ammonium, un précipité brun : *protoxyde d'étain*; en ajoutant de l'acide chlorhydrique en excès, ce dernier précipité se redissout, et il reste un précipité jaune : *bioxyde d'étain*. Enfin, le premier liquide a déposé des paillettes d'or : *acide oxalique*. Le précipité contient donc du bioxyde d'étain, et l'acide oxalique, qui forme avec l'étain un oxalate insoluble, l'a reformé au pôle où il se porte.

On a vu plus haut (**547**) les mauvais résultats donnés par les sulfures alcalins. M. *Riban*, dans son livre, reproduit des méthodes qui sont le plus souvent celles de Classen, et presque toujours par les oxalates; ces derniers sont la plupart insolubles, et il les rend solubles à l'état d'oxalates doubles. Ce n'est pas le seul cas où ils ont des inconvénients : j'ai suivi ponctuellement ses indications pour l'oxalate ferrique, et, comme je l'ai pressenti au CH. DU FER, j'ai eu un dépôt de fer et un dépôt de sesquioxyde.

Mes méthodes sont tellement différentes de celles-ci que j'y ai renoncé depuis longtemps. Pourquoi rechercher ainsi les oxalates qui donnent souvent des sels insolubles? C'est le moins combustible des acides organiques (**207**) ; le chlore même, s'il y a des chlorures, s'y dégage, dans certains cas, au lieu de les brûler. Je l'ai eu dans l'oxalate ferrique.

Mon système diffère du sien. J'essaie tout, et je garde le meilleur, mais je l'essaie dans un but particulier d'analyse générale. Il me faut donc un procédé qui réussisse pour tous les métaux, quels qu'ils soient dans le mélange. Or mon procédé, c'est par les chlorures, et, quand le chlore gêne, je m'en débarrasse. On a vu (**421**) comment j'avais séparé le nickel du fer, par addition d'acide sulfureux neutralisé avant de faire passer le courant dans leurs chlorures. En moins de trois heures, je viens de faire un dosage de nickel ainsi.

MM. *Hollard* et *Bertiaux*, dans l'*Analyse des métaux par électrolyse*, ouvrage qui vient de paraître en 1906, me semblent des praticiens con-

sommés, plus soucieux de chercher des moyens de dosage, qu'ils soient électrolytiques ou non, que de faire des reproductions de méthodes indiquées par d'autres. Je ne ferai donc pas les mêmes réserves à leur égard ; je regrette seulement qu'ils aient l'esprit préoccupé de données antérieurement admises, qu'une étude générale eût pu éclairer d'un jour plus complet. Ils sont aussi préoccupés d'une question grave, la durée des analyses, et ont cherché des bains complexes qui permettent le dépôt d'un métal, et en suspendent la possibilité pour un autre. Les bains de sulfure d'ammonium ne les épouvantent pas, ils les font bouillir, les font, les défont : je préfère les supprimer, chaque fois que je puis le faire.

Dans l'analyse du fer, ils concluent comme moi, s'adressent à l'acide sulfureux pour éviter l'oxydation du sel ferreux, et l'accompagnent de citrate d'ammoniaque, qui travaille bien et qui est un peu plus combustible que l'oxalate (**207**) ; effectivement j'ai essayé avec le chlorure : le chlore ne se dégage pas, c'est donc l'acide carbonique qui s'en va.

Pour le bain d'étain, ils prennent l'oxalate, mais le rendent soluble par une addition d'acide chlorhydrique et chauffent le bain. Dans ces conditions, les produits insolubles ne se font plus, et l'étain se dépose bien, mais l'acide oxalique a une tendance à cristalliser. Il n'y a du reste pas de chlore qui se dégage. Pour doser l'antimoine et le séparer du cuivre, ils ajoutent au sulfure d'ammonium, où ils le dissolvent, du cyanure de potassium, pour faire passer le dernier à l'état d'ions complexes *effectivement, car le cyanure de potassium redissout le cuivre, avec dégagement d'hydrogène* ; à condition, disent-ils, qu'il n'y en ait pas trop. Le sulfure de sodium, ayant dissous des persulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain, ne m'a donné aucune trace d'arsenic ; il m'en eût donné si l'étain avait été introduit à l'état de chlorure stanneux, et avait réduit, avant sa sulfuration, l'acide arsénique (**552**), par lui-même irréductible, en acide arsénieux réductible ; mais le bain est réducteur, et le charme peut être rompu ; il m'a donné l'étain et l'antimoine souvent mêlés ; cependant ils l'adoptent, pourvu qu'il n'y ait pas trop d'étain, mais conseillent d'enlever d'abord l'arsenic par distillation.

Je m'arrête. Je n'ai pas fait mon livre dans un but de critique. La question des analyses n'est même pas ce que j'ai principalement visé ; elle figurera au dernier chapitre, et à cette fin principalement, ayant donné la manière de traiter tous les minerais et toutes les sources par l'électricité et d'en retirer tous les produits, de savoir d'abord ce qu'ils contiennent. Je pense avoir apporté quelque lumière à cette partie.

Mais, dans une analyse générale, je préfère traiter l'étain en métalloïde. Il est seul avec l'antimoine jusqu'ici à m'avoir donné des déceptions dans une analyse générale : au moyen de l'acide azotique, je fais disparaître l'étain, quand il n'y a ni antimoine, ni fer. Il y a, dit-on, des

moyens électrolytiques de les séparer; je ne le nie pas. Mais, quand la chimie ordinaire simplifie considérablement, je n'ai pas de préjugés à cet égard. Or, en liqueur chlorhydrique, le fer précipite tout l'antimoine, et pas l'étain. Le zinc pur précipite les deux, et l'étain seul se redissout dans l'acide chauffé : j'ai le contrôle. Voir, pour les cas particuliers, au CH. DES ANALYSES.

554. Emplois des oxydes et des sels. — Les propriétés réfractaires de l'acide stannique permettent de le faire entrer dans la composition des émaux. Il forme d'ailleurs des couleurs recherchées, comme le *Pink Color*, formé d'acide stannique, d'oxyde de chrome, de chaux et de potasse, et le *Cœruleum*, qui contient de l'oxyde d'étain, de l'oxydate de cobalt, du plâtre et de la silice.

Le stannate de soude sert de mordant pour la teinture.

Citons aussi, pour n'avoir pas à y revenir, le protochlorure d'étain servant à préparer le pourpre de Cassius, pour la décoration de la porcelaine et des verres de Bohême, son emploi comme mordant, ainsi que celui du bichlorure (tétrachlorure aujourd'hui pour les couleurs vapeur; le bisulfure d'étain (*or mussif*), qui sert pour bronzer le bois et pour garnir les coussins des machines électriques, le chromate stanneux, qui forme une couleur violette à la calcination, et le chromate stannique, une couleur jaune citron.

555. État naturel. — Le seul minerai exploité est la *cassitérite* ou bioxyde d'étain. On le trouve en Angleterre, en Saxe et aux Indes, à la presqu'île de Malacca et dans l'île de Banca : on en rencontre également en France, près de Nantes et de Limoges. Généralement il traverse les roches granitiques, ou se trouve dans les sables provenant de leur désagrégation. Il est mêlé d'autres minéraux et exige un triage, un broyage et un lavage avant la fabrication, puis l'élimination du cuivre, de l'arsenic, du tungstène, etc., par des moyens appropriés. Le plus pur est celui des terres d'alluvion.

On trouve aussi quelques sulfostannates ferreux et cuivreux, dans *l'étain pyriteux*.

556. Production des sels. — En chimie ordinaire, on dissout l'étain dans l'acide chlorhydrique mêlé d'un peu d'acide azotique, on précipite l'oxyde par le carbonate de soude et on redissout dans l'acide correspondant. Si le sel est insoluble, on l'obtient par double décomposition. Pour les sels de bioxyde, on verse du chlorure stannique anhydre (liqueur de Libanius) dans l'eau, on précipite par le carbonate de soude, mais la dissolution en est plus difficile. L'acide métastannique se prépare par la réaction de l'acide azotique sur l'étain.

En chimie électrolytique, il faut renoncer désormais à les produire par une anode de métal dans les acides. Celui-ci se déposant avant l'hydrogène, il n'y en aurait que très peu dans la liqueur.

Nous avons indiqué (**551**) dans le 1° le moyen de faire le protoxyde, au 2° celui de faire le bioxyde ou acide stannique, au 3° l'acide métastannique. Il ne reste plus, comme plus haut, qu'à le laver et le dissoudre dans l'acide ou l'alcali correspondant.

557. Leur électrolyse. — Le chlorure et le sulfate stanneux rendus acides étament bien, mais, en bain acide, il se forme toujours quelques aigrettes ; l'anode s'attaque bien, et il ne se dégage pas d'hydrogène. L'acide azotique forme de l'acide métastannique insoluble ; étendu et froid, il forme un peu d'azotate d'étain qui étame à la longue.

Le chlorure stannique anhydre ne conduit pas et ne se décompose pas. Les sels stanniques et hydratés donnent beaucoup d'hydrogène et un dépôt gris quand même.

Les stannites de potasse et de soude étament bien au début ; les stannates déterminent un départ abondant d'hydrogène, mais étament cependant. Ces deux sortes de produits donnent lieu à des taches et à des insuccès. J'essaye le métastannate de soude : aucun dépôt ; nouvel essai avec celui de potasse : il étame à la longue, probablement par les nouveaux produits qui se sont formés dans le bain.

Il importe donc de savoir ce qui se passe dans un bain de potasse ou de soude actionné par une anode d'étain. 1° Il y a des stannites : le sulfure d'ammonium en liqueur acidifiée donne un précipité brun, le chlorure d'or teint le bain en pourpre ; 2° il y a des stannates : le premier précipité brun se dissout dans un excès d'acide chlorhydrique, et laisse voir un précipité jaune insoluble dans l'acide ; 3° il a dû se former de l'acide métastannique : l'acide azotique étendu le rend trouble.

Essayons de juger les résultats : le premier produit qui se forme est un stannite ; celui-là opère bien. Mais la moindre élévation de température le change en stannate, avec dépôt d'étain, qui noircit le bain et tache la cathode. Ce stannate dégage de l'hydrogène et diminue le dépôt d'étain. Enfin le stannate, privé de base à la cathode, par une faible chaleur, se change en acide métastannique qui ne travaille plus, car un excès de potasse ou de soude le rend insoluble. Si l'on chauffe, les résultats sont encore plus mauvais.

Conclusion. — Les sels formés en milieu alcalin sont mauvais ; les sels stanneux formés par les acides travaillent bien, mais, avec excès d'acide, donnent des aigrettes brillantes, qui sont la caractéristique des sels stanneux acides, et non un dépôt uniforme ; à l'état de sels stanniques, il y a perte, par un dégagement abondant d'hydrogène et de plus

un équivalent électrochimique plus faible pour ce qui se décompose.

L'idéal serait donc un sel neutre que l'eau ne décompose pas; il n'y en a qu'un : le pyrophosphate d'étain et de soude, puisque le cyanure est instable et travaille mal (**547**). Si on le produit par le mélange du pyrophosphate de soude à chaud avec le protochlorure d'étain, le chlore part en premier et attaque parfaitement l'anode. Mais ce pyrophosphate n'est réellement soluble et conducteur qu'à chaud.

ÉTAMAGE

558. D'ABORD UN CONSEIL : Si vous voulez un étamage solide, pour des ustensiles appelés à faire de l'usage, étamez avec le métal fondu; vous aurez d'un seul coup de l'épaisseur, un alliage entre les métaux qui se fait mieux à chaud, pas de pores et pas de détériorants dans ces pores.

Si vous ne voulez qu'un simple blanchiment pour des objets de luxe, l'étamage au trempé ne vous donnera rien de sérieux; en faisant intervenir l'affinité du zinc pour décider et augmenter les dépôts, vous commencerez à avoir de la qualité. Si enfin vous faites intervenir la pile, vous aurez ce qu'on peut faire de mieux en électrolyse.

Maintenant nous allons examiner les méthodes indiquées dans le *Guide pratique du doreur, de l'argenteur et du galvanoplaste par Roseleur*, et je vous donnerai, après essai, mon appréciation sur chacune de ces méthodes.

AU TREMPÉ. — Il y a deux formules. La première contient du protochlorure d'étain fondu, 10 grammes; alun ammoniacal, 300 grammes, pour 20 litres d'eau. C'est un bain plutôt acide par le caractère des aluns, et la dissolution ne se fait bien qu'à 100°. Le zinc s'y étame, ce qui ne le change pas beaucoup; le fer, nettoyé à la meule, puis à l'acide chlorhydrique et au sable et rincé, y devient d'un gris mat, ce qui ne l'empêche pas de se rouiller rapidement, et c'est tout, car les autres métaux, cuivre rouge ou jaune, ne décomposent pas le bain.

Il y a une seconde formule, plutôt alcaline, et qui contient du protochlorure d'étain fondu, 100 grammes, et du pyrophosphate de soude, 500 grammes, pour 30 litres d'eau. La dissolution ne s'y fait bien qu'à 100°; l'étamage du zinc diffère peu, celui du fer est presque aussi mauvais, et le fer est rouillé le lendemain, alors que celui que j'ai étamé au pyrophosphate de soude par le courant galvanique n'a pas une tache de rouille au bout de plusieurs mois de vapeurs acides dans le laboratoire, a pris sans doute une teinte un peu grisâtre, mais redevient blanc en le frottant au blanc de Meudon.

Voilà ce qu'est l'étamage au trempé !

Si nous voulons étamer d'autres métaux et donner un peu plus de qualité, nous faisons intervenir l'*affinité du zinc*. C'est comme un appareil simple en électrolyse.

Une première formule est donnée : crème de tartre, 3 kilogrammes; protochlorure d'étain, 300 grammes, pour 300 litres d'eau. Naturellement je la réduis, pour 150 grammes d'eau, proportionnellement. Les produits ne s'y dissolvent bien qu'à 100°; ce bain, par la crème de tartre, a un caractère acide. Une lame de laiton, en contact avec une lame de zinc, s'y étame admirablement; un clou également en quelques minutes.

Il y a une seconde formule : pyrophosphate de soude, 6 kilogrammes; protochlorure d'étain cristallisé, c'est-à-dire acide, 600 grammes; le même fondu, c'est-à-dire neutre, 2kg,400, pour 300 litres d'eau. Le fer, en contact avec du zinc, s'y étame bien; sur le cuivre, c'est assez lent : cuivre rouge ou jaune, en contact avec du zinc. L'auteur parle de faire bouillir les épingles, les clous à piano, pendant trois heures, sur des passoires ou treillages en zinc. De cette façon nous sommes d'accord.

Nous arrivons enfin à l'ÉTAMAGE GALVANIQUE, le plus sérieux des trois.

Eau de pluie ou mieux distillée.....	100 litres
Pyrophosphate de soude fondu.....	3kg,500
Protochlorure d'étain fondu.....	1kg,750

Il se forme un précipité, qui n'est soluble qu'à chaud. Il en est de même du pyrophosphate d'étain qui se dépose sur l'anode. J'opère au bain-marie, pouvant aller jusqu'à 95°. Le courant est fourni par cinq accumulateurs, chargés de 10 volts. Mais la quantité des volts ne fait rien, du moment qu'ils sont suffisants, nous l'avons vu. Le courant, dit l'auteur, doit être réglé à 1 ampère pour le fer, 1 ampère à 1a,2 pour le cuivre par décimètre carré, ce que je réalise au moyen d'un rhéostat.

Sur le cuivre rouge, il se fait à 80° un dépôt blanc, mat, argentin, d'un agréable aspect; au brunissoir et avec le blanc de Meudon, il devient brillant et légèrement bleuâtre. Bel étamage !

Sur le laiton, j'obtiens à 95° un dépôt blanc, de même nature, qui prend un beau poli, en remplaçant le blanc de Meudon sec par du mouillé. Bel étamage !

Sur le fer, bien nettoyé à la meule, puis à l'acide étendu et au sable et bien rincé, j'ai aussi un bel étamage, moins agréable par le manque de poli, mais ayant les mêmes qualités.

De l'avis des connaisseurs, qui se méfiaient du dépôt galvanique et préféraient l'étamage par le métal fondu, c'était aussi beau. Mais l'épaisseur était insignifiante, le papier de verre l'enlevait en quelques tours de main; il n'y avait pas cette masse déposée, cet alliage qui soude les métaux et durcit l'étain, l'imperméabilité absolue et toutes les qualités

énoncées au début. Mais, pour des objets de luxe à blanchir et non pour des ustensiles de ménage, c'était suffisant et les ciselures eussent été mieux respectées.

De brunissoir, il n'était nullement besoin; la poudre de Meudon suffisait à tout, au polissage comme au nettoyage.

Heureuses cuisinières, qui pouvaient faire briller avec cette facilité leurs batteries de cuisine autrefois! Aujourd'hui, il faut un peu plus d'efforts pour les objets en nickel ou platinés, des poudres ayant un mordant plus énergique et un poignet plus ferme; ou pour faire la guerre à l'oxyde et à la poussière dans les derniers replis des objets artistiques qui décorent nos demeures.

Mais l'étain est un métal mou, auquel on ne peut demander ni luxe ni grande résistance. C'est le métal de la démocratie.

Il est un dernier procédé dont nous n'avons pas parlé et qui consiste à déposer une impondérable vapeur d'étain, en faisant bouillir les objets avec de la crème de tartre et des feuilles d'étain, car ce n'est pas un procédé d'électrolyse ni un étamage bien résistant. Encore ne peut-on le faire, dit *Roseleur*, qui le cite sans le recommander, que pour le cuivre ou le laiton et non pour le fer.

Effectivement, j'ai pu blanchir ainsi un fil de laiton, mais le fer n'a pas été modifié.

J'ai tenu à examiner successivement ici ces trois procédés à propos de l'étain, en réalité pour nous faire une opinion générale : le procédé au trempé, qui manque en général de durée et de qualités ; celui où l'on fait intervenir l'affinité du zinc, et qui rentre dans le cadre de cet ouvrage, puisque c'est un cas d'électrolyse simple dans le bain lui-même, et qui ne convient que pour des objets éphémères, comme les épingles et les agrafes ; enfin, les dépôts par la pile ou les autres sources d'électricité, qui, dans les métaux plus durs, nous donneront des qualités sérieuses, comme pour le doublé, sans valoir cependant la dorure au mercure, inférieure, elle aussi, au métal lui-même, s'il est exposé à l'usure.

PLOMB :

$$\frac{Pb}{2} = 103,5.$$

1 ampère-heure = 3gr,86883.

559. Appréciation des qualités électrolytiques du plomb. — Le plomb, qui forme tant de composés insolubles ou peu solubles dans l'eau, quoique tous ses sels soient de fusion ignée facile, n'offre qu'un

intérêt ordinaire et relativement peu important par lui-même, mais il en acquiert un très considérable dans l'étude des accumulateurs d'électricité, car aucun métal n'a pu fournir à ce jour, ni ne fournira vraisemblablement dans l'avenir, des résultats qui soient en cela comparables à ceux du plomb.

Nous ferons l'examen complet des combinaisons plus ou moins heureuses qui ont été imaginées pour conserver et rendre le courant reçu, et de toutes celles qu'on peut imaginer ou des perfectionnements qu'on y peut encore introduire.

L'Art nouveau, ou l'irisation des métaux précieux par le bioxyde de plomb, auquel j'ai fourni un succédané au Ch. de l'Arsenic (180), des procédés qu'on n'a pas encore signalés pour les analyses, permettront de lui continuer cependant l'intérêt qui s'attache aux chapitres précédents.

560. Sa place dans la nomenclature nouvelle des métaux. — Peut-être serez-vous surpris de le trouver immédiatement après l'étain. C'était la place occupée autrefois par l'antimoine, qui, en me donnant des antimoniures avec les métaux déposés, m'a obligé de le ranger parmi les métalloïdes en électrochimie, comme il y est déjà en chimie ordinaire.

Après venait le bismuth : des courants très réduits permettent, quant à lui, de le séparer, mais son ordre de dépôt le place entre le cuivre et le mercure, comme je l'ai surabondamment prouvé au chapitre qui le concerne.

La priorité de dépôt, pour ce qui est relatif au plomb et au cuivre, sera traitée au Ch. de Cuivre. Quant à l'étain, l'action de chacun des métaux sur leurs sels respectifs est imperceptible ; mais, ayant électrolysé avec anode et cathode en platine, et un courant de $0^{a},5$ par décimètre carré, du stannite et du plombite de soude, j'ai eu au pôle positif du bioxyde de plomb, et au pôle négatif, un dépôt gris terne, qui, redissous dans l'acide azotique, ne m'a donné aucune trace d'acide métastannique. Donc, le plomb se dépose avant l'étain.

561. Force contre-électromotrice de polarisation des sels de plomb. — Tous nos travaux antérieurs ont été faits principalement sur les chlorures, qui nous fournissent le plus grand nombre de sels solubles, pour servir de points de comparaison, mais le chlorure de plomb n'est soluble que dans 135 parties d'eau froide. Son équivalent électrochimique, 139 en grammes, exige $18^{gr},765$ à saturation. Je ne puis donc en essayer 1 équivalent ou $\frac{1}{4}$ d'équivalent par litre, et je suis obligé de m'adresser à l'azotate.

La thermochimie indique, pour le chlorure, 77c,9, mais il est bivalent, donc la moitié en équivalent électrochimique, 38c,95, soit 1v,69. Les tables de Berthelot n'indiquent pas les calories de l'oxyde de plomb hydraté, mais anhydre ; pourtant, comme l'acide chlorhydrique, pour s'unir à l'oxyde de plomb précipité, fournit 7c,7 en monovalents, nous pouvons le calculer.

Si nous prenons les calories en monovalents, nous aurons :

PRODUITS DÉFINITIFS		PRODUITS INITIAUX	
Chlorure de plomb dissous.	38c,95	Acide chlorhydrique.....	39c,4
Eau.....	34c,5	Chaleur de combinaison ...	7c,7
		Oxyde de plomb hydraté...	26c,35
TOTAL....	73c,45	TOTAL....	73c,45

soit 26c,35 pour l'oxyde de plomb hydraté, au lieu de 25c,4 pour l'oxyde anhydre. Ajoutons maintenant 7c,7 pour la formation de l'azotate de plomb dissous : nous trouverons 34c,05, soit 1v,47; et 10c,7 pour la formation du sulfate : nous obtiendrons 37c,05, correspondant à 1v,61. Mais ici nous avons à compter avec un fait nouveau : avec une anode en charbon ou en platine, l'azotate de plomb dépose du plomb à la cathode, du bioxyde de plomb à l'anode, et forme un accumulateur. Sa résistance en volts, mesurée par la méthode classique (Voir **512**, *fig.* 37), est de 1v,8.

562. Résistance des sels de plomb. — La résistivité des sels de plomb a donc été prise au moyen de l'azotate de plomb, desséché à l'étuve, et dissous à raison d'un quart d'équivalent électrochimique ou 41gr,375 du litre, et d'un courant d'accumulateurs de 88 volts, dont 86v,2 effectifs. La résistance trouvée a été 56,50 ohms-centimètre.

Le bain de plomb, indiqué dans Roseleur, au plombite de potasse, a donné, de son côté, une résistance de 7,44 ohms-centimètre. Il est donc très conducteur relativement.

563. Électrométallurgie du plomb. — On connaît les méthodes de métallurgie ordinaire. Il y en a trois : 1° la réduction du sulfure de plomb par le fer; 2° la transformation par le grillage du sulfure de plomb en sulfate et sa réduction par le charbon ; 3° le mélange de sulfure de plomb et de sulfate de plomb donne du plomb métallique et de l'acide sulfureux. Dans le second cas, l'acide sulfurique et l'oxyde de plomb sont réduits par le charbon ; dans le troisième, par le soufre.

Wagner, *Fischer* et *Gautier* signalent deux procédés d'électrolyse aqueuse, dont le premier avec une dissolution d'azotate de soude, et des anodes de sulfure de plomb fondues et comprimées, devenant con-

ductrices ainsi ; il n'aurait pas reçu de réalisation pratique ; l'autre de raffinage du plomb dans un bain de sulfate de plomb, dissous dans l'acétate de soude, par la *Electrometall. Refining Company*, de New-York, et qui fournit du plomb très pur ; l'argent, l'arsenic et l'antimoine restent dans les anodes. L'argent est ensuite fondu avec du nitre et du borax.

Que valent ces méthodes, après une étude complète de toutes les réactions électrolytiques du plomb ? L'azotate de soude forme bien, au pôle positif, de l'azotate de plomb, du soufre que l'on recueille, comme il est dit, et de plus du bioxyde de plomb, et au pôle négatif le sodium reforme de la soude aux dépens surtout de l'azotate de soude transformé en azotite, avec excès de soude. Quand le sel de plomb y parvient, la soude y précipite de l'oxyde de plomb, et une partie se redissout à l'état d'azotite jaune polybasique et de plombite de soude ; cette partie dépose du plomb mal aggloméré et chargé de produits impurs. Mais le bain choisi est plutôt un bain qui sert à préparer l'oxyde (574), et ne donnant le métal que comme accident de fabrication.

Quant à la solubilité du sulfate de plomb dans l'acétate de soude, elle est excessivement faible.

Perfectionnons maintenant ces méthodes. — La fusion du sulfure de plomb n'est pas facile ; de plus, il attaque les creusets en silicates, se réduit dans ceux de fer, et même de charbon au contact de l'air, et il est bien cassant pour le comprimer ensuite. Aussi n'ai-je eu ces résultats qu'avec des fragments concassés et placés autour de l'anode. C'est à se demander s'il ne vaudrait pas mieux conserver les moyens actuels, qui permettent si facilement de le réduire et de le purifier même d'arsenic et d'antimoine, par le grillage ou par les fondants alcalins.

Mais, si l'on tient à employer un procédé électrolytique, le meilleur bain est le chlorate de soude, contenant du plomb à l'état de chlorate. Les arsénites et arséniates, antimonites et antimoniates, s'ils ne sont pas réduits à l'anode, ne sont insolubles qu'en liqueur neutre, et alors se séparent. Comme dans tous les sels formés par des acides, le plomb ne se dépose qu'en petites paillettes qu'il faut refondre. N'est-il pas plus simple d'opérer par la voie ordinaire ? L'oxyde de plomb, dissous dans la soude, pour un courant de 0ᵃ.25 par décimètre carré, donnerait un dépôt de plomb ayant les qualités commerciales, mais la soude attaque mal l'anode, dégage de l'oxygène sur le sulfure ou sur le plomb et forme du bioxyde. Le problème serait donc le suivant : attaquer l'anode par du chlorate double, bien neutre, et ajouter un excès de soude à la cathode, pour un bon dépôt. Comme un précipité se formerait à la jonction des liquides, placer un diaphragme percé de trous et de préférence en dessous des anodes, où cet oxyde tomberait par sa densité. Le problème

ne serait pas pour cela résolu : les composés de l'arsenic et de l'antimoine viendraient s'y dissoudre, s'ils ne sont pas réduits entièrement, le soufre en souiller les dépôts, et toutes les impuretés s'y rendraient, malgré la difficulté de maintenir l'un des compartiments alcalin, et l'autre neutre. Il vaut donc mieux renoncer au traitement du minerai.

Donc la solution est celle-ci : réduire le plomb et le purifier, et ne le traiter que s'il est argentifère avec le chlorate double. L'argent reste dans les anodes, et le plomb doit être refondu. Si l'on se sert de chlorate de soude mêlé de soude, on réussit, mais avec des pertes. En fusion ignée, rien de pratique, nous le verrons, ne peut être conseillé.

564. Caractères du plomb ; le plomb employé comme anode. — Le plomb est un métal mou, d'un aspect grisâtre ; sa densité est considérable : il pèse 11^{kg},350 du décimètre cube. Il fond vers 350° et se vaporise au rouge. Il est peu attaqué par les acides sulfurique, fluorhydrique, même à chaud, et peut servir à la confection de chambres de plomb, de cornues de plomb. Il est souvent argentifère (Voir ÉLECTROMÉTALLURGIE DE L'ARGENT).

Le plomb, mis comme anode dans l'acide chlorhydrique concentré ou étendu de son volume d'eau, se couvre de chlorure de plomb peu soluble, sans dégagement de chlore ; l'hydrogène se dégage d'abord au pôle négatif. A la longue, et en agitant, le plomb se dépose à la cathode, toujours accompagné d'hydrogène. Le chlorure, peu soluble, tombe au fond du vase ou se dépose sur l'anode, et, sous 10 volts, le courant baisse à 0^{a},03.

Dans l'acide azotique étendu ou concentré, il se dégage du bioxyde d'azote, avant le passage du courant. L'anode blanchit, car, même dans l'eau pure, l'azotate de plomb n'est soluble qu'à 1/40 0 ; si l'acide est étendu, il se dégage d'abord de l'hydrogène sur la cathode, et du bioxyde d'azote, s'il est concentré. Puis le plomb se dépose à son tour ; mais, dans le second cas, se redissout, en dégageant à nouveau du bioxyde d'azote ; l'acide azotique se charge de produits nitreux et d'azotite de plomb. On sent, dans le laboratoire, une forte odeur de peroxyde d'azote.

Dans une dissolution d'azotate de soude très étendue, et dans laquelle l'azotate de plomb est deux fois plus soluble que dans l'eau, le liquide devient laiteux, un précipité abondant se forme au fond du vase et un peu de plomb se dépose sur la cathode. Le précipité est blanc ; redissous, le sulfure de sodium le précipite en noir, la soude en blanc : protoxyde de plomb, très soluble dans l'acide acétique.

Dans l'acide sulfurique, coupé de deux ou trois parties d'eau, il se forme, sur l'anode, du bioxyde de plomb, il y a beaucoup d'hydrogène et un peu de plomb déposé sur la cathode. L'oxygène se perd légèrement.

et les électrodes, reliées à un galvanomètre, renvoient le courant: principe des accumulateurs actuels.

Dans l'acide phosphorique, du phosphate de plomb, sans trace de bioxyde, se dépose sur l'anode, le liquide devient laiteux, et il y a un peu de plomb et beaucoup d'hydrogène à la cathode.

Dans le bicarbonate de soude, il se forme du bioxyde à l'anode, et un peu de plomb se dépose à la cathode. Dans le carbonate neutre, l'oxygène et l'hydrogène se dégagent. Il se fait du bioxyde et pas de plomb.

Dans l'acide acétique, je dois supprimer les 8 ohms de résistance, que j'avais mis sur mes cinq accumulateurs depuis le début, le courant n'est que de $0^{a},08$ seulement; le plomb s'y dissout à l'anode, s'y dépose spongieux à la cathode; pas d'oxygène ni d'hydrogène.

Dans l'acide tartrique, sans les 8 ohms, le courant remonte à $0^{a},3$, le plomb se dissout et donne un dépôt assez abondant. Il y a du bioxyde sur l'anode, l'hydrogène est en assez grande quantité, et l'oxygène faible.

Dans l'acide oxalique, en remettant le rhéostat, le courant monte à $0^{a},5$. Il s'y maintient, quoique l'oxalate formé soit peu soluble. Il y a beaucoup de précipité d'oxalate, un peu de plomb, et le bioxyde s'y forme nettement. L'acide azotique, ajouté à ce bain, ne parvient pas à dissoudre tout le précipité, et ne remonte le courant qu'à $0^{a},55$. L'oxygène et l'hydrogène sont abondants.

Dans l'hydrate de potasse, du bioxyde de plomb et de l'oxygène se forment à l'anode, du plomb et de l'hydrogène à la cathode. Malgré les 8 ohms, il passe $0^{a},45$.

Dans le cyanure de potassium, il se forme un cyanure blanc, mêlé de cyanure jaune et instable. Le bioxyde de plomb, mis dans le cyanure de potassium, y fait entendre un léger cliquetis, y forme un précipité, mais ne le colore pas. La couleur jaune a disparu de l'anode le lendemain matin. Ce doit être un percyanure instable.

Le plomb donne beaucoup de ces composés colorés, comme le minium, rouge; le chlorosulfure, jaune rougeâtre, que j'avais obtenu en attaquant l'anode de sulfure de plomb dans le chlorure de sodium; l'oxychlorure, jaune d'or. L'acide chlorhydrochlorique, ou l'eau régale, en redissolvant le bioxyde de plomb, le jaunit, puis forme un liquide jaune: perchlorure.

Dans l'azotate de plomb, le plomb se dissout et dépose des paillettes cristallines sans adhérence, quelles que soient les résistances que j'interpose pour faire tomber le courant. L'acétate de plomb opère de même; mais le plombite de potasse ou de soude, amené par un rhéostat à ne pas dépasser $0^{a},25$ par décimètre carré, fournit un dépôt excellent, et, quoique ayant quelque défaut pour l'attaque de l'anode de plomb, donne le vrai bain de plombage.

Quant à l'azotate de soude, il semble le bain qui convient à la préparation du protoxyde; mais le sodium, s'y oxydant aux dépens de l'acide azotique de préférence à l'eau, le charge d'azotite, dont le caractère polybasique lui permet de redissoudre un peu de protoxyde de plomb, de décharger le métal sur la cathode, et de faire perdre une partie de cet oxyde, peut-être même d'introduire un azotite insoluble comme impureté dans cette fabrication, bien que je n'en connaisse pas. Le chlorate étant exempt de cette décomposition, j'ai essayé de le substituer à l'azotate; il travaille dans la perfection.

Conclusion. — Ces données nous seront excessivement utiles. L'acide chlorhydrique, bien qu'un peu lent, nous permettra de déposer le plomb à son rang de dépôt, dans les analyses, sans trace de bioxyde; l'acide azotique chaud et concentré, le bioxyde, sans trace de plomb; l'azotate de soude, et mieux le chlorate pour obtenir un produit pur et faire une opération soignée, de préparer le protoxyde; le plombite de potasse ou de soude, pour les bains de plombage, de préférence à l'azotate ou à l'acétate, et pour l'*irisation* des métaux; les acides organiques sont souvent conseillés dans les analyses : ils n'empêchent pas la formation de bioxyde; l'acide sulfurique sert pour les accumulateurs. Plusieurs sels insolubles peuvent être fabriqués directement : chlorure, phosphate, chromate, sulfate.

565. Effet inverse produit par une anode insoluble dans un sel de plomb. — Le peu de bioxyde qui se forme sur une anode de plomb, disparaissant avec l'acide chlorhydrique, qui donne du chlore et non de l'oxygène, presque nul avec de bons dissolvants, comme l'acide azotique ou acétique, atteignant son maximum avec l'acide sulfurique, qui forme un sulfate presque insoluble, devient la règle au contraire avec une anode de platine ou de charbon, dans les sels de plomb et dans les plombites alcalins.

Aussi, le chlorure et le sulfate de plomb étant un peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, ai-je pu, sur fond de platine, dissoudre en vingt-quatre heures 1 gramme de sulfure de plomb, pour rechercher l'argent qu'il contenait et en déposer tout le plomb sur la cathode, sans trace de bioxyde. Inversement, le *Laboratoire de Munich*, en opérant à 50° et avec une suffisante acidité, 7 à 20 0/0 d'acide, a pu doser l'azotate de plomb, en déposer tout le plomb en bioxyde à l'anode, sans trace de plomb à la cathode.

De là, la possibilité de séparer le plomb des métaux qui se déposent avant lui à la cathode, comme M. *Riche* l'a établi.

Mais nous avons à signaler aussi un effet bien remarquable qu'en a tiré *Nobili*, qui, au moyen d'un bain de plombage et d'un courant nota-

blement réduit, produisit des dépôts de bioxyde très mince sur une anode de cuivre, avec des reflets de couleurs concentriques, qu'on appela les *Anneaux colorés*. Sur une anode en métal précieux, on voit se former successivement toutes les couleurs du prisme, et cette *irisation* des métaux a permis de réaliser sur les bijoux ces teintes merveilleuses, qui constituent l'Art nouveau. Nous les étudierons à l'Article du Plombage et au Ch. de l'Or.

Nettoyage des électrodes. — Le plomb fond, bien que lentement, dans l'acide azotique ; si l'on chauffe, la dissolution s'accélère, ce que l'on fait si le dépôt est important. Quant au bioxyde de plomb, les produits nitreux le décomposent très rapidement. Une lame de plomb ou de cuivre dégage assez de bioxyde d'azote pour redissoudre le bioxyde de plomb, en le réduisant dans l'acide. Si c'est une lame de platine, on la touche avec un fil de cuivre dans le bain, elle devient électronégative, le bioxyde d'azote s'y rend, et le peroxyde de plomb se réduit et fond aussitôt dans l'acide.

566. Actions secondaires du plomb. — Lorsqu'on électrolyse l'azotate de plomb et qu'on laisse les petites paillettes de plomb, déposées au pôle négatif, en contact de douze heures avec le liquide, on constate que celui-ci a pris une teinte jaune, qui est due à la formation d'azotite de plomb. Si le liquide est acide, par l'agitation il se dédouble en azotate et bioxyde d'azote qui se dégage. Le plomb exerce aussi une action sur l'azotate alcalin, que nous étudierons à la suite.

L'électrolyse des sels de plomb sur anode insoluble donne du bioxyde de plomb, mais l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique l'empêchent de se produire. Il n'en est pas de même des chlorures, en présence de la potasse et de la soude : le chlore se dégage avant l'oxygène des oxacides, sauf dans ceux qui sont d'une affinité très faible, mais la potasse et la soude libres dégagent toujours leur oxygène, avant le chlore des chlorures, en milieu alcalin. Le bioxyde de plomb est détruit par certaines substances organiques, mais pas entièrement ni instantanément dans les bains galvaniques.

Il est des acides, comme les acides sulfurique, carbonique, qui provoquent la formation du bioxyde de plomb sur l'anode de plomb elle-même ; l'acide phosphorique, au contraire, n'en fournit pas.

Le plomb fait déposer avant lui les métaux qui suivent, et se dépose avant ceux qui précèdent.

Le plomb se dépose avec l'arsenic. — Je dissous, dans l'acide chlorhydrique étendu de moitié eau, du protoxyde de plomb hydraté, auquel j'ajoute un peu d'arsénite de soude, puis je fais passer un courant de 0ᵃ.05 par décimètre carré. Je redissous le métal déposé dans l'acide azotique ;

j'avais obtenu un beau plombage : une première fois, j'avais ajouté de l'acide chlorhydrique, et j'avais eu un précipité de chlorure de plomb, que le sulfure d'ammonium avait noirci. Mais il faut éviter la formation de chlorosulfure de plomb, jaune rougeâtre, qu'on prendrait pour un précipité de sulfure d'arsenic. Je recommence donc, et, comme l'acide azotique dissout trop lentement, j'ajoute une très faible partie d'acide chlorhydrique, puis du sulfure de sodium, après neutralisation par du carbonate de soude goutte à goutte ; ce sulfure, qui a séjourné avec de la poudre d'argent, est tout à fait exempt de polysulfure. J'obtiens un précipité jaune verdâtre. Je recommence l'opération exactement de la même façon, au moyen du protoxyde de plomb dissous dans l'acide azotique et de la même quantité d'acide chlorhydrique. Le sulfure de sodium n'y produit rien de semblable. C'était donc de l'arsenic.

II. SE DÉPOSE AVANT LE SILICIUM. — Je verse du plombite de soude dans l'acide chlorhydrique, et j'ajoute un peu de la dissolution chlorhydrique de silicate d'alumine, dont j'ai tant de fois parlé. Mais la liqueur est trop acide, et je n'ai que de l'hydrogène. Je la neutralise peu à peu jusqu'à l'apparition d'un léger trouble, au moyen du flacon compte-gouttes et du carbonate de soude. Il passe 0ᵃ,1 par décimètre carré. L'acide azotique étendu de moitié eau dissout assez bien le plomb déposé ; je neutralise par l'ammoniaque, qui éprouve un retard, pour précipiter l'oxyde des sels de plomb, et j'amène à la neutralisation absolue par l'acide acétique versé goutte à goutte : je n'ai aucun précipité, alors que la dissolution de silice en donne des masses, traitée par ce mélange. Le lendemain, il y a quelques matières blanchâtres qui flottent dans le liquide : le sulfure de sodium les noircit instantanément.

Ajoutons, comme action secondaire, que la présence des carbonates, sulfates, chlorures, iodures, phosphates, chromates, etc., produit des précipités insolubles dans l'électrolyse des sels de plomb.

567. Dernier mot de la fabrication électrolytique des azotites. — La fabrication des azotites est celle que nous avons le plus étudiée dans cet ouvrage.

D'abord, au CH. DE L'ACIDE AZOTEUX (**148** et **149**), nous avons constaté la réduction au pôle négatif, avec vase poreux, des azotates alcalins, produisant des azotites polybasiques ; puis, nous avons remplacé le vase poreux par une combinaison ingénieuse, pour faire monter l'oxygène et faire descendre l'acide azotique, conserver ainsi la neutralité de la dissolution, nous avons écarté l'acide carbonique de l'atmosphère qui gênait, et, avec beaucoup de patience et de minutie nous n'avons pu dépasser 67 0/0 d'azotite dans l'azotate, avec un rendement de 0,223 seulement du courant employé ; mais nous en avons tiré de l'azotite d'argent

chimiquement pur, qui, par les chlorures correspondants, a permis de fabriquer tous les autres dans des conditions parfaites.

Puis, il n'est pas un métal dont nous n'ayons étudié l'action sur son azotate. Quand elle était plus marquée, comme pour le nickel, le cobalt et le zinc, nous en avons fait une étude plus approfondie (**444, 467** et **484**) ; nous avons attaqué un azotate alcalin par du nickel ou de la grenaille de zinc, en dosant l'azotite formé. Il était peu important.

Or le plomb est le métal classique des azotites. Portez à l'ébullition prolongée plus de 2 à 3 équivalents de plomb dans une dissolution d'azotate de plomb, peu à peu vous transformerez l'azotate en azotite rose quadribasique, auquel l'acide carbonique peut enlever son excès de base, et l'azotite monobasique qui en résultera, traité par un carbonate alcalin, donnera, par double décomposition, un azotite alcalin.

J'ai d'abord fait macérer pendant dix mois du plomb réduit dans une dissolution de 40 grammes d'azotate de soude, que j'ai portée plusieurs fois à 80°. Le caractère des azotites y était bien marqué : le sulfate de fer y devenait très brun, et l'acide sulfurique dilué y dégageait franchement du bioxyde d'azote.

Comme l'acide carbonique était sans effet sur lui, je l'ai traité par un courant d'acide sulfhydrique, pour en précipiter tout le plomb qui formait un excès de base, et le ramener à l'état monobasique, et j'ai filtré. Puis j'ai versé dans la burette graduée une dissolution d'acide sulfurique à 1 équivalent par litre, ou 0,001 équivalent par centimètre cube. Pour savoir le moment précis où l'acide azoteux serait chassé et où le liquide commencerait de devenir acide, j'ai employé le carbonate de chaux en poudre fine et de très menus cristaux de sulfate de fer, qui immédiatement s'est transformé en sulfure, soluble dans les acides. Le réactif le plus sensible a été le carbonate de chaux ; il a fallu 8 centimètres cubes avant qu'il dégage de l'acide carbonique, en agitant sans cesse, et le sulfure a commencé de se dissoudre et de brunir par les produits nitreux dégagés. Ceci représentait 0,008 équivalent par rapport à l'équivalent 85, soit $0^{gr},680$. Il ne faut pas oublier que l'acide azoteux se décompose pour $\frac{1}{3}$ en acide azotique, qui ne perd pas son acidité, et $\frac{2}{3}$ en bioxyde d'azote qui la perd. Il y avait donc, en faisant cette correction, $1^{gr},02$ d'azotate transformé en azotite, dont l'acide sulfurique avait dosé les deux tiers $= 0^{gr},680$. C'était encore trop peu important.

J'ai alors abordé l'électrolyse à chaud des azotates de potasse et de soude. Dans un petit creuset au-dessus d'une lampe à alcool, je fondais l'azotate avec deux fils de fer comme électrodes, car le charbon y aurait brûlé dans le salpêtre au rouge.

La première expérience a été faite avec une anode de plomb fondu

pour retenir l'oxygène, le fil de fer positif était préservé du contact du sel en fusion par un tuyau en terre de pipe, échancré dans le bas pour assurer le contact des métaux. Ce contact ne s'est pas maintenu, et le fer a travaillé seul. Il s'est dégagé un peu d'oxygène, et formé du peroxyde de fer, car l'azotate de fer comme celui de plomb sont détruits à cette température. Le tanin, dissous dans l'ammoniaque, n'indique, dans l'azotite repris en dissolution aqueuse, que très peu de fer, et encore après réoxydation par l'acide chlorhydrochlorique. Le plomb est intact. L'azotite est alcalin, et l'azotate de cobalt y est précipité en bleu; j'ajoute de l'acide azotique, et il se précipite un peu de jaune de cobalt : caractère des azotites.

La seconde opération a été faite au moyen d'un fil de fer plombé, pour assurer le contact; mais le plomb s'est oxydé, l'oxyde l'a séparé en fragments divers; il y a beaucoup de fer, qui s'est coloré en noir violacé peu à peu par le tannate d'ammoniaque au contact de l'air; le plomb est à l'état de plombate de soude, et ses réactions y sont un peu masquées. Comme réaction des azotites, je n'ai presque rien.

La troisième opération a été faite avec le fer seul dans l'azotate de soude, et m'a donné franchement la précipitation de jaune de cobalt. J'ai ajouté du chlorure de potassium : il a augmenté notablement.

La quatrième, au moyen d'un fil de fer étamé et d'une anode en plomb fondu bien établie, et qui a travaillé parfaitement. J'avais remplacé par l'azotate de potasse. Cette fois, la dissolution de l'azotite formé, mêlée d'azotate de cobalt, et amenée à la neutralisation par l'acide azotique, puis laissée en contact la nuit, m'a fait un beau précipité de tout le sel de cobalt. Mais, pour que le plomb travaille, il faut qu'il soit abondant, car l'oxydation le déplace toujours. Le fer constitue une impureté que je retrouve constamment, tandis que, pour le plomb, je n'ai pu l'y découvrir, à la dernière électrolyse, par les réactifs.

L'opération avait donc complètement réussi; je m'étais assuré que les sels en fusion ne dégageaient pas de gaz, sans courant, et que c'était bien une action d'électrolyse. Mais *Wagner*, *Fischer* et *Gautier* venaient de publier leur *Traité de Chimie industrielle*, où ils signalaient cette préparation sans courant, ce qui ne peut se faire qu'en élevant un peu plus la température. C'était une grande simplification, qui venait clore la série des recherches en cette matière.

Ils signalaient, comme impuretés, de l'azotate de soude non décomposé, de la soude libre, de l'oxyde de plomb tenu en dissolution, et les impuretés du nitrate, comme le chlorure de sodium, etc. Ils recommandaient, comme nous l'avons fait, la neutralisation par l'acide azotique ou sulfurique dilué, puis l'emploi d'azotate de plomb, pour faire disparaître

l'oxyde de plomb en solution alcaline, la concentration et des cristallisations successives.

Ils faisaient suivre de divers autres moyens de préparation d'un produit que le commerce livre avec une pureté de 95 à 98 0 0, et qui sert pour les combinaisons azoïques, employées à la production des couleurs nouvelles.

Fidèle à notre programme, nous avions dès 1898 trouvé une fabrication laborieuse, donnant tous les azotites à l'état pur, puis cherché des moyens plus industriels, de façon à épuiser le sujet; nous avions prouvé, là comme ailleurs, la possibilité pour une question antérieurement posée, *mais nous n'avions qu'à nous incliner devant une simplification comme* celle-là, qu'avec un peu moins de précautions nous aurions trouvée nous-mêmes plus rapidement.

568. Dosage du plomb à l'état métallique. — En chimie ordinaire, le plomb est dosé à l'état d'oxalate, en liqueur neutre et ne contenant pas de sels ammoniacaux; de sulfate ou chlorure, dont on précipite les dernières traces avec de l'alcool. On se sert aussi de l'hydrogène sulfuré pour le transformer en sulfure, que les sulfures alcalins ne redissolvent pas : on le sépare ainsi des sulfures d'antimoine et d'étain. Le bismuth peut être séparé par l'acide sulfurique et l'alcool, qui précipitent tout le plomb, ou mieux par une lame de plomb, qui précipite le bismuth à l'état métallique. *La précipitation du plomb par l'acide sulfurique et* l'alcool réussit aussi pour le séparer du cuivre et du mercure.

Les procédés d'analyse, indiqués par M. *Riban*, peuvent se classer ainsi :

L'acétate de plomb ou un plombite alcalin donnent du plomb à la cathode, du bioxyde à l'anode. C'est vrai, mais cela ne peut nous servir. J'essaye l'acide oxalique et l'azotate; il est peu soluble, comme nous l'avions constaté, et donne Pb et PbO^2, d'après l'essai que j'en ai fait : il ne peut davantage nous être utile. Nous arrivons ainsi au système partout préconisé : l'azotate, avec excès d'acide, pour redissoudre tout le plomb à la cathode, et le *Laboratoire de Munich* fait des expériences pour déterminer la quantité d'acide. Il conclut : 7 à 20 0/0, mais opère à 50°. Par là, il lève une première difficulté : l'azotate, peu soluble dans l'eau, et moins encore dans l'acide, à chaud le devient ; le plomb s'attaque mieux. Je refais les expériences : l'azotate porphyrisé, dans l'acide à 36° B., se dissout à peine, se charge d'azotite jaune et dégage abondamment du bioxyde d'azote; à 18° B., les résultats sont tout de suite excellents. Enfin, on ajoute de l'azotate de cuivre, le cuivre se dépose avant, et on est complètement débarrassé du plomb à la cathode.

Le bioxyde de plomb se dépose seul à l'anode. On n'est pas sorti pour cela de l'ère des difficultés : l'argent, le bismuth, le manganèse forment

aussi des peroxydes, et leur séparation est déclarée impossible. On conseille l'acide oxalique pour l'argent, et Vortmann, qui préfère le dosage en plomb métallique, pour en éviter l'oxydation à l'air, le dépose à l'état d'amalgame, et emploie un azotite alcalin pour détruire le bioxyde de plomb à l'anode. Il me reste de l'azotite, je l'essaye, et je n'arrive pas aux mêmes conclusions : j'ai du plomb et du bioxyde.

Comparons maintenant avec les méthodes de MM. *Hollard* et *Bertiaux* :

1° Immédiatement l'azotate ou le sulfate avec 80 centimètres cubes d'acide azotique à 36°. C'est bien, mais pourquoi le sulfate ? il est bien peu soluble.

2° L'azotate de plomb et de cuivre, et seulement 12 centimètres cubes (dans 300) d'acide azotique. C'est mieux ; il y avait aussi une question : le peu d'adhérence du peroxyde, et la difficulté d'en déposer beaucoup, même 1 gramme. Leurs lames sont larges, et la méthode est d'un seul coup la meilleure.

3° Le sulfate ou le sulfure, dissous dans l'azotate d'ammoniaque. C'est peu soluble, et l'ammoniaque est mauvaise pour le peroxyde.

Mais voici plus grave : l'antimoine, le bismuth, le manganèse et l'argent se retrouvent dans le peroxyde. L'arsenic et le phosphore en entravent la formation.

Ils s'adressent alors à la chimie ordinaire, précipitent le plomb et le bismuth ensemble par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide, reprennent le précipité de sulfure de plomb et de bismuth, les redissolvent, précipitent le plomb seul par l'acide sulfurique et l'alcool, opèrent la dissolution du sulfate isolé et l'électrolysent.

Ils séparent l'étain par l'acide azotique et électrolysent l'azotate de plomb, resté seul.

Pour l'alliage : bismuth, plomb et étain, ils précipitent le bismuth et le plomb au moyen d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque, lavent les précipités avec le sulfhydrate d'ammoniaque, puis avec une dissolution d'hydrogène sulfuré, les réoxydent par l'acide azotique étendu de 2 parties d'eau et bromé, qu'ils chassent ensuite par l'acide sulfurique. Ils reprennent par le carbonate d'ammoniaque et le cyanure de potassium, et reprécipitent par l'hydrogène sulfuré. Ils enlèvent ainsi les dernières traces d'étain et de cuivre. Il ne reste plus qu'à les faire passer à l'état de sulfates (Voir plus haut) pour leur séparation électrolytique.

Dans l'analyse du plomb industriel, l'arsenic et l'antimoine sont dosés par distillation graduée, à l'état de chlorure.

En quoi ma méthode diffère de toutes les autres. — Tout autre était le chemin que j'avais suivi parallèlement à ces travaux, et je m'explique ici pour qu'on ne me reproche pas de ne pas tenir un compte suffisant des études antérieures. Dès 1896, j'avais électrolysé tous les métaux ensemble

à l'état de chlorures, tous s'étaient déposés à leur rang, et leurs caractères avaient été reconnus.

Quel est donc le savant qui a dit : N'employez jamais l'acide chlorhydrique. Il aurait dû plutôt en réclamer le monopole !

Quelques-uns faisaient exception à la règle. Je les ai traités aux chapitres correspondants, comme l'argent, que je sépare ainsi, et que j'électrolyse, après l'avoir redissous, si je le désire ; l'antimoine et l'étain, que je sépare par l'acide azotique quand il n'y a que le second, par l'hydrogène sulfuré, avec redissolution dans les sulfures alcalins, quand ils sont réunis. Mais alors j'emploie comme dissolvant l'acide chlorhydrochlorique, à froid. J'en évite ainsi la vaporisation, soit par le chlore qui les entraîne au pôle positif dans l'atmosphère, soit en opérant la dissolution générale des métaux et minerais par l'eau régale.

Au pôle négatif, aucun métalloïde ne me gêne : au maximum d'oxydation, tous sont devenus irréductibles. Je n'ai plus à craindre les peroxydes : les acides organiques et les azotites m'en ont donné : l'acide chlorhydrique, jamais. Les métaux désormais se déposeront tous à leur rang ; presque aucun ne manquera à l'appel.

Reprenons maintenant les difficultés précédentes : l'antimoine est enlevé du bain, l'étain également ; le bismuth est déposé, quand j'arrive au plomb ; le manganèse, en présence de l'acide chlorhydrique, ne peut pas même faire de bioxyde : il attendra son tour de dépôt ; l'acide arsénique est devenu irréductible. Je l'enlèverai, quand je le voudrai, au moyen de l'acide sulfureux, qui le rendra réductible ; l'acide phosphorique ne me gêne pas pour l'instant.

Tout est résolu. Maintenant, voici deux objections :

1° Le chlorure de plomb est peu soluble, mais il l'est un peu plus, surtout à chaud, et même à froid, dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, et le devient entièrement quand il a commencé de se perchlorurer.

2° Le plomb déposé est oxydable. C'est ce que nous examinerons au CH. DES ANALYSES. D'ailleurs, il y a deux moyens de le doser : ou le dessécher et le peser, ou le redissoudre, quand il a été complètement isolé, et alors tous les moyens sont bons.

Voilà la supériorité de ma méthode ! Comparez-la au mal qu'on s'est donné et à l'insécurité des résultats qui en a été la cause, et jugez !

569. Usages du plomb et de ses composés. — Les usages du plomb sont très nombreux. On en fait des feuilles pour la couverture des toits ou pour la garniture des chaudières à concentration des dissolutions acides, la confection des cornues, des chambres de plomb pour

la fabrication de l'acide sulfurique ; en en étire des tuyaux pour la conduite des eaux et du gaz.

On l'emploie aussi allié à un certain nombre de métaux, comme l'étain, l'antimoine ou le zinc. La soudure des zinguistes est un alliage de plomb et d'étain ; allié à l'antimoine, il forme l'alliage des caractères d'imprimerie ; avec 3 à 8 millièmes d'arsenic, il acquiert la propriété de se séparer en petites gouttelettes, quand on le verse d'une certaine hauteur étant fondu, et sert à la préparation du plomb de chasse. Sa fusibilité, sa malléabilité, son inaltérabilité dans un grand nombre de cas le destinent à une masse d'emplois.

Ses oxydes ne sont pas moins recherchés ; le minium sert de première couche, très solide, pour la peinture ; son carbonate, comme ce dernier, sert de mastic résistant même à la vapeur sous pression, à plus forte raison formant des couvertures excellentes pour préserver le bois et le fer contre les agents atmosphériques. Le minium est employé également pour la fabrication du cristal, le plomb pour la coupellation de l'or et de l'argent, le chromate pour les analyses organiques, afin de brûler les substances combustibles, là où l'oxyde de cuivre est impuissant.

L'acétate a reçu divers emplois et le silicate forme le vernis des poteries communes.

Pour nous, électrochimistes, l'acide sulfurique et le plomb sont la partie active des accumulateurs, mais ce sujet est si important qu'au lieu de l'intercaler ici nous le placerons à la fin de ce chapitre, pour lui donner toute l'ampleur qu'il mérite.

OXYDES ET SELS DE PLOMB

570. Oxydes. — Le plomb fournit avec l'oxygène trois oxydes importants : le protoxyde, appelé massicot, et litharge quand il a été fondu ; le bioxyde ou acide plombique, et le minium qui est une combinaison des deux.

571. Production de ces oxydes. — 1° Comme on l'a vu au 564, une anode en plomb dans une dissolution d'azotate de soude produit de l'azotate de plomb sur l'anode, de la soude sur la cathode ; les deux se rencontrent, équivalent pour équivalent, et précipitent du protoxyde de plomb hydraté. Mais le sodium porte son action pour réduire l'azotate de soude en azotite, plutôt que sur l'eau, les azotites polybasiques se forment aisément, l'oxyde de plomb y devient légèrement soluble, et c'est lui, si le liquide en contient en dissolution, que le sodium réduira en premier. Il y a donc un peu de plomb déposé sur la cathode. Je ne crois

pas qu'il puisse se produire d'azotite basique, comme impureté pouvant se trouver dans l'oxyde, quand on l'a débarrassé du sel en dissolution par des lavages : il y a plutôt à craindre que le sel alcalin, qui est toujours rendu intact après ces opérations, ne contienne des azotites de soude et de plomb, et ne soit devenu impropre à un autre usage.

Je me suis assuré que le chlorate de soude forme un chlorate de plomb très soluble, qu'il travaille dans la perfection et qu'il est parfaitement régénéré après l'opération. Il y a donc utilité à le substituer à l'azotate pour une préparation soignée ; il est plus cher, mais rien n'en est perdu.

2° Les études précédentes (**565** et **568**) nous ont montré avec quelle facilité le bioxyde pouvait être produit sur une anode insoluble, dans l'électrolyse de l'azotate de plomb. Il y a trois cas à envisager : 1° dans l'azotate simple, la solubilité n'est que de 14 0/0 à froid, et le plomb se dépose en proportion égale à la cathode ; 2° dans les azotates doubles de potasse, de soude, d'ammoniaque ou de chaux, l'azotate de plomb jouit d'une solubilité double (on verra plus loin le parti que nous en avons tiré dans l'étude des accumulateurs) ; 3° mêlé d'acide azotique, celui-ci redissout le plomb à la cathode, mais il faut chauffer, pour faciliter cette attaque et pour augmenter la solubilité de l'azotate, plus faible encore en liqueur acide, et opérer sous la hotte d'aspiration à cause des vapeurs nitreuses qui se dégagent. Je conseille d'amener l'acide à 18° B.

3° La dissolution de l'acide plombique dans la potasse en fusion ignée demande quelques soins de fabrication. Mais, quand on l'a obtenue, il suffit de la faire agir, par double décomposition aqueuse, sur une dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse, pour obtenir du minium hydraté, qui, calciné, fournit un minium anhydre de première qualité (*Fremy*). C'est peut-être plus compliqué que la méthode industrielle, mais on est récompensé par la beauté du produit.

572. Actions secondaires de ces oxydes. — L'étendue exceptionnelle que nous avons donnée à l'étude du métal laisse peu de chose à dire pour ses oxydes. Signalons cependant l'action du chlore sur le carbonate ou l'oxyde, comme formant de l'acide plombique ; si le chlore est fourni par l'électrolyse d'un chlorure alcalin, il se dépose en même temps du plomb, quand on opère avec l'oxyde, et il existe un certain nombre d'oxychlorures plombeux ou plombiques, qui peuvent plus ou moins s'y rencontrer. Les composés multiples sont nombreux avec le plomb : nous avons déjà rencontré le chlorosulfure, en attaquant une anode en sulfure de plomb dans le chlorure de sodium, un composé jaunâtre formé dans l'attaque du bioxyde de plomb par les eaux régales, ou en attaquant simplement du plomb. Il n'est jusqu'au sel marin en contact avec la litharge, ou des chlorures métalliques avec des sous-sels de

plomb, qui ne puissent donner des oxychlorures. L'eau régale, l'acide chlorhydrochlorique forment avec le plomb et surtout son bioxyde un perchlorure soluble, d'où le carbonate de soude précipite du bioxyde, et que la chaleur seule ramène à l'état de chlorure, en dégageant du chlore.

Pour les CARACTÈRES, DOSAGE et EMPLOIS, voyez le métal ; ils y ont reçu un grand développement. Il n'y a guère à mentionner que la fusibilité de son oxyde et de ses sels en plus. Elle est l'objet d'une étude spéciale au 575.

573. État naturel. — Le minerai de plomb le plus répandu est la *galène*, ou sulfure de plomb. On l'exploite à peu près dans tous les pays et dans tous les terrains des étages géologiques (*Rivot*). Quand elle est argentifère, on en sépare l'argent par liquation, puis coupellation des alliages ainsi enrichis. Citons ensuite la *bournonite* ou sulfoantimoniure de plomb et de cuivre, le plomb carbonaté, phosphaté, sulfaté, molybdaté, chromaté, etc. La *galène* est de beaucoup le minerai le plus important.

574. Production des sels. — Les sels solubles peuvent tous être produits par l'union de l'oxyde et de l'acide correspondant, les sels insolubles par double décomposition. Quand nous sommes parvenus aux alcalino-terreux, nous nous sommes consolés de l'insolubilité et de l'infusibilité d'un certain nombre de leurs sels, qui ne permettaient plus d'en faire l'électrolyse, par toutes les merveilles qui dès lors allaient sortir des fours électriques et qui commençaient à cette catégorie. Ici encore, voilà un métal décourageant au point de vue de l'insolubilité de ses produits, et c'est ce qui lui permet de nous doter des accumulateurs, comme nous le verrons bientôt.

Mais, à mesure que nous avancerons dans cette catégorie des métaux aux sels insolubles, nous constaterons qu'un certain nombre peuvent être produits par électrolyse directe. C'est ce que nous signalions au 564.

Le bichromate de soude, avec anode de plomb, donne du chromate de plomb, l'anode se charge, et le courant baisse. Si nous ajoutons du nitrate de soude, le précipité se fait plus loin, dans le sein du liquide, et le courant ne baisse pas.

L'acide sulfurique aurait formé du bioxyde de plomb. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, dont le chlore part avant l'oxygène et qui dissout un peu de sulfate de plomb, le précipité de sulfate de plomb est retardé également, et la préparation est excellente.

L'acide phosphorique dissout un peu de phosphate de plomb, puisque du plomb se dépose à la cathode et ne forme pas de bioxyde ; le phosphate de plomb se fait bien, sans adhérence sur l'anode.

L'acide chlorhydrique, à froid, charge l'anode. On ne peut recourir à l'acide acétique, qui, pouvant former un sel polybasique soluble, dissout tout et dépose le plomb à la cathode. Il n'y aurait qu'un moyen, qui est un tour de force : chauffer du côté de l'anode pour rendre soluble, refroidir du côté de la cathode pour rendre insoluble.

L'acide carbonique se dégageant en premier et produisant du bioxyde, je n'ai pas pu, malgré l'intérêt qui s'y attache, préparer de carbonate par cette voie.

575. Électrolyse des sels. — L'électrolyse à froid, déjà étudiée en partie au **564**, a été suffisamment examinée dans tout l'ensemble de ce chapitre. Occupons-nous de l'électrolyse à chaud.

Cette électrolyse est facile, si l'on ne considère que la remarquable fusibilité des composés du plomb. Mais une première difficulté se présente pour le choix des vases d'opération : tous les silicates sont attaqués par l'oxyde de plomb fondu, le fer les réduit, le charbon brûle dans ceux qui contiennent de l'oxygène ; la même difficulté se reproduit pour le choix des électrodes. Le plomb réduit lui-même serait dangereux pour le platine.

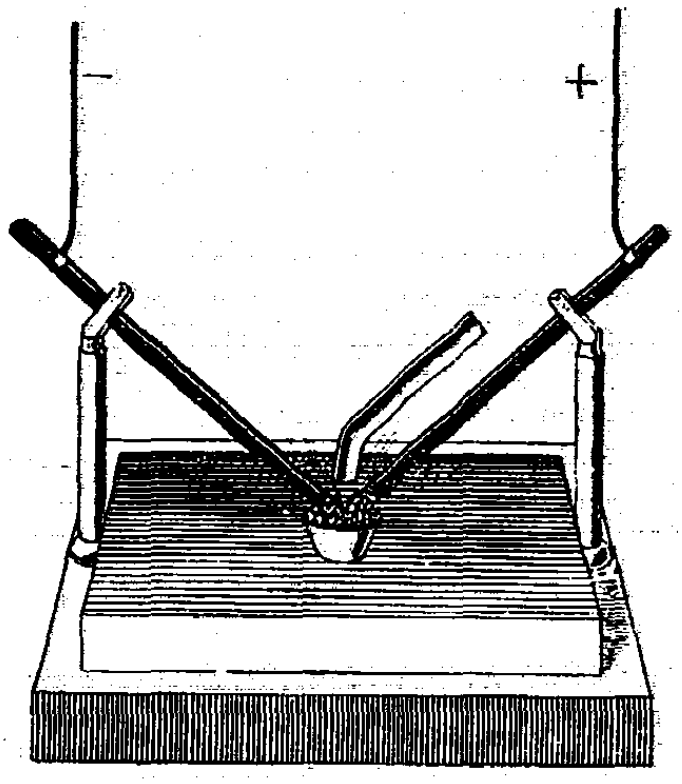


FIGURE 49.

Aussi n'est-ce qu'à titre intéressant que nous les examinons ici. Le fond de charbon les réduisant, je me suis servi d'une coupelle en terre chauffée au chalumeau et de deux crayons de charbon de 5 millimètres de diamètre pour amener le courant (*fig.* 49). La chaleur est fournie par le chalumeau ordinaire.

Le sulfure a fondu au rouge cerise, des vapeurs de soufre se sont dégagées. Le courant est produit au moyen de ma petite dynamo, donnant 20 volts et un maximum de 15 ampères. Il passe 8 ampères sous 20 volts pendant un quart d'heure. Aucune trace de plomb, qui a pu se volatiliser à cette température, ou se dissoudre dans le sulfure. Ce dernier à froid ne conduit pas ; battu au marteau, il conduit et supporte très bien le choc du marteau. Tout au plus avons-nous une combinaison de sulfure et de plomb, analogue aux *mattes plombifères*.

Le chlorure fond à une température peu élevée, et devient volatil ensuite. On sent l'odeur du chlore dégagé ; il ne passe que 2ᵃ,5 ; un côté

de la coupelle est verni ; le plomb, dont on ne trouve plus trace, s'est donc oxydé.

L'oxyde de plomb conduit peu, comme la plupart des oxydes métalliques. Il fond au cerise vif, attaque la coupelle et la vernit, l'anode de charbon brûle dans l'oxygène, la cathode réduit l'oxyde par elle-même : le plomb réduit est abondant.

Le sulfate est de fusion difficile. Avec 98 volts et un rhéostat de 14 ohms sur le parcours, il laisse passer 4 ampères, et il bouillonne. Il y a du plomb réduit par le charbon des électrodes.

Je n'ai plus de nacelles. Le phosphate de plomb est donc placé sur fond de charbon. Il fond au cerise vif, est un peu conducteur, l'anode donne des éclairs en brûlant dans l'oxygène ; il n'y a pas de plomb en contact avec les électrodes, mais en dessous, réduit par le charbon sans courant.

C'est la condamnation de l'électrolyse à chaud, la réduction qui s'est faite l'ayant été plutôt par les électrodes que par le courant.

PLOMBAGE ET COLORATION DES MÉTAUX

576. Plombage des métaux. — Conformément aux principes déjà posés, nous préférons le plombage dans un bain de plomb fondu. Quant au plombage galvanique, un seul bain donne de bons résultats : le plombite de potasse ou de soude (564). *Roseleur* est donc bien fondé en recommandant le plombite de potasse. Il fait dissoudre 10 grammes de litharge et 100 grammes de potasse caustique dans 2 litres d'eau. C'est celui dont nous avons donné la résistance en ohms-centimètre (527, V). Il est, comme on le voit, très conducteur.

577. Principes de l'Art nouveau. — En substituant une anode insoluble à l'anode de plomb, avec un courant très réduit, de 0ᵃ.066 par décimètre carré par exemple, le bioxyde de plomb se dépose en donnant lieu à des nuances successives, qui réussissent très bien sur l'or et le doré, assez bien sur le platine, et moins bien sur le cuivre et l'argent. Voici, dans les premiers essais, les teintes que j'ai obtenues successivement : jaune brun, brun foncé, jaune, violet, rouge, vert. Mais, selon le courant et la nature du métal, il y a des variations de teintes. La transformation se fait plus vite sur les parties voisines de la cathode, et les couleurs varient selon l'écartement. Il est donc facile, en opérant des réserves avec un vernis, en amenant la teinte désirée au moyen d'un fil qu'on avance ou qu'on recule, en guise de cathode, de diriger à son gré cette irisation des métaux. Les teintes que j'ai obtenues n'étant pas

toujours absolument les mêmes, et dans le même ordre qui vient d'être indiqué, cette étude sera reprise quand nous traiterons de la dorure, puisque c'est sur l'or qu'elles réussissent le mieux, et une comparaison sera faite de celles données par l'arsenic. On peut d'ailleurs varier les bains de plomb ; l'azotate travaille de même sur anode d'or ou de platine. Le cuivre aussi peut les produire dans des cas plus aléatoires.

Il est facile de se livrer à des essais et de redissoudre le bioxyde dans l'acide azotique chaque fois ; sur le cuivre, le bioxyde d'azote réduit le bioxyde de plomb et le rend soluble. Sur l'or et le platine, on les touche avec un fil ou une lame de cuivre, le bioxyde d'azote se rend sur le métal précieux et l'acide ensuite opère de même.

PILE AU SULFATE DE PLOMB

578. Mauvaises qualités de cette pile, très instructive pour l'étude des accumulateurs. — Nous avons vu au 492 que la pile au sulfate de plomb, jadis conseillée par Becquerel, puis abandonnée, est impropre au service. Elle plombe les zincs et les rend attaquables ; montée en sels neutres, y dépose des sous-sels ; sa force électromotrice est de $0^v,6$ à $0^v,7$, mais ne se maintient pas pour un travail à accomplir. Après six mois d'inaction, elle est hors de service et ne rend plus aucun courant.

Le sulfate de plomb avait été mis dans un vase poreux, et le liquide fut tour à tour ou du sulfate de zinc ou du sulfate double de zinc et de soude ; je la chargeai par un courant inverse : le sulfate de plomb se changea en bioxyde, du zinc se déposa sur les zincs purs, et elle fonctionna en accumulateurs. Mais ces sels conduisent moins que les dissolutions d'acide sulfurique, le vase poreux arrête une partie du courant, et, à l'usage, ses zincs se plomberaient, seraient alors attaqués, et l'acide s'épuiserait en conséquence. Son débit est faible, et il n'y a rien à en attendre en conséquence dans la pratique industrielle.

Rappelons, pour l'étude qui va suivre, que, chargée en poudre de plomb réduit au pôle positif dans le vase poreux, celui-ci, à la charge, se comporta comme s'il se faisait du bioxyde ; à la décharge, le plomb en poudre, en présence du bioxyde et de l'acide sulfurique, s'était changé en sulfate de plomb, et se déchargea comme tel. A la charge, elle opposa $2^v,4$ et absorba un ampère pendant une heure. Déchargée sur un ampèremètre, elle n'avait plus que $0^v,6$, et rendit un ampère pendant quatre heures. De là, ces essais auxquels je me suis livré, et qui n'ont pas répondu aux espérances que j'en avais d'abord conçues. Mais ils m'ont dévoilé un fait éminemment instructif pour l'étude que nous

allons commencer sur les accumulateurs : à savoir que *le plomb positif à trop grande surface se sulfate et ne travaille plus.*

Nous venons de toucher du doigt le défaut des accumulateurs.

ÉTUDE DE TOUS LES PERFECTIONNEMENTS PRÉSENTS ET A VENIR A APPORTER AUX ACCUMULATEURS

579. Accumulateur : plomb-plomb-eau acidulée sulfurique. — Gaston Planté, en 1860, ayant essayé l'effet produit par tous les métaux tour à tour employés comme lames dans un voltamètre, constata qu'aucun ne renvoyait le courant avec la même énergie que le plomb, dont la force électromotrice, disait-il, est supérieure à celle de toutes les piles connues. L'accumulateur d'électricité était découvert.

Il augmenta la dimension des lames, les roula en hélices avec isolateurs de caoutchouc, conseilla de les rendre poreuses, en les attaquant par l'acide azotique, pour augmenter leur surface, puis de les charger et de les décharger un certain nombre de fois, pour mettre en œuvre une plus grande masse active. Mais le public, amorcé par cette découverte et de plus en plus exigeant, pour de forts rendements industriels, réclamait de nouveaux perfectionnements tous les jours.

580. Substitution de la poudre de plomb aux lames de plomb. — C'est alors que M. Camille Faure imagina de garnir les lames de minium, retenu par un parchemin et un feutre assujetti par des rivets de plomb.

Puis, une association se forma : Faure, Sellon, Volckmar, qui remplaça les lames par des grillages, emprisonnant de la litharge au pôle négatif et du minium au pôle positif. Le but de ces innovations était de transformer la litharge en plomb réduit, et le minium en bioxyde de plomb, de supprimer la période de formation et d'augmenter d'un seul coup la masse active du plomb. Les grillages doivent être en plomb antimonié, inattaquable.

Cette invention n'a pas prévalu, bien qu'on emploie quelquefois la litharge au pôle négatif. Si les lames de plomb ne s'attaquent que sur quelques centièmes de millimètre, la poudre, dès lors qu'elle est oxydée, ne conduit plus. Il lui faut le contact du plomb; la formation fut aussi grande, par la nécessité de peroxyder le minium là où il ne conduisait pas, et de réduire la litharge là où elle ne conduisait qu'au fur et à mesure de sa réduction.

Aujourd'hui, la palme revient aux accumulateurs Tudor, ou à l'Union.

qui emploient des lames minces de plomb, obtenues par moulage ou découpage, puis rapprochées sur les barres de plomb qui leur communiquent le courant.

On en est donc revenu aux lames de plomb, en augmentant considérablement leur surface.

Toutefois, il y a une limite à observer : bien que ce soit l'idéal à atteindre, c'est aux dépens de leur durée.

Mais si, au lieu d'un travail industriel journalier, il ne s'agit que de travaux intérimaires au laboratoire, on peut pousser jusqu'à une limite plus reculée.

Les miens sont des accumulateurs Reynier, construits par Simmen, en fils de plomb mince feutré : j'en suis très satisfait. J'ai seulement remplacé les garnitures en cuivre qui se détérioraient par la montée de l'acide, et mis à leur place des lames de plomb.

581. Une surface de plomb trop grande n'est pas un avantage. — Ce n'est pas seulement parce qu'elle abrège la durée des plombs. Moi aussi j'avais distingué entre le plomb témoin, dont le poids est énorme, et le plomb actif, la seule chose à envisager en apparence, dans un perfectionnement : n'est-il pas vrai qu'alors l'accumulateur servirait pour actionner les bicyclettes et les automobiles, et ouvrirait la voie à une masse de progrès, où la légèreté est réclamée?

C'est dans ce sens que j'ai fait les expériences relatées au **492**, et dont j'ai donné un court résumé au **578**. Je me suis servi d'une dissolution d'azotate de plomb et de chaux, pour déposer dans les pores des charbons de cornue du bioxyde de plomb. Ces charbons étaient ceux de piles-bouteilles, commandés expressément en anciens charbons de cornue, car les agglomérés d'aujourd'hui, avec un agglutinant qui est le goudron, dégageaient de l'acide carbonique au pôle positif, de l'hydrogène sulfuré au pôle négatif, et ne renvoyaient aucun courant (**203**). Puis je remontai les piles-bouteilles avec un zinc amalgamé et de l'acide sulfurique au dixième sans bichromate. Mais elle développa moins de force qu'avec le bichromate, puis déclina rapidement. Pourtant, son voltage initial, mesuré aux bornes avec le voltmètre de précision dont j'ai parlé (**6**), fut de $2^v,45$, ce qui est dû à la plaque négative, qui était en zinc. C'est alors que je mis du plomb réduit dans le vase poreux d'une de mes piles, la montai avec un zinc pur et une dissolution de sulfate de zinc et de soude, la chargeai en accumulateur, mais l'excès de plomb réduit, en présence du bioxyde formé et de l'acide sulfurique devenu libre, forma du sulfate de plomb. Elle se déchargea avec $0^v,6$ au lieu de $2^v,45$, c'est-à-dire que, si j'avais eu une lame de plomb et non de zinc au pôle négatif, au lieu d'avoir le zinc pour réduire le sulfate de plomb et de

fournir un courant, le plomb ne l'aurait pas réduit et n'en aurait pas donné.

Car, comme je l'ai rappelé au **578**, au début de cette étude : *le plomb positif à trop grande surface se sulfate et ne travaille plus.*

582. Théorie de l'accumulateur au plomb. — Cette théorie a été donnée d'une manière si positive par M. Darrieus que je renonce à faire aucun essai supplémentaire, pour le moment du moins.

Au pôle négatif, le plomb forme du sulfate de plomb à la décharge, comme le zinc des piles forme du sulfate de zinc. A la charge, il se transforme en plomb spongieux, à un état allotropique très actif, qui est la cause principale de la grande énergie de ces appareils.

Au pôle positif, à la charge, il se forme du bioxyde de plomb, contenant, pendant la durée du coup de fouet, de l'acide persulfurique, auquel ce coup de fouet est dû, et qui ne dure pas plus longtemps que lui. A la décharge, ce bioxyde se change en oxyde inférieur, mais ne fait pas de sulfate à ce moment ; le sulfate se forme par une action subséquente, au repos. Toutefois il s'en trouve cependant, après la décharge, sur la lame positive.

Cette théorie, relatée par *Hospitalier* dans son *Formulaire*, s'appuie sur des expériences si nettes qu'il est inutile de chercher d'autre explication.

Sinon, le calcul fait au **561** nous donnant pour l'oxyde de plomb hydraté 26ᵉ,35, et sa combinaison avec l'acide sulfurique 10ᵉ,7, total 37ᵉ,05, j'avais toujours pensé que, le sulfate de plomb se formant aux deux pôles, nous avions 74ᵉ,10, dont il fallait décompter celles du bioxyde de plomb : 31ᵉ,7. Il restait 42ᵉ,40, soit, en divisant par 23,04, 1ᵉ,84. Mais le sulfate de plomb ne se trouverait qu'accidentellement, nous dit-on, sur la lame positive. Il faut donc chercher une autre explication, analogue au coup de fouet des piles, qui se produit quand tous les éléments sont prêts à agir. Bien plus, il gênerait et rendrait les accumulateurs beaucoup plus durs à recharger.

Reportez-vous maintenant à mon explication : le plomb réduit sur la plaque positive par la décharge, ou, ce qui revient au même, le sous-oxyde formé, en présence du bioxyde de plomb et de l'acide sulfurique, a la propriété de se transformer en sulfate de plomb. C'est ce que nous avons découvert plus haut :

$$Pb + PbO^2 + 2SO^3 + n\,eau = 2PbO,SO^3 + n\,eau.$$

583. Substitution du zinc au plomb au pôle négatif. — La question des accumulateurs au zinc a été si complètement traitée aux **494, 495** et **496**, que ce qui reste à dire est bien peu de chose.

Nous y avons vu que, si en théorie une pile est réversible, en pratique c'est à peu près irréalisable. D'ailleurs les piles, avec leurs vases poreux, leurs dépolarisants qui voyagent, les sels peu conducteurs qui se forment, leurs volts qui faiblissent par le travail, les résistances qu'il faut introduire pour conserver les volts et qui ne les conservent qu'imparfaitement, n'approcheront jamais des accumulateurs, comme débit, comme régularité, car la résistance intérieure y est presque nulle, le dépolarisant est insoluble, le plomb et le bioxyde y sont dans un état qui permet un travail rapide ; ce travail n'est limité que par la faible résistance de l'acide concentré entre de grandes plaques placées à quelques centimètres les unes des autres. En cas de court-circuit, mes petits accumulateurs peuvent fournir 60 ampères ; je les règle avec un rhéostat pour ce qui m'est nécessaire, sans qu'elles varient sensiblement pendant leur travail. Avec les piles, il est bien rare qu'une pile ne donne moins que la théorie ; on ne peut la remonter que difficilement, et en y ajoutant de nouveaux éléments toujours prêts.

La question qui se pose est donc de savoir si, en remplaçant les plombs négatifs par des zincs, dans des accumulateurs qui travaillent si bien relativement aux piles, on en retirerait un avantage. A cela, nous avons répondu, après essais : le zinc ne se dépose pas dans un milieu acide, et les accumulateurs ne pourraient se recharger, à moins de transporter ses ions dans un bain de mercure.

L'accumulateur au zinc, mesuré avec le voltmètre Bréguet, m'avait donné $2^v,45$. En faisant intervenir l'affinité du mercure, qui restitue le zinc et ne le retrouve pas, je n'eus que $2^v,3$. Les accumulateurs Tudor de l'usine, pour quarante-cinq accumulateurs au coup de fouet, chargés à fond, atteignaient au coup de fouet 99 volts, soit $2^v,2$ par élément. Comme volts, nous gagnons bien peu.

Comme ampères, le sel double le plus soluble et le plus conducteur est le sulfate de zinc et de magnésie, qui à 10° peut contenir $105^{gr},27$ de zinc par litre (Voir 495). Ainsi constitué, le sel double aurait une résistance de près de quatre fois supérieure à l'acide sulfurique à 26° B., et sensiblement la même, quand il n'y aurait plus que de l'acide sulfurique et du sulfate de magnésie dans cet accumulateur. A la charge, les ampères qui passeraient seraient donc d'abord le quart de ceux qui passent dans un accumulateur à acide sulfurique, puis monteraient jusqu'à être égaux ; à la décharge, ils seraient d'abord égaux, puis baisseraient jusqu'à n'être plus que le quart, ce que j'ai de plus vérifié expérimentalement. Voilà une constance qui ne serait guère assurée !

De plus, le bain de mercure devrait par élément représenter en surface celle de toutes les plaques négatives d'un élément, les plaques de plomb positives ne devraient pas être plus éloignées, et, comme il faut qu'il

n'en tombe aucune parcelle sur le mercure, il faudrait les entourer d'un tissu d'amiante, ou ramener le vase poreux, etc.

Pour toutes ces raisons, l'accumulateur au zinc ne sera jamais pratique. En bain alcalin, nous avons vu qu'il travaille plus mal encore, et que les zincs ne tardent pas à être plombés.

584. Substitution du cadmium au plomb au pôle négatif. — On a fait depuis quelque temps de charmants petits accumulateurs en celluloïd, à liquide inversable; ce n'est autre que de l'acide sulfurique à 30° B., dans lequel on verse une dissolution de silicate de soude, qui provoque la formation de silice en gelée et immobilise le liquide. Un médecin peut emporter dans la poche de son pardessus deux de ces appareils, et, avec un bec en fil mince de zirconium et rhodium, inspecter la gorge d'un de ses clients, à la lumière électrique, à la campagne.

Il en est d'autres, sans silicate de soude, où le plomb négatif est remplacé par un grillage en plomb antimonié à 10 0 0, qui est inerte à la charge et à la décharge, et dans lequel on met de petits cylindres de cadmium, pour exciter l'étincelle et enflammer les gaz dans les cylindres des machines automobiles, quand la machine magnéto-électrique ne marche pas. Ce sont donc de véritables accumulateurs, privés de leur lame négative, qui n'usent rien au repos, et ne fonctionnent qu'au moment précis où on met le cadmium. Et pourtant le sulfate qui en provient est jeté comme inutile, quand on les fait recharger. C'est un tort.

J'ai donc essayé si, dans un liquide très acide, le cadmium se déposait : il se dépose. Si l'on met un plomb positif, il se charge en accumulateur, et nous n'avons pas besoin, comme pour le zinc, d'un bain de mercure. Même avec de l'acide libre à 30° B., on réussit dans la perfection.

J'ai obtenu, comme voltage aux bornes, avec le voltmètre Bréguet, 2v,12. On trouvera au 507 la résistance de l'acide sulfurique qui a dissous du cadmium. On y verra que, peu sensible au début, elle s'accentue à la fin.

Cet accumulateur, excellent pour l'usage auquel on le destine, car une étincelle plus ou moins longue allume toujours les gaz, du moment qu'elle passe, essayé sur des becs à incandescence, donnait une lumière qui tournait peu à peu au rouge et pâlissait. Ce n'était pas la fixité des accumulateurs au plomb.

Qu'on me permette ici une petite observation. D'après la thermochimie, le sulfate de zinc se forme avec 53k,45 = 2v,32, et j'ai eu, dans l'accumulateur au zinc, 2v,45; le sulfate de cadmium avec 45c,05 = 1v,95, et j'en ai eu 2v,12, soit, dans le premier cas, + 0v,13, et dans le second, + 0v,17. Ainsi, voilà un dépolarisant qui, au lieu de faire perdre des

volts, en donne. Donc, si le plomb négatif, à un état allotropique, peut augmenter les volts, le plomb positif n'est pas inactif non plus. Je me suis rallié à la théorie de M. Darrieus, citée par *Hospitalier*, car le sulfate de plomb ne devant former que $1^v,61$, et en formant facilement $2^v,2$ au coup de fouet, et 2 volts en marche normale, il est évident que les $0^v,13$ ou $0^v,17$ cités plus haut ne lui permettraient pas de monter de $1^v,61$ à 2 volts ou $2^v,2$ sans une action particulière du plomb déposé à l'état allotropique au pôle négatif; mais, comme ici nous n'en avons plus et que nous détruisons du bioxyde de plomb ou $31^c,7 = 1^v,37$, et qu'au lieu de perdre nous gagnons, il faut bien qu'il se soit formé un composé ayant entre ses éléments plus d'affinité au pôle positif. Or il y a toujours, dit-il, du sulfate de plomb, mais il n'est ni adéquat, ni fonction du courant, et il y a aussi un oxyde inférieur. Là, nous sommes d'accord, car $1^v,37$ (décomposition de PbO^2) $+ 0^v,15$ (moyenne dont nous bénéficions) fait $1^v,52$, et la formation du sulfate de plomb ferait $1^v,61$. Donc il y a les deux, mais le sulfate de plomb y domine, comme je l'ai toujours pensé. Le reste vient de ce qu'une pile qui travaille perd des volts, et, au coup de fouet, quand tous ses éléments sont prêts, les exagère. Les volts et les ampères sont des moyens commodes de nous exprimer, mais aucun appareil ne fournit des volts toujours égaux, en pratique, et dans l'accumulateur tous ces éléments sont prêts pour l'action.

585. Supériorité du plomb sur tous les autres métaux. — Ceci nous montre qu'il n'y a guère de chance de trouver un métal qui travaille mieux que le plomb. Le zinc ne nous a presque rien ajouté comme force électromotrice, et il est le seul avec le cadmium, dans la catégorie des métaux attaquables par tous les acides à froid, à conserver les bulles d'hydrogène qui le préservent en milieu acide. Le cadmium marque déjà une perte d'énergie, si on le compare à ce que donne le plomb au coup de fouet.

Tous deux ont des sels solubles qui diminuent la conductibilité de l'acide et conséquemment la constance de l'accumulateur formé par eux.

Si nous descendons l'échelle des métaux, nous avons moins de volts, et nous avons encore des sels solubles, qui, pour l'étain, le cuivre, etc., ont une résistivité beaucoup plus grande que les acides (Voir 527).

Mais le plus grand avantage du plomb réside en ceci : que le plomb soit réduit, bioxydé ou sulfaté, il est toujours insoluble et adhérent à lui-même. C'est le dépolarisant qui ne voyage pas, qui permet de rapprocher les plaques à une très faible distance, en supprimant le vase poreux, sans qu'une combinaison ou une décomposition puisse se faire autrement que par électrolyse. Le fait même qu'il en soit ainsi lui donne les qualités d'un condensateur, d'une bouteille de Leyde électrolytique, si vous préférez.

Trouvez-en un autre qui réalise ces conditions. Dans les métaux communs, il n'y en a pas. Dans les autres, je n'en connais pas, et ils sont chers et difficiles à se procurer.

L'un des employés des *Accumulateurs Pulvis* m'a parlé, à l'Exposition de 1900, du vanadium, qu'on aurait bientôt à 2 francs le kilo, et qu'on mettrait dans les accumulateurs. Je l'ai payé 5 francs le gramme en 1905, il m'a donné dans les trois acides principaux des sels bleus, dans la potasse une liqueur jaune et un peu de poudre à la cathode. Dans aucun cas je n'ai eu de dépôt à l'anode, ni de courant restitué.

Ceux qui n'ont pas essayé trouvent ainsi des inventions merveilleuses, et qui ne supportent pas même l'examen. Ne m'a-t-on pas parlé un jour d'un accumulateur qui coûterait 200.000 francs et dans lequel entrerait l'iridium, c'est-à-dire un métal plus inattaquable que le platine, qu'aucun courant ne pourrait combiner, parce qu'il est très réfractaire, mais exigeant pas mal de calories cependant pour se réduire? Il a d'ailleurs bien peu de composés complètement étudiés, mais celui qui me disait cela n'en avait essayé aucun naturellement.

Le seul métal qui m'ait renvoyé un courant, en dehors du plomb, est l'argent. Le sulfate est légèrement soluble : il dépose du peroxyde à l'anode et, à la longue, un peu d'argent à la cathode. Le courant est renvoyé avec 0v,9; dans l'acide azotique, le dépôt d'argent se fait mieux, et on obtient 0v,85. Il y aurait beaucoup de déceptions dans la pratique, mais qui voudrait remplacer les plombs de ses accumulateurs par de l'argent, pour avoir si peu?

Je ne vois plus que la mousse de platine pour condenser de l'hydrogène et de l'oxygène. Mais le platine n'est pas bon marché, et on n'aurait encore que les volts de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène.

Vraisemblablement le plomb ne sera jamais détrôné.

586. L'acide sulfurique est le meilleur liquide des accumulateurs. — Nous conclurons comme au **493**, pour l'acide des piles.

L'acide chlorhydrique est impropre : il n'a comme substance insoluble à l'anode que le chlorure d'argent; or la pile constituée avec ce dépolarisant ne donne que 1v,02; ses perchlorures sont instables, et il détruit les peroxydes.

L'acide azotique est impropre : il ne forme comme insolubles que des acides métastannique ou antimonique, qui ne pourraient servir, produit avec les métaux de l'oxyde azotique ou de l'ammoniaque, et se détruit.

A la vérité, l'azotate de plomb, en azotate double de potasse, de soude, d'ammoniaque ou de chaux, qui en double la solubilité, déposerait des paillettes de plomb au négatif et du peroxyde sur une anode insoluble ; mais le plomb, surtout dans cet état, fond dans l'acide et dégage de

l'oxyde azotique ; il fond aussi dans l'azotate neutre, et y forme de l'azotite jaune, que la moindre trace d'acide décompose, en dégageant de l'oxyde azotique. Tout l'acide partirait dans l'atmosphère en l'empestant.

J'ai passé en revue tous les autres acides. Aucun ne peut servir.

Les dissolutions salines conduisent peu, se gèlent, cristallisent par évaporation. Pas une n'est à conseiller.

La potasse et la soude conduisent peu. Le maximum de conductibilité pour l'hydrate de potasse est, d'après les Tables de *Kohlrausch*, à 29,4 pour 71,6 d'eau : 1ᵐ,85 ; pour l'hydrate de soude à 15 pour 85 d'eau : 2ᵐ,90, et pour l'acide sulfurique, d'après *Bouty*, à 26,63 monohydraté pour 100 : 1ᵐ,356. Elles sont altérables à l'air. Elles développent moins de calories, quand par hasard elles se combinent avec les oxydes métalliques, que les acides.

Donc l'acide sulfurique est le meilleur liquide.

587. L'accumulateur Edison : fer-nickel-potasse. — Malgré l'autorité qui s'attache au nom de l'inventeur, nous allons constater le bien-fondé de toutes nos conclusions. Ce n'est pas pour diminuer la gloire du grand électricien ; mais, pas plus que d'autres, il ne peut échapper aux lois de l'électrochimie.

Cet accumulateur est décrit tout au long dans le *Formulaire de l'électricien* d'*Hospitalier* de 1904, le dernier paru. Le négatif est formé de poudre de fer, et le positif de poudre de nickel, tous deux de fabrication spéciale, et placés dans une dissolution d'hydrate de potasse. Ces poudres sont contenues dans des châssis et des boîtes en tôle d'acier perforées, et soumises à une pression énorme, qui en fait un bloc compact. Des feuilles en ébonite percées de trous séparent les plaques positives des négatives. Grâce à la finesse des tôles et à la pression considérable à laquelle on soumet les poudres, on réussit à leur faire occuper un espace relativement restreint, et à en faire pénétrer un grand nombre dans un petit volume.

Pendant la charge, l'oxygène suroxyde le nickel, forme NiO^2, oxyde supérieur au peroxyde Ni^2O^3, et le fer est réduit en fer spongieux ; à la décharge, le courant réduit le peroxyde de nickel, et oxyde le fer.

Suivons, d'après le même *Formulaire*, les forces comparatives de cet accumulateur, où il a fallu tout le génie d'Edison et la merveille de ses installations pour le réaliser, avec celles de l'accumulateur au plomb et à l'acide sulfurique.

Sa force électromotrice à fin de charge est 1ᵛ,5, mais son potentiel moyen utile est de 1ᵛ,1. L'accumulateur au plomb fournit aisément 2 volts utiles.

Son énergie massive est de 30,85 watts-heure par kilogramme, et celle de l'accumulateur au plomb peut atteindre 53,4.

Comme force électromotrice, nous avons supprimé l'affinité de l'acide pour les oxydes métalliques ; le bain de potasse, où ils sont insolubles, ne sert qu'à transporter les ions d'oxygène du fer au nickel et inversement.

Nous n'avons plus que 1v,5 et 1v,1 utile pratiquement. L'énergie massive est diminuée de près de moitié.

L'encombrement est de 21dm3,5 par kilowatt-heure, ce qui donnerait pour 6 chevaux pendant dix heures, ou

$$0.736 \text{ kw.-h.} \times 6 \times 10 = 44,160 \text{ kilowatts-heure},$$

une dimension de 0m3,949, soit près d'un mètre cube, avec un poids de 1.431 kilogrammes. On l'a proposé pour les machines automobiles. Avec les courses vertigineuses auxquelles on s'est livré, 6 chevaux paraîtront faibles aux champions de ces luttes de vitesse, 10 heures insuffisantes. Quant à traîner avec soi une masse de 1.431 kilogrammes, occupant près d'un mètre cube d'étendue, qui ne leur préférera la vapeur d'essence de pétrole ou d'alcool mêlée d'air, détonant dans un cylindre par l'étincelle électrique, et le petit réservoir qui contient ces liquides ?

L'accumulateur Edison jouit de qualités de résistance et de durée remarquables.

C'est une merveille de construction, dont le prix est également très élevé. Mais, quel que soit le génie de l'inventeur, il y a des questions de légèreté qu'on ne peut atteindre pour les automobiles, comme pour les aéroplanes, et pour lesquelles la victoire et la palme ne peuvent être, quand on les réclame, à l'électricité. Mais, pour des services modérés, les accumulateurs peuvent servir dans les automobiles.

Aujourd'hui, un grand nombre de voitures automobiles circulent dans Paris, actionnées par des accumulateurs du type des accumulateurs Planté, pour le service de la ville et de la banlieue seulement.

Quant à Edison, la presse nous prévenait récemment qu'il venait de présenter un nouvel accumulateur plus perfectionné que l'ancien. La chose est encore trop récente pour que nous puissions formuler une appréciation autorisée sur cette nouvelle découverte.

538. Le dernier mot des accumulateurs. — La conclusion de cette étude est que l'invention de G. Planté a mis dans les mains des électriciens un instrument qui, comme volts utilisables, comme débit, comme constance relative dans les forts courants, dépasse ce qu'avaient donné jusque-là toutes les piles connues ; que l'emploi de poudre de plomb ou de surfaces trop grandes, au pôle positif, n'est pas un avantage, mais laisse du plomb en contact avec le bioxyde et l'acide sulfu-

rique, forme du sulfate de plomb et contribue à les décharger (il en est de même quand on laisse là les accumulateurs à moitié chargés) ; que les poudres oxydées ne conduisent que pour la faible portion qui se trouve en contact avec les conducteurs, et généralement n'ont pas réalisé tout le progrès qu'on en attendait ; qu'une surface trop grande augmente le rendement de ces appareils, aux dépens de leur durée, qu'il y a là une question de moyenne assez bien établie de nos jours, selon le service auquel on les destine.

D'autre part, le zinc ne peut être substitué au plomb que dans des appareils de laboratoire : il augmente à peine les volts, et son débit est diminué par la faible conductibilité de ses sels, la constance perdue pour cette raison. Le cadmium travaille mieux, mais présente les mêmes défauts, pour le débit et la constance, à un degré seulement un peu moindre ; les métaux supérieurs au zinc ne résisteraient pas dans un milieu acide.

Ceux qui sont inférieurs en affinité donneraient moins, et aucun ne fournit un bioxyde qui travaille aussi bien que le plomb.

Les autres acides que l'acide sulfurique ont tous leurs inconvénients particuliers ; les sels conduisent peu, gèlent ou cristallisent ; les alcalis fournissent en moins l'affinité de l'acide : d'où perte de volts, et conduisent moins : d'où perte d'ampères.

Edison, malgré tout son génie, n'a pu en éviter l'écueil ; il a pris à la limite des métaux qui peuvent se réduire à l'état métallique dans l'eau : le fer, et un bioxyde tellement instable qu'il restait dans le domaine des probabilités à peine connues, et il a obtenu moins de volts et d'énergie massive.

Nous sommes donc ramenés à l'invention de G. Planté, avec quelques perfectionnements d'une faible importance dans les constructions. Et cependant l'accumulateur au plomb et à l'acide sulfurique présente quelques défauts.

La formation de sulfate de plomb, qui ne conduit pas et se dépose même en plaques, quand on ne les utilise pas, en rend la charge très difficile, principalement sur les électrodes négatives, où l'hydrogène se dégage sans réduire le métal. L'addition de 25 grammes de sulfate de soude cristallisé par litre les améliore notablement, car, dans ces forts courants, il y a toujours un peu de sodium isolé et qui agit avec plus d'affinité que l'hydrogène, pour décomposer le sulfate de plomb.

Au pôle positif, le bioxyde de plomb se forme avec pertes de calories, et un peu d'oxygène se dégage sans avoir peroxydé le plomb.

G. Planté a mesuré le rendement de l'accumulateur sur l'électricité reçue. Il a opéré au moyen de la réduction du sulfate de cuivre, et a

obtenu de 80 à 89 0/0. Je les ai obtenus comme lui, mais ce rendement n'est pas industriel. Il implique, dans cette réduction du cuivre, une longue queue traînante, quand leur force est tombée et ne rendrait plus de lumière. Dans une usine qui s'en sert journellement, on compte 50 0/0 de rendement.

Le plomb n'est pas inactif dans l'acide sulfurique. En huit jours, 1 kilogramme de plomb réduit m'a donné, dans l'eau acidulée, 1 litre d'hydrogène. Il travaille donc au pôle négatif; au positif, s'il y a du plomb libre, il réduit le bioxyde. Donc les accumulateurs se déchargent lentement au repos. L'isolement des plaques et des conducteurs n'est jamais parfait, et ils se déchargent aussi selon la conductibilité du circuit.

Ce sont là des faits auxquels nous ne pouvons rien, sauf le dernier, auquel nous pouvons parer dans une certaine mesure avec des soins de surveillance. Si un jour on trouvait un métal moins altérable, il travaillerait moins et ne recevrait pas les faveurs de l'industrie. C'est souvent la victoire du vulgaire *terre à terre* sur l'idéale utopie.

CUIVRE :

$$\frac{Cu}{2} = 31,59.$$

En équivalent cuivreux. 1 ampère-heure = 2gr,362.
En équivalent cuivrique. 1 ampère-heure = 1gr,181.

589. Appréciation des qualités exceptionnelles du cuivre par rapport à l'électricité. — Aucun métal n'a des qualités aussi remarquables. Le cuivre se prête merveilleusement aux opérations de moulage, qui permettent la reproduction des médailles, des statues érigées sur la voie publique, la formation des tubes sans soudure ; il sert à recouvrir d'une couche de cuivre les candélabres en fonte employés pour l'éclairage de nos rues, à la métallisation des corbeilles, portées ensuite aux bains d'argenture ou de dorure ; son aptitude pour ces travaux de luxe est telle qu'on a pu métalliser ainsi des dentelles qui n'avaient presque rien perdu de leur flexibilité.

Les objets en fer ou en zinc doivent être d'abord passés au bain de cyanure de cuivre, avant d'être portés dans les bains de nickel, d'or ou de platine, qu'ils décomposeraient, en donnant de plus un mauvais travail. La dorure mate est obtenue sur un cuivrage spécial. Il y a dans *Roseleur* plus de cent pages sur la galvanoplastie considérée comme moulage du cuivre, et vingt-cinq sur le cuivrage des métaux proprement dits.

Nous aurons à étudier les piles, où le cuivre et ses composés entrent dans leurs éléments constitutifs; son emploi, qui s'étend de plus en plus pour les conducteurs même des télégraphes, où il tend à remplacer le fer galvanisé; il entre dans la construction des dynamos.

L'analyse du cuivre par électrolyse se fait couramment et avec une grande facilité.

Enfin, il y a un chapitre que nous compléterons : celui de son électrométallurgie.

590. Les deux équivalents du cuivre; son équivalent principal. — La règle, qui préside aux quantités de métal déposé, est celle-ci : on obtient toujours à l'anode la même quantité de métalloïdes séparés, et à la cathode la quantité de métal qui leur est unie. D'où il suit que l'azotate cuivrique transportera à l'anode 54 d'acide azotique calculé anhydre, et 8 d'oxygène, et déposera à la cathode 31,59 de cuivre, parce que c'est la quantité qui leur est unie dans ce sel. D'autre part, le cyanure cuivreux transportera à l'anode 26 de cyanogène et déposera à la cathode 63,18, parce que c'est la quantité unie à 26 de cyanogène.

Nous avons ainsi 2 équivalents, en apparence du moins. Il en sera de même pour le mercure. Quand il s'agit de métaux que l'hydrogène réduit totalement, nous n'avons donc plus ces anomalies des sels ferriques ou stanniques, laissant échapper une certaine quantité d'hydrogène, et déposant en moins la proportion de métal qui équivaut à cette quantité. Le cuivre a donc 2 équivalents de dépôt, et c'est pourquoi je les ai indiqués tous deux.

Mais l'équivalent principal est l'équivalent cuivrique. On verra que le cuivre, employé comme anode dans les différents bains, donne presque toujours un sel cuivrique. Il y a une première exception dans l'acide chlorhydrique; pourquoi? parce que le cuivre réduit, même en dehors du courant, le chlorure cuivrique en chlorure cuivreux; c'est ce qu'il fait à l'anode, à la cathode et qu'il ferait même sans courant. Pourtant la réduction est incomplète, et je ne le conseillerai pas pour la fabrication de l'oxyde cuivreux, car on ne l'obtiendrait pas pur ainsi. Il y a une seconde exception dans le cyanure de potassium, où il y a une production de cyanure cuivreux sur l'anode, mais elle est imparfaite, car on obtient les deux. On peut donc dire que le cuivre s'engage toujours par le courant, selon l'équivalent cuivrique, sauf les cas où l'action du cuivre peut réduire le sel cuivrique formé, et, pour faire travailler le cyanure en équivalent cuivreux, par exemple pour déposer du laiton, nous devrons recourir à l'acide sulfureux. Mais, à la cathode, grâce à ce subterfuge, nous aurons l'équivalent cuivreux, comme, avec les autres sels, nous

aurions eu l'équivalent cuivrique, parce que l'hydrogène réduit le cuivre en entier, et ne peut pas se dégager, comme il fait aux dépens du fer en sel ferrique, de l'étain en sel stannique.

Quant au chiffre 31,59, c'est le dernier en cours; anciennement on le portait à 31,8. La quantité donnée d'abord par *Hospitalier* pour les dépôts électrolytiques correspondait à 31,48, cette donnée depuis par MM. *Ribon* et *Cornu* correspond à 31,59. On double pour l'équivalent cuivreux.

Est-ce exactement ce que l'on aura? Non, car dans le sulfate et l'azotate acides il y a toujours un peu de cuivre redissous par l'action de l'oxygène de l'air, et un peu d'oxydule qui se forme à la cathode et se redissout, et, dans les bains neutres, l'oxydule se dépose en même temps que le cuivre, et forme un métal jaune et de mauvaise qualité, qui peut de plus fausser une analyse.

Aussi ai-je déclaré 515 que, pour des dosages exacts de courant, je ne me servais que de l'hydrogène.

591. Sa place dans la séparation des métaux. — Le cuivre se dépose avant les métaux qui précèdent et après ceux qui suivent.

L'azotate de plomb et de cuivre, pour 0ᵃ,3 du décimètre carré, ne donne, dans le dépôt redissous, nettement les caractères du cuivre, et non du plomb. La dissolution verte obtenue, traitée par l'acide sulfurique et l'alcool, ne se trouble pas. J'ai essayé de même les chlorures acides, et j'ai obtenu les mêmes résultats.

Dans l'azotate de mercure et de cuivre, pour un courant de 0ᵃ,2 du décimètre carré, le dépôt est insignifiant et ne contient que du mercure; mais, si j'augmente jusqu'à 0ᵃ,6 ou 0ᵃ,8, j'ai les réactions du cuivre, qui se dissout en vert, et donne, avec un excès d'ammoniaque, de l'eau céleste, d'un bleu intense. Il n'en est pas de même si j'emploie les chlorures, c'est-à-dire mon procédé, en liqueur acide, où le chlorure mercurique est très soluble. Avec un courant de 1 ampère par décimètre carré, les réactions sont franchement celles du mercure seul.

Mais les cafories de constitution des deux chlorures sont très distinctes, et l'azotate de mercure est un sel décomposable et mal défini. Encore une victoire des chlorures, et qui montre pourquoi, les ayant adoptés de préférence, j'ai réussi la séparation presque entière de tous les métaux, qu'on n'avait pas eue jusque-là.

Dans l'azotate de cuivre et d'argent, pour 0ᵃ,2 par décimètre carré, l'argent seul s'est déposé et l'anode est restée souillée de peroxyde d'argent.

Pour ce qui est de la séparation du cuivre et du bismuth, nous renvoyons au chapitre qui concerne ce métal, et où l'étude la plus complète sera faite pour le classer. Naturellement, il se dépose avant le cuivre. C'est du moins la raison pour laquelle nous le plaçons à sa suite.

592. Force contre-électromotrice de polarisation des sels de cuivre. — Pour rendre toujours ce travail comparable à lui-même, calculons sur les chlorures, à cause de leur solubilité presque générale. Les calories du bichlorure dissous sont $\frac{62^c,5}{2}$, le cuivre étant bivalent en électrochimie, soit $1^v,35$. Celles du protochlorure sont $\frac{70^c,8}{2}$, à l'état solide, soit $1^v,54$, probablement trop fortes à cause du changement d'état physique. Celles du sulfate de cuivre sont $18^c,9$ pour l'oxyde, et $9^c,2$ pour sa combinaison avec l'acide sulfurique, total $28^c,10$, équivalant à $1^v,22$.

593. Résistivité des sels et des bains de cuivre. — La préparation du chlorure cuivrique, en précipitant l'oxyde de cuivre par la potasse dans le sulfate de cuivre, puis en le redissolvant dans l'acide chlorhydrique, expose à la présence de potasse dans le précipité; le sel a été vérifié à ce point de vue par le chlorure de platine; elle y était imperceptible; il peut y avoir aussi un sous-sulfate, qui se dissout en sulfate, en abandonnant de l'oxyde de cuivre à l'acide chlorhydrique. Le peu qui restait a été traité goutte à goutte par le chlorure de baryum, jusqu'à cessation de précipité dans un verre témoin, par l'une ou l'autre des deux dissolutions.

Transporté dans l'appareil où je mesure les ohms-centimètre, après l'avoir dosé et réglé à un équivalent électrochimique par litre, il m'a donné, à 15° C., 19,22 ohms-centimètre.

Le sulfate de cuivre a été vérifié au point de vue de sa pureté; je l'ai fait cristalliser, puis dessécher à une température à peine tiède. Puis j'ai pesé 1 partie d'acide sulfurique monohydraté que j'ai mêlée à 10 parties d'eau, et j'y ai fait dissoudre à chaud, en maintenant le poids invariable, autant de sulfate de cuivre qu'il a pu s'en dissoudre, et l'ai laissé déposer des cristaux à la température de 15°. Sa résistance a été de 6,71 ohms-centimètre.

Le bain au cyanure, dont j'ai mesuré la résistance à la suite, est la première formule de cuivrage galvanique par la pile donnée par *Roseleur*, et rectifiée comme on le verra à la fin de ce chapitre. Sa résistance a été trouvée de 18,13 ohms-centimètre (Voir **615**).

594. Électrométallurgie du cuivre. — Bien qu'on se soit trop méfié de l'acide chlorhydrique, c'est encore lui, après essais comparatifs, qui m'a donné les meilleurs résultats. Mes études ont porté sur quatre minerais, que je me suis fait expédier de Paris. Le cuivre natif n'y figurait pas, mais je crois, par l'ensemble des travaux contenus dans ce chapitre, que rien ne sera plus facile aux industriels que de le traiter, car tous les renseignements y sont fournis pour cela.

Nous retrouverons souvent les mêmes conclusions que pour l'électrométallurgie du zinc, à laquelle nous nous référerons souvent.

1° Cuprite. — *Sa composition et ses propriétés.* — Il est d'un rose violet, se dissout presque instantanément dans l'acide chlorhydrique, et donne un liquide d'un vert brun, que le carbonate de soude précipite en jaune : *oxydule de cuivre*, Cu^2O. L'acide sulfurique ne l'attaque que concentré et bouillant, avec dégagement d'acide sulfureux ; l'acide azotique a besoin d'être chauffé et dégage du bioxyde d'azote : le *cuivre oxydulé* s'est changé en bioxyde, et le carbonate de soude le précipite en vert à la suite. C'est un minerai assez rare et généralement très pur.

Son traitement électrolytique. — L'acide chlorhydrique, en liqueur très acide, fournit un bain excellent, car il dissout bien l'oxydule ; mais le chlore, qui se dégage avec anode insoluble, peut le transformer en chlorure cuivrique ; même dans ce cas, l'acide chlorhydrique travaille bien, en redissolvant l'oxydule qui pourrait se reformer au contact du cuivre sur la cathode, et conséquemment ne lui permet pas de se déposer. Toutefois il vaut mieux éviter ce travail de perchloruration et de sous-chloruration, ce qu'on obtient en ajoutant au bain du chlorure d'ammonium. On a alors un excellent bain, le dépôt d'un très beau cuivre, et l'on voit l'azote se dégager au pôle positif. La conclusion est la même que pour la calamine (**482**, 1°). Il faut préalablement dissoudre dans l'acide chlorhydrique et électrolyser avec anode insoluble. Le dépôt est assez beau pour faire le moulage directement dans le bain, mais avec l'addition du sel ammoniacal signalé.

2° Malachite. — *Composition et propriétés.* — C'est un sous-carbonate de bioxyde de cuivre, de couleur verte ; l'acide chlorhydrique en commence à froid la dissolution, qui se termine avec lenteur à chaud ; l'acide azotique bouillant l'attaque à peine ; l'eau régale le dissout bien ; l'acide sulfurique seulement concentré et bouillant ; certaines fabriques le soumettent au traitement de cet acide monohydraté en vapeurs. Il contient un peu de silice, d'arsenic et, ce qui est plus grave, d'antimoine.

Nous lui supposerons de plus du bismuth, de l'argent et du fer.

Traitement électrolytique. — Cette fois, nous adopterons le traitement par l'acide sulfurique, soit en vapeurs, ce qui permettra de le débarrasser de plusieurs au moins de ses impuretés et de l'obtenir à l'état neutre, soit à l'ébullition. S'il y a des métaux précieux, il serait préférable de les précipiter à l'état métallique par quelques feuilles de cuivre, pour une décantation facile et complète à la suite.

Quant aux impuretés du bain, pour ce qu'il en resterait, le mieux est de les rendre insolubles par le moyen qui nous a servi dans l'électrométallurgie du zinc déjà (**505**, 1°). Pour cela, on y verse de la soude, de manière à produire un léger précipité, et on ajoute un chlorure, par

exemple de sodium, dont le chlore part avant l'oxygène et l'acide sulfurique, à l'anode ; le fer, l'arsenic, l'antimoine sont peroxydés, et produisent des arséniates, des antimoniates insolubles, qui entraînent le bismuth, le sesquioxyde de fer, le plomb ; le reste du plomb et le manganèse, s'il y en a, se peroxydent à l'anode. Cette opération doit être essayée en petit, afin de préciser ce qu'il faut de réactif ou de courant pour avoir un bain pur. S'il restait des traces de plomb, d'antimoine, d'arsenic, ils se déposeraient au début, dans une première électrolyse, à courant très réduit. Le reste du chlore est balayé par l'oxygène dans les premiers dégagements. On met un vase poreux pour cela. Ce procédé essayé a enlevé complètement As, Sb, Bi, Fe ; il n'est resté qu'un peu de Pb, qui, à cause de SO^3, ou SO^4H^2 si l'on préfère, ne peut être que très faible. Après le départ du chlore à l'anode, le reste du plomb s'y dépose, à l'état de PbO^2, et ne laisse qu'un bain très pur.

Mais, par voie sèche, ces éléments ont généralement disparu, sauf le fer, s'il y en avait. Il faut donc veiller à ce qu'il y ait assez d'acide arsénique, phosphorique ou autre pour entrer en combinaison avec lui.

L'oxygène ne peut ici remplacer le chlore, car il suroxyde mal le fer et isole de l'acide. La potasse et la soude précipitent le fer et le cuivre ensemble, mais le cuivre se redissout et le fer a une tendance à faire des sous-sels et à se séparer. Cependant, par précipitations graduées, on n'obtient rien de précis. Si donc il reste du fer, et qu'on craigne l'action dissolvante des sels de peroxyde de fer sur le cuivre déposé, il resterait encore ou l'acide sulfureux, ou un vase poreux empêchant le fer de se rendre à l'anode et de s'y peroxyder.

Une fois parvenu à la pureté du bain, on acidule, puis on peut y faire directement le moulage des objets que l'on désire. On retrouve l'acide sulfurique presque en entier, et on bénéficie de l'oxygène.

3° Chalcosine. — *Composition et propriétés.* — Ce minerai, traité par la potasse en fusion ignée, et repris à froid par un acide, ne m'a donné aucune trace de silice ; rendu acide, et traité par le sulfure d'ammonium, aucune trace d'arsenic ni d'antimoine ; il ne contient ni plomb, ni soufre, mais seulement du cuivre, du fer entièrement à l'état de peroxyde, et de l'acide carbonique. L'acide chlorhydrique le dissout, en dégageant ce dernier gaz ; l'acide azotique à chaud, en dégageant du bioxyde d'azote, par oxydation du cuivre, qui s'y trouverait, partiellement au moins, à l'état de protoxyde ; effectivement l'acide chlorhydrique le dissout en brun verdâtre ; les alcalis le précipitent principalement en jaune.

Traitement électrolytique. — Les réactions étant les mêmes qu'au 1°, j'essaye le traitement par l'acide chlorhydrique, et j'obtiens un très beau cuivrage. Pourtant la présence du peroxyde de fer offre l'inconvénient d'un sel ferrique, redissolvant du cuivre à la cathode. On y pare au

moyen de l'acide sulfureux, si l'on veut éviter la perte qui en résulte; mais, après réduction en sel ferreux, il faut neutraliser, et alors, l'acide chlorhydrique à l'état neutre formant un mauvais bain, on doit s'adresser à l'acide sulfurique, qui le dissout bien, traiter ensuite par l'acide sulfureux, puis neutraliser pour éviter la formation de sulfure de cuivre à la cathode. Dans ce cas, l'oxygène, au lieu de se dégager à l'anode, sert à transformer le sulfite en sulfate.

4° Chalcopyrite. — *Composition et propriétés.* — L'eau régale la dissout, l'ammoniaque en précipite du peroxyde de *fer*, et, avec le tanin, donne un précipité d'encre; le cyanoferrure y produit un précipité marron de *cuivre*. L'acide azotique l'oxyde, et dégage du bioxyde d'azote; le chlorure de baryum y précipite alors de l'acide sulfurique : *soufre initial*, et le sulfure d'ammonium donne un précipité noir et jaune, qui, redissous dans l'acide chlorhydrique, ne laisse que du jaune : *arsenic*.

Traitement électrolytique. — Je l'ai traitée par l'acide chlorhydrique, dégageant du chlore à l'anode, sur fond de platine ou de charbon (Voir 482, 2°, x); dans ce traitement, l'arsenic se peroxyde et devient irréductible; en cas de vase poreux, nous avons vu que le peroxyde de fer avait traversé le vase par osmose; il pourrait donc redissoudre du cuivre en se réduisant de sel ferrique en sel ferreux, mais à ce pôle ne se réoxyderait pas, et la perte de courant serait insignifiante : c'est un moyen d'éviter l'action néfaste des sels de peroxyde de fer, qui, contenant un demi-équivalent de chlore ou d'acide sulfurique et d'oxygène en trop, les cèdent au cuivre et le redissolvent. Même, sans cette précaution, j'ai obtenu un très beau dépôt.

Tous ces cuivres, comme on le verra plus loin, peuvent se marteler, se fondre et se souder.

595. Avantages énormes de la méthode électrolytique. — J'engage les lecteurs de ce livre à faire une excursion dans les livres de chimie, qu'elle soit ancienne ou moderne, à l'article : *Métallurgie du cuivre*. Ils y verront cette dizaine de grillages méthodiques accomplie au pays de Galles pour la purification progressive des sulfures de cuivre et de fer, avant d'arriver au *cuivre noir*; l'emploi de la silice pour faire passer le fer dans les *speiss* et le cuivre dans les *mattes*; la coupellation avec du plomb, comme pour l'or et l'argent; le convertisseur Bessemer, qui permet d'écumer de ses impuretés le bain en fusion, avec des fondants appropriés; l'émission des vapeurs délétères d'arsenic. N'a-t-on pas vu M. Napier proposer en Angleterre un courant voltaïque dans la masse en fusion, usant inutilement du fer pour la réduction galvanique du cuivre, à haute température, comme l'ont démontré MM. Rivot et Philips, puisque, tant qu'il reste un silicate de peroxyde de fer en pré-

sence, il ne se réduit pas un atome de cuivre, et quelle qualité de cuivre aurait-on à la cathode ?

Pour les minerais oxydés et non sulfurés, c'est la dissolution dans les acides, la précipitation du cuivre de cément par des rognures de fer, qui ne l'exemptent pas de la précipitation simultanée de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du plomb et de l'argent, et du contact de sels de fer peroxydés à l'air qui le redissolvent. Par des précipités à froid, par des réactifs de tout genre à chaud, il faut les purifier encore jusqu'à l'obtention du cuivre *rosette*, contenant un peu d'oxydule, par suite de l'intervention de l'oxygène nécessaire pour oxyder les impuretés, et qui obligera ensuite à l'emploi d'agents désoxydants, comme le charbon, le phosphore, etc., pour obtenir le cuivre malléable et pur.

Et quelle différence de mes qualités de dissolvants avec ceux, désespérants par leur lenteur, qui ont été préconisés, comme l'hyposulfite de soude, le perchlorure de fer ! Il m'est resté de cette longue lecture un souvenir accablant de travaux de mois et d'années, ou sinon de chauffages réitérés, repris avec un art consommé du métier, de dépenses élevées.

Comparez avec ces travaux simples, rapides et sûrs, donnant des produits de choix, et le moulage dans le bain lui-même. Les explications données dans les autres chapitres permettent d'arriver à la séparation complète des éléments que l'on veut recueillir. S'agit-il des métaux précieux à saisir au raffinage dans les anodes, ou à reprendre aux précipités ? On trouvera dans leurs chapitres spéciaux les indications nécessaires. Nos travaux électriques peuvent se traduire ainsi : travail facile et rapide, grande pureté des dépôts, possibilité de tout recueillir, et abondance de produits résiduaires, choix comparé des méthodes et leur contrôle.

J'ai donné (**505**) le moyen de fabriquer facilement par électrolyse l'acide chlorhydrique et la soude ou la magnésie, (**120**) l'acide sulfurique ou de le régénérer, (**97**) l'acide sulfureux, à la fin du paragraphe de la fabrication de l'iode[1]. Et, sans promettre l'abondance des produits résiduaires de l'électrométallurgie du zinc, détaillés au **506**, nous aurions :

L'acide chlorhydrique et la soude ou la magnésie, préparés à l'usine électrochimique ; du cuivre ; de l'azote ; l'acide sulfurique régénéré après le dépôt de cuivre, ou produit par l'action du chlore sur les sulfures, ou par l'oxydation de l'acide sulfureux, ou isolé du sulfate de soude provenant de la précipitation des sulfates impurs au moyen de la

1. On peut aussi le préparer avec l'acide sulfurique qu'on a sous la main et le charbon, pour ne pas user de cuivre, ou le recueillir dans les produits du grillage qui ne contiendraient pas d'arsenic ni d'antimoine.

soude, et dont on ferait, quand il s'accumule, la séparation avec l'acide; de l'oxygène; du chlore et sa suite; du sulfate de fer, mais pas d'hydrogène pour éclairer l'usine. Il faudrait donc installer pour cela l'éclairage et le chauffage électriques. En tout deux produits à acheter : le sel marin ou la carnallite, et l'ammoniaque; plus de neuf pour la vente, sans compter les sels de cuivre.

596. Caractères du cuivre; le cuivre employé comme anode. — Le cuivre est un métal de couleur rouge, malléable, fondant à 1.035°. La densité du cuivre fondu est 8.8; elle peut s'élever à 8.95 par le laminage. Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Mis comme anode dans l'acide sulfurique étendu, il s'y dissout, forme un sel d'un bleu verdâtre; le liquide qui avait d'abord dégagé de l'hydrogène, à peine coloré, commence de déposer du cuivre, et aussitôt le dégagement du gaz diminue. L'oxydule étant soluble dans ce milieu, s'il s'en produit un peu, reste dans la dissolution, ou se réduit, sans former d'impureté dans le dépôt. Le sulfate de cuivre neutre ne donne que du cuivre sans hydrogène, mais l'oxydule n'y est pas soluble, et il peut s'en trouver un peu dans le métal. Il vaut donc mieux employer le sulfate acide pour les analyses et pour la pureté du métal produit, mais la quantité d'oxydule toutefois y est faible, même en cas de sel neutre, et, pour la reproduction des médailles dans les appareils simples, l'aspect du cuivre n'est guère moins beau et ne tire pas sensiblement sur le jaune.

Dans un bain de sulfate de potasse légèrement tiède, il se fait un *beau précipité de bioxyde de cuivre, qui nous sert à le préparer;* celui de sulfate de soude a une tendance à former un peu de protoxyde jaune, et, dans celui de sulfate d'ammoniaque, il ne se précipite rien, tout reste dissous, et le cuivre en conséquence se dépose sur la cathode.

Une anode de cuivre, mise dans l'acide chlorhydrique étendu, le verdit, et on obtient un très beau cuivre, mêlé d'abord d'hydrogène. Je fais disparaître ce dernier en ajoutant du chlorure cuivrique; le dépôt est bon, mais, pour une plus forte proportion, les pièces se tachent, par réaction du cuivre sur ce sel, car il le réduit en chlorure cuivreux, et l'acide chlorhydrique ne dissout ce dernier sel que dans une proportion limitée.

Dans un bain de chlorure de sodium, le précipité est principalement jaune, couleur de l'oxyde cuivreux, mais il contient aussi de l'oxyde cuivrique, car l'ammoniaque le colore immédiatement en bleu, sans le concours de l'oxygène de l'air.

Dans l'acide azotique concentré, il ne se dégage que du bioxyde d'azote sur la cathode, et il faut l'étendre passablement pour obtenir un dépôt. L'azotate de cuivre neutre fournit un cuivre de bonne qualité et

conduit plus que le sulfate, mais quelques reflets jaunes indiquent qu'il faut un sel légèrement acide pour éviter l'oxydule dans les analyses.

Dans l'azotate de potasse, il se forme un précipité d'abord bleu, puis bientôt jaune, par la formation d'azotite de soude ; l'azotite de cuivre produit par double décomposition étant instable et le bain alcalin, nous obtenons immédiatement *l'oxyde cuivreux, ce qui nous permettra de le préparer.* L'azotate de soude travaille moins bien.

Une anode de cuivre, mise dans l'acide acétique, se dissout sans gaz à l'anode, mais il ne se dépose qu'un cuivre noir à la cathode, et qui ne devient rouge qu'en faisant tomber le courant à 0v,16 par décimètre carré. L'acétate que j'ai reçu de Paris, étant impur, a mal travaillé, et a porté aux dépôts noirs ; j'ai préparé moi-même un acétate de bioxyde pur qui a donné des résultats un peu meilleurs. J'ajoute de l'acétate d'ammoniaque : la cathode noircit désespérément. Le bain, que nous étudierons plus loin, a peu de qualités par l'acétate et ne travaillera que par le cyanure (615 et *suivants*).

Mise dans un bain de bicarbonate de soude, l'anode verdit, le liquide se colore en bleu, beaucoup de poudre verte se dépose sur l'anode, l'acide chlorhydrique en dégage de l'acide carbonique, le courant ne baisse pas : *préparation du sous-carbonate de cuivre.* Comme l'a prouvé H. Sainte-Claire Deville, ce sel est soluble dans les bicarbonates. Dans le carbonate neutre, le carbonate de cuivre est insoluble, le courant s'arrête, l'acide carbonique se fixe mal : mauvais travail.

Dans un bain de phosphate de soude, un peu chauffé, il se fait, sur l'anode, du phosphate de cuivre, et le courant se maintient. A 100°, ce phosphate, qui est tribasique, se change en pyrophosphate; je remplace par un bain de pyrophosphate de soude, et je porte à l'ébullition ; le précipité formé sur l'anode se dissout, et il se forme à la cathode un dépôt de cuivre jaune chargé d'oxydule. Ce bain n'est conducteur qu'à chaud et sans qualité, mais le premier peut servir à la *préparation du phosphate de cuivre.*

Je compose tour à tour un bisulfite de potasse, de soude, puis d'ammoniaque. Un excès d'acide sulfureux donne sur la cathode un sulfure de cuivre noir, et, s'il n'y a pas d'excès, un dépôt de cuivre, oxydulé, jaune à de certains endroits, et, selon les circonstances, un liquide jaune ou rouge. C'est encore un mauvais bain, que le cyanure se chargera d'améliorer, mais ceci nous prouve les soins qu'il faudra dans sa préparation.

Dans le cyanure de potassium, on obtient sur l'anode un précipité blanc : cyanure cuivreux, et un cyanure jaune : cuivrique, qui, tous deux, se dissolvent très bien, solubles aussi dans l'ammoniaque. Je prépare isolément par la chimie ordinaire les deux cyanures, purs, lavés, et je les

dissous dans le cyanure de potassium. 1° Si le cyanure est en excès, il ne se dépose pas de cuivre, mais l'hydrogène se dégage dans l'un comme dans l'autre; 2° si le cyanure de potassium en est saturé, l'hydrogène disparaît et le dépôt de cuivre est très beau.

Nous verrons plus loin que le cyanure cuivreux, pouvant déposer 2 de cuivre contre 1 de zinc, si on y mêle du cyanure de zinc, est le seul qui produise du laiton.

Le cyanoferrure de cuivre, obtenu en précipitant le sulfate de cuivre par le cyanoferrure de potassium, et redissous dans le cyanure de potassium, donne d'excellents résultats sur le fer et sur le zinc. Il se forme sur l'anode un cyanoferrure marron qui se redissout.

Je prépare du bioxyde de cuivre, que je dissous dans l'ammoniaque. L'anode s'attaque bien, pas d'oxydule que l'ammoniaque redissoudrait du reste, mais j'ai beaucoup de peine à éviter les dépôts noirs, car l'ammoniaque tache le cuivre. L'anode présente le phénomène d'irisation des métaux, déjà décrit aux Cr. de Plomb et de l'Arsenic.

Il y a peu à faire avec les acides organiques. L'oxalate est insoluble et à peine soluble dans l'acide oxalique; dans cet acide, O et H se dégagent, donc aussi CO^2; à la longue, la cathode noircit, et le dépôt redissous donne un précipité marron avec le cyanoferrure de potassium : caractère du *cuivre*. Le tartrate est insoluble, etc.

Conclusion. — Les bains acides de sulfate et d'azotate sont excellents, le chlorure ne fonctionne bien que très acide. Ce sont les bains de galvanoplastie et d'analyses. Le cyanure travaille bien pour les revêtements métalliques. Le pyrophosphate, le bisulfite, l'acétate, l'ammoniaque sont mauvais, et seul le cyanure fera travailler ceux qui contiennent les quatre derniers produits.

Ensuite, nous avons trouvé les moyens de production électrolytique des deux oxydes, du carbonate et du phosphate de cuivre.

Le grand danger des dépôts de cuivre est l'oxydule. Le cuivre en fusion le dissout : *cuivre rosette*, et il se dépose dans le cuivre fourni par les bains qui ne le redissolvent pas. Le dépôt est jaune, et le cuivre perd une partie de ses qualités.

597. Actions secondaires du cuivre. — La transformation de l'oxyde cuivrique : $\frac{37^c,8}{2} = 18^c,9$ en monovalent, en oxyde cuivreux : $\frac{43^c,8}{2} = 21^c,9$, celle du chlorure cuivrique : $\frac{62^c,5}{2} = 31^c,25$, en chlorure cuivreux : $\frac{70^c,8}{2} = 35^c,4$, se fait avec augmentation de calories, de manière que le cuivre a une tendance à produire des sels cuivreux dans les sels cuivriques.

De là deux conséquences : 1° l'affinité du cuivre réduit pour l'oxyde cuivreux fait qu'un grand nombre de dépôts de cuivre sont contaminés par la présence de sous-oxyde jaune dans le dépôt formé par le courant. On évite cet inconvénient par le choix d'un bain qui puisse redissoudre l'oxyde cuivreux, sulfate de cuivre acide, azotate de cuivre acide, cyanure de potassium; — 2° l'action du cuivre sur le chlorure cuivrique a une tendance à le transformer en chlorure cuivreux, d'autant plus grande que le bain est moins acide, car l'acide chlorhydrique le dissout, l'eau le précipite, et à l'affinité chimique qui en sollicite la formation, s'ajoute une affinité nouvelle, celle de produire un corps à l'état solide, un précipité.

C'est ainsi qu'en plaçant en anode, dans l'eau acidulée chlorhydrique, une lame de nickel contenant 30 0 0 de cuivre, le nickel se dissolvait sans déposer son métal à la cathode pour former du chlorure de nickel, et le cuivre formait surtout un sous-chlorure, soluble dans l'acide, et déposant du cuivre à la cathode; j'agissais par fort courant : le cuivre déposé était en poudre, et ajoutait encore son action pour convertir le chlorure cuivrique, s'il s'en trouvait dans le liquide, également en chlorure cuivreux. Peu à peu, le nickel, qui formait un sel avec l'acide et ne se dépose jamais en liqueur acide, épuisa l'acidité de la liqueur, et, quand je parvins à sa neutralité, j'avais 7 millimètres de sous-chlorure de cuivre blanc précipité au fond du vase.

Voilà un moyen nouveau de préparer le chlorure cuivreux.

J'ai essayé de produire le même phénomène avec une anode de laiton, mais ici la situation n'est plus la même. Le nickel figurait pour 70 0 0; il faudra beaucoup plus de temps pour que le zinc amène la neutralité du bain. Le cuivre, qui était contenu pour 30 0 0 dans l'alliage, l'est pour 67 0 0; la quantité de sous-chlorure, réduit aussi bien par le zinc que par le cuivre, sur l'anode, est trop forte, le courant tombe désespérément. Il n'y a rien de pratique dans cette voie. Le débit, sous 10 volts, partit d'un ampère pour arriver rapidement à 0ᵃ,01. Le nickel avait, quant à lui, admirablement travaillé.

Notons aussi l'action qu'exercent les sels de peroxyde de fer sur le cuivre pour le redissoudre.

(*Anciens équivalents*) $Fe^2O^3,3SO^3 + Cu = 2\,FeO,SO^3 + CuO,SO^3$.
(*Formule atomique*) $(SO^4)^3Fe^2 + Cu = 2SO^4Fe + SO^4Cu$.

Dans cette réaction, le sulfate ferrique cède son supplément d'oxygène et d'acide au cuivre et le redissout, comme le chlorure ferrique son supplément de chlore ; en présence de sels ferriques, le rendement en cuivre diminue ; si la quantité en est considérable, le dépôt de cuivre ne se fait pas. On y pare au moyen d'une quantité d'acide azotique moins

forte dans les analyses, ou, dans l'industrie, d'un vase poreux (**594**, 4°) ou d'acide sulfureux (**594**, 3°) qui ramène le sel ferrique à l'état de sel ferreux.

L'acide azotique libre, même dilué, attaque facilement le cuivre à la cathode, et le redissout, en dégageant principalement du bioxyde d'azote. J'électrolyse assez longtemps une dissolution d'azotate de cuivre pur, à laquelle j'ai ajouté un vingtième d'acide azotique; cependant le dégagement de bioxyde d'azote n'y est pas perceptible à l'odorat en faible courant. Le sulfate ferreux n'y noircit pas, et l'acide sulfurique n'y dégage pas de bioxyde d'azote non plus : *pas d'azotite*. Cette expérience demande une attention particulière. En effet, s'il se dégageait du bioxyde d'azote dans le bain, on le constaterait à la vue et à l'odorat ; s'il y avait de l'acide azoteux retenu par l'acide azotique, le sulfate ferreux aurait bruni d'autant plus vite que le bain était acide et l'acide sulfurique en aurait dégagé du bioxyde d'azote : deux preuves pour une qu'il n'y en avait pas, et pourtant une addition d'acide sulfurique trop forte ou trop concentrée dégage une quantité d'acide azotique assez forte, dans la liqueur ou sur un point, pour oxyder le sulfate ferreux en se réduisant lui-même, et lui communiquer une teinte brune, alors qu'il y a déjà deux preuves qu'il n'y avait pas de produits nitreux antérieurement. Ceux qui répéteront ces expériences devront donc se munir d'acide sulfurique dilué, versé en quantité modérée, et vérifier qu'il était sans action sur le liquide initial, ou suivre exactement ce *processus* pour avoir déjà la preuve absolue qu'il n'y avait pas d'azotite antérieurement, quand ce phénomène se produira.

Le chlorure de platine, même mêlé d'alcool, *n'y produit pas non plus de précipité, indiquant la présence de l'ammoniaque.*

Il est cependant classique dans les analyses que l'acide azotique dans les analyses de cuivre se change partiellement en ammoniaque. Cette expérience semble prouver qu'il n'en est rien dans les produits purs, tandis que, dans les analyses, il y a toujours d'autres produits : la réoxydation des sels ferreux se fait-elle sans production d'ammoniaque ? le nickel en produit directement, l'attaque du zinc en donne, et je me crois autorisé par cette expérience à déclarer qu'elle est peu à craindre dans l'électrolyse de l'azotate de cuivre, mais qu'elle est due aux métaux étrangers qui s'y trouvent mêlés, et qu'il s'agit de doser. Mais l'opération ayant été faite rapidement, il est possible que des opérations lentes, avec excès d'acide, occasionnant des produits nitreux dans le bain, en donnent.

J'ai donc repris l'expérience au moyen d'un azotate de cuivre très acide, que j'ai électrolysé toute une nuit jusqu'à décoloration. En chauffant avec de la soude, le papier de tournesol a bleui dans les vapeurs.

Donc il s'en forme, mais la quantité n'en est pas considérable dans les circonstances ordinaires d'électrolyse.

Le silicium se dépose avec le cuivre. — J'électrolyse du chlorure de cuivre acide, auquel j'ai ajouté un peu de ma dissolution de silicate d'alumine dans l'acide chlorhydrique, dont j'ai parlé (364). La cathode noircit, mais cette expérience est délicate, car le chlorure de cuivre peut noircir également le cuivre déposé. Le dépôt sur la cathode étant redissous, j'ajoute de l'ammoniaque, et laisse passer la nuit. Le lendemain, j'ai un dépôt noirâtre, je redissous la silice, s'il y en a, dans la potasse, je filtre et j'ajoute, dans le liquide filtré, de l'acide acétique goutte à goutte. J'obtiens des flacons blancs de silice. La potasse essayée seule ne donne rien de pareil.

L'arsenic se dépose avec le cuivre. — Je mêle du chlorure de cuivre acide et un peu d'arsénite de soude. Il se forme un précipité, que je redissous avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le sulfure de sodium forme dans le dépôt, redissous par l'acide chlorhydrochlorique, un précipité jaune et noir. Traité par le sulfure alcalin en excès, il laisse sur le filtre un sulfure noir, et le liquide est jaune. L'acide chlorhydrique y détermine un précipité d'un jaune rougeâtre : pentasulfure d'arsenic. Idem, si je redissous le premier précipité par l'acide chlorhydrique en excès, versé directement dans le liquide : le sulfure de cuivre se redissout, et le sulfure d'arsenic reste.

Je recommence avec l'acide arsénique, et je n'en trouve plus aucune trace. Il est devenu irréductible, au maximum d'oxydation.

Le cuivre et l'antimoine se déposent ensemble (187).

Les métaux qui suivent se déposent avant le cuivre, et ceux qui précèdent après.

598. Dosage du cuivre par électrolyse. — Aucun métal n'offrit jamais autant de qualités pour le dosage électrolytique; aussi se pratique-t-il couramment depuis longtemps. Il se dépose facilement des dissolutions acides de sulfate ou d'azotate. L'arsenic, au maximum d'oxydation, devient irréductible; par l'acide azotique, on rend l'étain insoluble. D'après MM. *Hollard* et *Bertiaux*, ce procédé est plus sûr qu'en les redissolvant dans les sulfures alcalins, où le sulfure de cuivre se dissout un peu. Quant à l'antimoine, nous en ferons une étude spéciale. l'acide azotique, mêlé de sels de plomb et de sels ferriques, en ayant laissé en dissolution.

Le triomphe de ces méthodes est pour la séparation du plomb et du cuivre, où on dépose tout le plomb à l'état de bioxyde à l'anode, tout le cuivre à la cathode, mais on n'a presque jamais d'alliages de plomb et de cuivre à doser.

Ce que l'on a, en fait d'alliage à analyser, c'est le bronze : on précipite l'étain par l'acide azotique, et on électrolyse l'azotate de cuivre; c'est le laiton : on opère en liqueur acide, on a tout le cuivre et pas le zinc. Le procédé est le même, s'il y a du nickel ou de l'aluminium.

Ma méthode particulière, c'est l'acide chlorhydrique, ou plutôt l'eau régale, qui dissout à peu près tous les minerais, et où l'acide chlorhydrique travaille seul, le chlore se dégageant avant l'oxygène et l'acide. Le premier métal qui paraît indique qu'il ne s'en trouve pas d'affinité inférieure : en l'épuisant, on a le second, et on sait bientôt tout ce qu'il y a dans un minerai dont on ignorait totalement la nature. Quand on le sait, on peut prendre des bains plus appropriés, s'il y a lieu toutefois, ce que nous examinerons.

Mais les essais si complets que je fais à chaque métal (Voir pour le cuivre, 596) éclairent d'un jour trop vif la question pour que je sois tenté de reprendre des expériences déjà jugées à chaque nouvelle formule publiée par divers auteurs.

Le reste sera examiné au CH. DES ANALYSES. Disons seulement qu'en cas de sels de peroxyde de fer j'ai employé comme correctif l'acide sulfureux, et que le bain a très bien travaillé.

599. Usages du cuivre. — Le cuivre sert à faire des alambics, des chaudières, des tubes, des ustensiles et des appareils de tous genres. Allié au zinc, il forme le laiton ou cuivre jaune ; à l'étain, le bronze ; à l'aluminium, le bronze d'aluminium.

Il est d'un emploi constant pour faire les conducteurs d'électricité et pour la construction des dynamos. On fait des cuivres siliciés et phosphoreux, plus résistants à la traction pour les lignes téléphoniques. Allié à 0,5 0/0 de chrome, il acquiert la ténacité du fer.

Le cuivre et ses alliages entrent dans la confection d'une masse d'instruments de physique. Ses usages sont si nombreux qu'il faut renoncer à les décrire tous. Au point de vue électrochimique, voir 589.

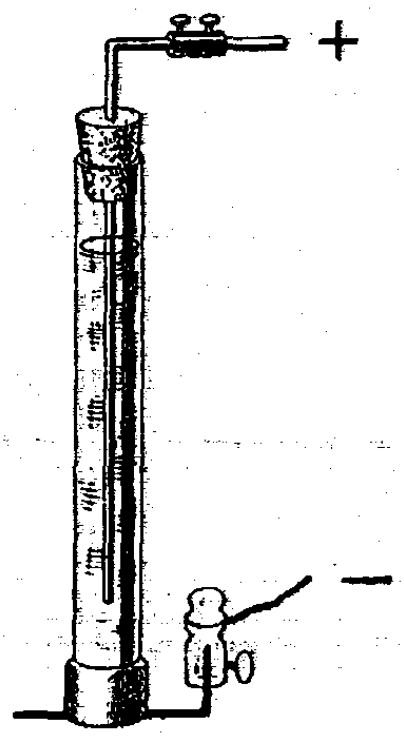


FIGURE 50.

600. Voltamètre à sulfate de cuivre. — Bien que le cuivre donne des indications moins sûres que l'hydrogène, je me suis servi, pour doser l'équivalent de l'acide silicique (227), d'un voltamètre, faisant en même temps rhéostat, qui peut rendre des services, quand une précision absolue n'est pas de rigueur. Il se compose (*fig.* 50)

d'un tube de verre, de 3 centimètres carrés de section par exemple, fermé par le bas au moyen d'une plaque et d'une virole de cuivre mastiquée, et qu'on emplit d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre neutre ou acide, dans lequel plonge, plus ou moins et maintenu par un bouchon, un fil de cuivre bien nettoyé et formant anode, dont le poids a été vérifié à la balance de précision.

Il est passé, sous 10 volts, environ $0^{g},2$, que j'aurais eu beaucoup de peine à connaître à $\frac{1}{10}$ près, pendant une heure; de plus, la silice en gelée intercepte le courant qu'il est impossible de maintenir constant. En cuivre dissous, cela représente $1^{gr},181 \times 0,2$ a.-h. $= 0^{gr},2362$, et on voit avec quelle précision nous pouvons l'obtenir. Quand même il se dissoudrait une très légère quantité de cuivre en trop par l'oxygène de l'air pendant une heure, on a vu qu'aux différents degrés de solution j'ai eu comme équivalent dans le dépôt, tour à tour 0 — 0,899 — 15,327 — 57,143, ce qui a suffi largement pour juger la question, alors qu'avec l'ampèremètre divisé en vingtièmes et les variations continuelles, je n'y serais pas parvenu aussi aisément.

Ordinairement on le construit avec deux tiges en regard pour rhéostat : tantôt on charge l'une et tantôt l'autre, en renversant de temps en temps le courant.

OXYDES ET SELS DE CUIVRE

Le cuivre forme avec l'oxygène un protoxyde cuivreux (Cu^2O) et un *bioxyde cuivrique* (CuO); l'acide cuivrique est à peine connu.

601. Production de ces oxydes. — Nous avons vu (596) que le sulfate de potasse, en solution légèrement tiède, était le sel alcalin qui m'avait fourni dans les meilleures conditions l'oxyde principal, l'oxyde cuivrique hydraté. A 100°, il le produit anhydre.

Les chlorures de potassium ou de sodium produiraient, quant à eux, l'oxyde cuivreux, mais on ne l'aurait pas pur par ce moyen. En électrolysant l'azotate de potasse avec vase poreux, de manière à produire l'azotite mêlé d'un excès d'alcali, que l'on verse ensuite dans une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient de l'oxyde cuivreux d'excellente qualité.

602. Caractères des oxydes et des sels. — Les sels de bioxyde sont généralement bleus ou verts; ils donnent avec l'ammoniaque un liquide d'un bleu intense, avec le cyanoferrure un précipité marron;

leur oxyde et leur carbonate précipités deviennent noirs par l'ébullition. Le fer produit dans les sels un dépôt de cuivre de couleur rouge.

Le protoxyde précipité est jaune ; l'ammoniaque le dissout en restant incolore et bleuit au contact de l'air. Les substances oxydantes, comme le chlore, l'acide azotique, le font passer à l'état de bioxyde ; ses sels sont jaunes ou incolores ; ils sont peu stables, s'oxydent à l'air ou se décomposent en abandonnant du cuivre métallique :

$$Cu^2O,SO^3 = CuO,SO^3 + Cu,$$

ou :

$$SO^4Cu^2 = SO^4Cu + Cu.$$

603. Leurs actions secondaires. — Ils bleuissent fortement par l'action de l'ammoniaque, qui les précipite et les redissout en bleu, pour l'oxyde cuivrique, et le devenant rapidement par le contact de l'air, pour l'oxyde cuivreux, mais peuvent même n'être pas précipités. Voir en chimie ordinaire le sulfate ammoniacal de cuivre, l'azotate ou le chlorure. Le sulfate d'ammoniaque (596), avec anode de cuivre, ne m'a donné aucun précipité. Les sels cuivriques sont réduits par les azotites alcalins basiques, et fournissent l'oxyde cuivreux. L'acide sulfureux réduit partiellement l'acétate de cuivre ; le chlore, l'acide azotique réoxydent les produits cuivreux.

Les métaux d'affinité supérieure peuvent exercer aussi leur action. L'attaque d'une anode de nickel à 30 0/0 de cuivre, dans l'acide chlorhydrique étendu (597), ne donne pas seulement du chlorure cuivreux par réduction du chlorure cuivrique au moyen du cuivre en contact, mais aussi au moyen du nickel. Inversement le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique réduit le chlorure d'or.

L'action du chlore sur l'oxyde peut présenter deux cas :

1° J'attaque une anode de cuivre dans un bain de chlorure de sodium. J'ai un précipité jaune, composé principalement d'oxyde cuivreux ; je remplace par une anode de platine, et je dégage du chlore. Le précipité verdit : il a pris en chlore ce qui lui manque en oxygène. C'est un oxychlorure, d'un vert sale, et qui ne rappelle que de très loin le *vert de Brunswick*.

2° Le cuivre a son compte d'oxygène : oxyde cuivrique. Le chlore ne peut plus rien ajouter, mais il s'unit à l'oxygène et forme un hypochlorite, pareil à celui que forme l'hypochlorite de chaux sur un sel de cuivre : il donne un précipité bleu, insoluble, et qui est instable, car la chaleur change les hypochlorites en chlorates ; le chlorate, qui fond à 65°, se décompose lui-même à 100°, et chaque bulle qui se dégage en fusion ignée à cette température cause une détonation.

604. Dosage par la chimie ordinaire. — Le cuivre est ordinairement précipité par la potasse. S'il s'agit de le séparer des métaux qui ne se précipitent pas en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, on a recours à ce dernier. On a proposé une masse de procédés qui ont tous leurs défauts.

C'est ainsi que le bioxyde, précipité par la potasse, après calcination, doit être lavé à l'eau bouillante, pour enlever un peu de potasse; que celle dernière doit être employée en excès, pour éviter la présence d'un sous-sel précipité, et qu'il faut conséquemment éviter, après la calcination, qu'il ne reprenne un peu d'humidité. En liqueur ammoniacale, si on précipite par le sulfure de sodium dosé, c'est le cuivre qui part le premier et la liqueur se décolore, au moment précis où la liqueur n'a plus de cuivre; mais il faut éviter l'argent, le mercure, le nickel et le cobalt. Quand le cuivre est seul, on peut le réduire par le zinc à l'état métallique; on peut le précipiter à l'état d'oxydule, en le transformant en tartrate cupro-potassique, au moyen du glucose, le réduire ainsi à l'état d'oxydule ou de sous-chlorure, et le doser par le permanganate de potasse.

Puis, s'il y a d'autres métaux, c'est l'acide sulfurique et l'alcool pour le plomb; l'acide chlorhydrique et l'eau pour le bismuth; la volatilisation de l'antimoine par le chlore à chaud, préférable à la redissolution de son sulfure par un sulfure alcalin, et l'acide azotique pour séparer l'étain à l'état d'acide métastannique.

Le dosage électrolytique est supérieur à tous ces procédés.

605. Usages des oxydes et des sels. — Le protoxyde sert à colorer le verre en rouge et le bioxyde en vert.

Le protochlorure, dissous dans l'ammoniaque, est un absorbant de l'oxyde de carbone.

L'oxychlorure forme le *vert de Brunswick*.

Les cyanures et le ferrocyanure servent au cuivrage galvanique des métaux.

Les analyses électrolytiques du cuivre se font au moyen du sulfate ou de l'azotate. Le premier forme presque exclusivement la base de la galvanoplastie; il est employé pour le chaulage du blé, pour détruire le blé noir, dû à un champignon particulier : l'*Uredo*, et pour la bouillie bordelaise : on le mêle de chaux, et on en saupoudre les vignes atteintes du *mildew*. On l'emploie dans la teinture en noir et pour préparer le *magistral*, dans le traitement des mines d'argent.

L'arsénite forme le *vert de Scheele*. Le *vert de Schweinfurt* contient en plus de l'acétate de cuivre.

Le sous-acétate forme le *vert-de-gris*.

Le *vert malachite* est du sous-carbonate, et l'*azur de cuivre* (*azurite*, *cendres bleues*, etc.) est un carbonate sesquibasique hydraté.

606. État naturel des minerais de cuivre. — Le cuivre natif se trouve au lac Supérieur, dans l'Amérique du Nord.

L'*oxydule* se rencontre à Cornouailles, dans l'Australie méridionale, ainsi qu'au Chili et dans le gouvernement de Perm, en Russie.

L'*azurite*, à Cornouailles et en Australie méridionale.

La *malachite*, dans le minerai de l'Atlas, l'Oural, l'Australie, le Canada.

Le *cuivre pyriteux* vient d'Angleterre, d'Australie, du cap de Bonne-Espérance, de la côte d'Afrique, de la Toscane et de la Norvège.

Le *cuivre gris* se trouve à Mouzaïa (Algérie), dans le Colorado et la Névada (États-Unis), dans le Valais (Suisse) et en Hongrie.

L'*oxychlorure*, au Chili, dans l'Amérique du Sud et dans le sud de l'Australie.

Un très grand nombre de minéraux contiennent du cuivre.

607. Fabrication et électrolyse des sels de cuivre. — Ayant les oxydes, on peut les dissoudre dans les acides correspondants, et, s'il s'agit des sels insolubles, les obtenir par double décomposition.

Cependant nous avons vu qu'au moyen d'une anode de cuivre on pouvait, dans le bicarbonate de soude, produire le sous-carbonate, et, dans le phosphate de soude, le phosphate (**596**). Au moyen de cuivre en éponge, réduit par fort courant et placé ensuite sur fond de platine, au pôle positif d'une dissolution de sulfure de sodium, j'ai produit le sulfure. Nous avons eu le sous-chlorure, en attaquant une anode en nickel chargé de 30 0/0 de cuivre dans l'acide chlorhydrique étendu.

L'électrolyse à chaud n'est guère pratique que dans le sulfure et ne produirait probablement, comme pour le plomb, qu'une matte cuprifère.

L'électrolyse consacrée pour le cuivre est l'électrolyse à froid, qui peut s'étendre même jusqu'aux sulfures, pour les réduire (**594, V**) et pour en faire la séparation.

Nous avons peu de chose à ajouter aux électrolyses déjà étudiées du sulfate, de l'azotate, du chlorure, de l'acétate, des cyanures, etc. Toutefois on a vu, dans ce chapitre, combien l'acide chlorhydrique offrirait d'avantages, s'il pouvait servir. Très acide, il réussit, car il dissout le sous-chlorure et l'oxydule de cuivre ; saturé de chlorure cuivrique, il forme un mauvais bain, à moins qu'on ne destine le cuivre au raffinage. Si on l'additionne largement de chlorure de zinc et d'ammonium, on a un résultat presque bon : cette étude sera reprise à la fin du Cuivre.

GALVANOPLASTIE

608. Elle est spéciale au cuivre. — On entend particulièrement par ce mot le moulage des objets, qui ne réussit bien qu'avec le cuivre. Le zinc, que j'ai essayé de mouler, ne m'a fourni que des dépôts incohérents d'un métal cassant ; le fer, qu'un métal de mauvaise qualité, et quels bains ! Exposés à se peroxyder et à donner des dépôts de *simili-rouille*, et ils sont jolis, les équivalents en *eux* et en *ique* dans la pratique ! C'est l'état d'acidité, changeant à chaque instant par la différence d'acide pour la saturation des bases ferreuse ou ferrique ; le départ d'hydrogène qui diminue la proportion de métal déposé, dans les sels ferriques neutres ou même ayant dissous un excès de peroxyde de fer, et qui se produit seul, sans dépôt aucun de métal, si le milieu devient acide. Le nickel de bonne qualité a exigé trop de soins de toute nature pour nous y risquer ; le cobalt est encore plus délicat. Quant à l'or et à l'argent, il n'y a de pratique que les bains de cyanure, qui attaquent presque tout.

Mais, pour le cuivre, on en a tiré toutes les merveilles déjà énumérées (589) au début de ce chapitre : reproduction de médailles, de statues, métallisation de corbeilles, à la suite argentées ou dorées, pour les fiancés ; de dentelles, d'insectes pour les cabinets d'histoire naturelle. Je ne me suis attaché qu'à faire du nouveau : puis-je détailler ce qui figure dans tous les livres de physique, qui occupe cent pages dans *Roseleur*, où je renvoie simplement ? On y trouvera décrit tout ce qui convient : le bain de sulfate de cuivre acide ; les cuves inattaquables en verre, en porcelaine, en bois garni de gutta, en tôle émaillée, en plomb (mais ces deux dernières catégories doivent être isolées de la terre et les pièces et les anodes assez distantes des parois pour ne pas les influencer par le courant) ; les moules en alliage fusible, en cire, en gutta, en plâtre, en acide stéarique ou *bougie*, en gélatine ; la métallisation des moules, quand ils sont en substance isolante, par la plombagine, l'argent, l'or, le platine ou la poudre de cuivre. Nous y renvoyons pour tous ces détails : *Guide pratique du doreur, de l'argenteur et du galvanoplaste*, par *Alfred Roseleur*.

609. Observation sur la métallisation des moules. — La plombagine donne une conductibilité bien lente, et, à moins d'un grand nombre de pièces, répartissant assez uniformément le courant sur l'ensemble, amène un afflux d'énergie exagéré sur la partie conductrice du début, trop faible quand le moule est entièrement recouvert de cuivre, et souvent des vides à combler dans les creux, où le liquide ne se renouvelle pas aisément. En la calcinant avec des sels d'or ou d'argent qui se

réduisent, on a fait la plombagine à l'or ou à l'argent, qui ne vaut guère mieux. En général, les moules en alliages, c'est-à-dire en métaux fusibles, l'argent réduit par des vapeurs appropriées, les poudres de cuivre et d'argent, même leurs limailles pour des petits objets de laboratoire, minutieux et qu'il serait difficile d'exécuter par le travail direct du métal, donneront aux amateurs la satisfaction de pouvoir réaliser des merveilles de construction, presque impossibles à obtenir par d'autres procédés.

610. Les tubes de cuivre de l'Exposition de Paris en 1900. — On a pu admirer, à cette Exposition, les tubes de cuivre sans soudure, obtenus par galvanoplastie à Dives-sur-Mer. Ces tubes étaient en métal malléable, et plusieurs étaient plissés. Ce sont les procédés d'Elmore, repris par Secrétan. Ceux-ci consistent à faire un dépôt, dans un bain de sulfate de cuivre, sur des cylindres d'acier tournants, et sur lesquels on exerce une pression au moyen d'une agate, qui change l'état moléculaire du cuivre, et de dur et cassant, comme est le cuivre galvanoplastique, en fait un métal mou. Les tubes plissés marquaient la difficulté qu'on avait eue à les séparer des moules.

611. Un procédé appelé au plus grand avenir. — *Louis Figuier*, dans les *Merveilles de la Science*, rapportait qu'un industriel, M. Léopold Oudry, chargé de déposer du cuivre sur les candélabres, fontaines et monuments en fonte de nos voies publiques, avait échoué par suite de la décomposition que produit la fonte dans le bain de sulfate acide de cuivre, car, au lieu de se régler sur les densités de courant très réduites auxquelles on doit s'astreindre par surface de dépôt, la fonte se garnissait de cuivre déposé rapidement et sans adhérence, sur lequel un dépôt solide ne pouvait plus se faire à la suite, elle était elle-même attaquée, et le bain se trouvait altéré par la présence des sels de fer. L'idée lui vint de les vernir, d'appliquer ensuite une couche de plombagine, et dès lors il réussit admirablement, et entreprit le cuivrage de tous les monuments publics en fonte de Paris.

J'ai fait moi-même une constatation semblable. Je plaçai dans le bain de sulfate de cuivre un petit cylindre de fer, verni avec de la cire et de l'essence de térébenthine, mais sans aucune métallisation. Le cuivre se déposa parfaitement ; je chauffai pour faire fondre la cire, retirai le tube de cuivre du cylindre : j'avais un tube de cuivre parfait.

L'explication de ce phénomène est la suivante : ce que nous considérons comme isolant a une conductibilité très faible ; la surface étant grande et l'épaisseur légère, on obtient le faible courant nécessaire aux dépôts de cuivre. Mais le vernis doit être de première qualité : l'essence doit être nouvelle et nouvellement associée à la cire ; on doit chauffer et

ne laisser qu'une trace de vernis, juste de quoi recouvrir le fer, et faire couler ce qui est en excès. Mais l'opération reste délicate, et l'adjonction de plombagine ne peut qu'être excellente.

Ce procédé de moulage permet de reproduire tous les diamètres de tubes, même les plus minces, tous les genres d'appareils de toute nature, sur un métal mou qu'on fait couler à la suite, et, au lieu de la métallisation imparfaite signalée plus haut, il n'est pas, dans ces conditions, un seul objet en cuivre que l'on ne puisse produire.

D'après *Hospitalier*, il faut, pour ces dépôts, dans le bain de sulfate, depuis 0ᵃ,2 jusqu'à 4 ampères par décimètre carré. Un dépôt trop lent donne du cuivre en mamelons cristallins, dur et cassant, et trop rapide, un dépôt granuleux et sablonneux, sans adhérence. A 1 ampère par décimètre carré, on a un cuivre excellent.

PILES OU LE CUIVRE ENTRE DANS LES ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS

612. Pile au sulfate de cuivre. — La pile classique, c'est la pile de Daniell ; on peut la monter en zinc amalgamé et eau acidulée ; on peut remplacer celle-ci par une dissolution de sulfate de zinc, ou de chlorure de sodium, ou même de l'eau pure en attendant un jour pour s'en servir. *Au pôle positif est une dissolution saturée de sulfate de* cuivre, entretenue par des cristaux de ce sel : il s'y dépose du cuivre.

Son voltage, un peu variable, selon la manière dont elle est amorcée et montée, est estimé à 1ᵛ,07 aux bornes. Elle est constante, parce que l'élément actif en est le sulfate de cuivre, en dissolution toujours saturée, et auquel le zinc prend l'acide sulfurique et l'oxygène. Il n'y a de changement que dans la nature et la concentration de la dissolution acide ou neutre, étendue ou concentrée du sulfate de zinc. En employant, pour des mesures à vérifier, une dissolution neutre de sulfate de zinc à demi saturée et une dissolution saturée de sulfate de cuivre, on peut la considérer comme constante.

Cette pile, dont il a été rendu compte au 489, a été construite de différentes façons depuis. Au lieu de vase poreux, Minotto a placé le sulfate de cuivre dans le bas, séparé par une couche de sable et par sa densité. Callaud par la différence de densité seule. Il y a la pile Meidenger à faible courant ; la pile à ballon renversé, plein de sulfate de cuivre en cristaux, un peu plus forte.

Mais on ne l'emploie pas seulement en pile séparée pour actionner les bains. On se sert aussi de la cuve pleine de sulfate de cuivre, où plonge un vase poreux et un zinc, et qui travaille en appareil simple ; on en fait de tous les modèles, depuis les plus grands jusqu'au tube fermé dans

le bas par du kaolin ou de l'argile, et dans lequel on verse de l'eau acidulée et on plonge un zinc amalgamé, relié, dans le bain de cuivre, par un fil, à un tube de cuivre, par exemple, qu'il s'agit de terminer par une partie effilée pour en faire, comme je l'ai fait, une lampe-chalumeau.

613. Pile de Lalande et Chaperon. — Cette pile, dont il a été parlé déjà (17 et 491), se compose essentiellement d'un zinc non amalgamé, plongeant dans une lessive de potasse ou de soude, préservée de l'acide carbonique de l'air par une couche de pétrole, et réduisant de l'oxyde de cuivre à l'autre pôle. La force en volts de mes cinq éléments, mesurée, non aux bornes, mais à l'extrémité des conducteurs, est de 0v,9 par élément × 5 = 4v,50. Si on fait toucher pendant quelques minutes les deux conducteurs, elle tombe à 1v,90, et n'est pas même remontée au bout d'un quart d'heure ; ses ampères tombent en conséquence. Mais, lorsque je fais la séparation des métaux, sur des lames d'un dixième ou d'un vingtième de décimètre carré, tantôt à 0a,2 du décimètre carré pour séparer le fer du nickel, tantôt à 0a,1 pour la séparation du bismuth et du mercure mercurique, 0a,3 pour celle du nickel et du cobalt, tous chiffres qui doivent être divisés par 10 ou par 20, selon l'étendue de la lame formant cathode, le courant commencé avant le déjeuner se retrouve le même à la suite, au lieu de plus de 100 ohms de résistance, que j'aurais dû interposer avec mes piles ordinaires ou mes accumulateurs. Et, dans ces circonstances, elle m'a rendu de réels services.

QUALITÉS COMMERCIALES DU CUIVRE ÉLECTROLYTIQUE

614. — Une expérience reste à faire sur l'important sujet du cuivre électrolytique. A-t-il les qualités réclamées par le commerce ? Peut-il s'agglomérer par fusion, se souder à l'étain, se braser au cuivre ? J'ai entendu faire des objections à ce sujet. Ne contient-il pas dans ses pores un agent d'oxydation : l'acide sulfurique ? Et ne vaut-il pas mieux composer un bain d'éléments de soudure : chlorure de zinc, d'ammonium, acide chlorhydrique ? Une étude s'impose, d'autant que cet acide est le meilleur dissolvant des minerais de cuivre. D'ailleurs, il ne noircit nullement le cuivre, tant qu'il ne contient pas de chlorure cuivrique ; mais, aussitôt qu'il en contient suffisamment, il le brunit. Dans les bains composés, cette action est moins néfaste, mais se manifeste encore légèrement.

Je compose donc deux bains : le premier acidulé à 10 0/0 d'acide

sulfurique et ayant dissous autant de sulfate de cuivre qu'il peut en contenir; le deuxième, 10 0/0 d'acide chlorhydrique, dont un tiers a dissous du zinc à saturation, un tiers a été neutralisé à l'ammoniaque et un tiers reste libre, puis j'ajoute assez de chlorure cuivrique pour faire disparaître l'hydrogène à la cathode.

Une pile Callaud les a actionnés sur la même ligne, avec anodes et cathodes formées de lames de cuivre, et un courant de 0ᵃ,8 par décimètre carré.

Résultat. — Dans le premier bain, la lame grossie par six jours de courant, et découpée au burin, a pu se souder, se braser, s'agglomérer par fusion. Son aspect était lisse et d'un beau rouge bien uniforme.

Dans le deuxième, le cuivre était un peu noirci, puis s'était recouvert de cristaux rouges, à reflets jaunes (oxydule sur les angles. Il s'est soudé, brasé, aggloméré avec une rapidité extraordinaire.

La fusion des deux a été faite au chalumeau, sans rien pour la favoriser; mais, pour la brasure naturellement, j'ai eu recours au borax, et, pour la soudure, à l'acide chlorhydrique ayant dissous un peu de zinc.

Tous deux ont pu se marteler pour les réduire au quart, puis se sont fendillés sur les bords.

Conclusion. — L'aspect des pièces moulées est plus beau dans le premier; les qualités commerciales en sont bonnes. Bien que l'acide chlorhydrique en liqueur très acide puisse servir, la nécessité de composer des bains de soudure, pour ce qui pourrait rester dans les pores, n'existe pas; les qualités commerciales ne sont pas à blâmer, mais l'aspect est peu flatteur, et il vaut mieux industriellement y renoncer.

Donc un cuivre produit dans un bain de sulfate de cuivre acide est bon; celui produit dans un bain suffisamment chargé d'acide chlorhydrique a déjà été reconnu aussi bon. Les éléments de soudure sont inutiles.

CUIVRAGE ET LAITONISAGE DES MÉTAUX

615. Premier bain indiqué dans Roseleur. — Lorsqu'il s'agit de déposer du cuivre poli et adhérent, soit comme lustre, soit en vue de la dorure, de l'argenture ou du nickelage, sur des métaux comme le zinc et le fer, qui décomposeraient ces bains et nuiraient à l'adhérence, alors c'est le bain au cyanure.

La première formule donnée par *Roseleur* est celle-ci : eau ordinaire, 10 litres; acétate de cuivre (verdet raffiné), 200 grammes; carbonate de soude (cristaux de soude), 200 grammes; bisulfite de soude, 200 grammes; cyanure de potassium pur, 250 grammes.

Ces formules ont été partout reproduites, et pourtant je leur reproche d'être faites un peu *à la diable*, sans la précision voulue. Puisqu'il faut mêler le carbonate et le bisulfite de soude, c'est pour faire du sulfite neutre ; or les quantités indiquées donneraient un cinquième d'acide sulfureux libre. Mettre un excédent d'acide en présence de cyanure de potassium, c'est faire dégager de l'acide cyanhydrique, et cet ouvrage conseille de mettre sous la hotte d'aspiration, pour ne pas respirer les gaz délétères. C'est de plus détruire un produit utile, et il dit d'en rajouter, si tout n'est pas dissous.

Pour composer un bain parfait, mais réduit au centième, et l'industrie n'aura qu'à multiplier par 100 la formule suivante pour avoir le même volume et les mêmes proportions, mais en harmonie scientifique, je prends 2 grammes d'acétate de bioxyde de cuivre, bien neutre et exempt de protoxyde, que j'ai préparé moi-même, et je les dissous dans 10 grammes d'eau ; puis, je pèse 5 grammes de carbonate de soude cristallisé, que j'ai vérifié, représentant la soude du carbonate et celle du bisulfite de la formule, et je les neutralise exactement au moyen d'acide sulfureux très pur que j'ai préparé le matin. Je mélange les deux dissolutions et je complète jusqu'à 100 centimètres cubes : il s'est fait un précipité de sulfite double de protoxyde et de bioxyde de cuivre jaune verdâtre. J'ajoute 2gr,500 de cyanure de potassium pur : tout se redissout, et il reste un excédent de quelques centigrammes de cyanure de potassium pur, non encore dissous, à ce moment précis. Donc un léger excédent.

Le bain est parfait. Il n'est pas même ambré, mais complètement incolore, je n'ai eu aucun dégagement de gaz délétère, le cyanure a suffi sans en rajouter, et le bain à 0gr,5 par décimètre carré a bien déposé le cuivre immédiatement sur le platine et sur le zinc.

Mais l'auteur craint tellement qu'on n'ait pas de cyanure de potassium pur qu'il donne aussitôt une seconde formule.

616. Second bain. — Le cyanure en excès a la propriété de redissoudre le cuivre déposé à la cathode et d'en empêcher le dépôt. L'ammoniaque dissout également les précipités et n'a pas le même inconvénient. Avec elle, il reste une certaine élasticité. Pour nous, qui avons donné le moyen de se procurer par l'électricité du cyanure de potassium à 100 0/0 de pureté, nous n'avons pas les mêmes méfiances (344). Mais je donne ce second bain, en prévenant que l'auteur déclare que, si on peut se procurer du cyanure de potassium pur, la première formule est la meilleure pour tout ; sinon il se croit obligé de donner cette seconde pour le fer et l'acier à froid, une troisième à chaud, une quatrième pour l'étain, la fonte et le zinc, une cinquième pour les menus objets de zinc à chaud.

Ce second bain comprend : bisulfite de soude, 500 grammes ; carbonate de soude, 1.000 grammes ; acétate de cuivre, 475 grammes ; ammoniaque, 350 grammes, et cyanure impur, 500 grammes, pour 25 litres d'eau. Pour essayer sur 100 centimètres cubes, je réduis cette fois au deux cent cinquantième. Il suffira donc de multiplier par 250 pour retrouver les conditions industrielles. Mais la formule ainsi remaniée aura, comme la première, la précision scientifique.

Je le compose donc ainsi : 1° dissolution de 1gr,9 d'acétate de cuivre ; 2° 7 grammes de cristaux de carbonate de soude, dont les $\frac{4}{5}$ neutralisés par SO^2, d'après les équivalents des sels indiqués, et je forme le précipité ; 3° je pèse dans l'eau goutte à goutte 1gr,4 d'ammoniaque ; 4° j'ajoute les 2 grammes de cyanure pur au lieu de cyanure de 70 à 75 0 0 de pureté indiqué, et je porte à 100 centimètres cubes. Bien que je me sois servi de cyanure pur, tout est nécessaire pour redissoudre le précipité. Si j'avais employé du cyanure impur, il fallait donc en mettre plus qu'il n'est marqué dans cet ouvrage.

Essayé, ce bain m'a donné sur le platine un dépôt presque aussi bon, et sur le zinc un dépôt chargé de cuivre mat, en apparence pulvérulent, mais bon en dessous, en le polissant au blanc de Meudon.

617. Discussion scientifique de ces formules. — L'acétate cuivrique pur a assez bien travaillé : celui reçu de Paris contient du protoxyde de cuivre, un excès de base, et travaille mal ; je l'ai mis dans le second essai.

D'ailleurs, il porte au noir facilement, même pur ; le sulfite de soude, même neutralisé, produit des dépôts jaunis par l'oxydule, et l'ammoniaque noircit les dépôts (596). Si donc ces bains ont travaillé, le premier parfaitement, et le second à peu près, c'est le cyanure qui a tout corrigé.

Pour éclaircir cette question, je prépare un cyanure cuivrique par double décomposition au moyen du sulfate de cuivre, et je lave le précipité jusqu'à épuisement, puis je le dissous dans le cyanure de potassium. J'ai ainsi un cyanure pur de cuivre et de potassium, sans aucun sel étranger. Il travaille dans la perfection, mais le moindre excès de cyanure de potassium redissout le cuivre à la cathode, et ne donne aucun dépôt ; le moindre manquant ne dissout pas le précipité en entier et oblige à une filtration. Après tout, les industriels aiment mieux un bain qui travaille d'un seul coup que toutes ces manipulations. Puis est-il vrai que les autres éléments du bain ne travaillent pas ? Le cyanure fait un précipité blanc de protocyanure et jaune de bicyanure sur l'anode ; tous les deux y sont et se redissolvent, mais, avec l'acétate, j'ai eu du vert ; donc il travaille, ce que ne feraient pas les acides minéraux qui déplacent avant

eux le cyanogène, et conséquemment il exige moins de précision dans la composition du bain.

J'essaye de précipiter le bicyanure dans le sulfate de cuivre, sans jeter les eaux contenant des sels de décomposition. J'ai un bain tout rouge, qui travaille bien, à saturation exacte avec le cyanure de potassium, mais je comprends que cette couleur plaise moins, pour surveiller le travail, que le bain incolore de *Roseleur*, à l'état pur, ou d'un jaune ambré, à peine visible, quand il est moins bien réussi.

Le cyanure cuivrique, précipité du chlorure cuivrique et redissous, donne également de bons résultats; mais, si j'ai mis un peu d'ammoniaque auparavant, il ne travaille bien qu'en devenant d'un bleu intense.

Le meilleur bain est donc le premier, indiqué par Roseleur en cas de produits purs, mais corrigé pour éviter les pertes de cyanure et la respiration délétère d'odeurs d'*acide prussique*, produites par un excès d'acide sulfureux.

618. Cuivrage jaune ou laitonisage des métaux. — J'aborde une partie plus délicate, le bain de laiton. Je ne le conseille même que pour jaunir le fer et le zinc, mais non comme couverture pour les dépôts d'or, d'argent ou de nickel, car les dépôts ont moins de qualités absolues.

Il préconise le bain suivant : carbonate de soude en cristaux, 200 grammes; bisulfite de soude, 250; acétate de cuivre (verdet raffiné), 150; chlorure de zinc (pur en plaques), 100; ammoniaque, 100; cyanure pur, 450, pour 10 litres d'eau.

Je le compose ainsi pour 100 centimètres cubes, ou la centième partie : 5gr,72 de carbonate de soude cristallisé, dont les $\frac{4}{5}$ neutralisés par l'acide sulfureux (j'emploie toujours ce système, car les sulfites que l'on achète sont trop altérables); acétate de cuivre pur et neutre, 1gr,500; chlorure de zinc fondu en plaques, nouvellement préparé, 1 gramme; ammoniaque, 1 gramme; je mêle : précipité énorme, que 4gr,500 de cyanure de potassium pur redissolvent.

Le bain, actionné par un courant de 0v,5, a fourni un beau dépôt sur le platine et sur le zinc. Le dépôt, fait sur le platine, redissous et précipité en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, a isolé du sulfure de *cuivre*; le liquide filtré et précipité par le carbonate de soude a formé un précipité blanc, caractère des sels de *zinc*.

A l'aspect comme scientifiquement, c'était donc bien du laiton.

619. Discussion scientifique de cette formule. — Ici la formule de ces bains va recevoir une justification complète, car, dans mes essais de bicyanure de cuivre dissous dans le cyanure de potassium, j'ai

eu beau mêler un sel de zinc, je n'ai pu opérer le moindre dépôt de laiton. J'ai calciné, sous la hotte, du cyanure cuivrique, de manière à lui faire perdre du cyanogène et à le transformer en cyanure cuivreux, je l'ai redissous avec un sel de zinc dans le cyanure de potassium, et j'en ai obtenu.

La thèse est en effet celle-ci : le laiton est un alliage qui contient 2 parties de cuivre pour 1 de zinc, Cu^2Zn. Il faut un sel cuivreux, qui dépose 2 de cuivre contre 1 de zinc, et un métalloïde dont les affinités pour les métaux soient assez peu différentes pour leur permettre de se déposer ensemble, comme le cyanogène. Alors l'affinité du cuivre et du zinc pour faire du laiton l'emporte sur la différence d'affinité des deux cyanures. Et ici les conditions sont si parfaites qu'en faisant tomber le courant à $0^a,002$ pour $0^{dm^2},1$, je n'ai pas séparé les deux métaux.

Mais cette opération, faite sous la hotte d'aspiration, dans une capsule de platine, pour faire perdre du cyanogène au cyanure cuivrique, ne peut être demandée aux commerçants. Or le moyen classique de préparer un sel de protoxyde et de bioxyde de cuivre est de verser de l'acide sulfureux dans l'acétate de cuivre : on a un sulfite double des deux sels. Mais ici il faut que toute trace d'acide disparaisse, pour ne pas chasser d'acide cyanhydrique, et on le neutralise auparavant. Le cyanure de potassium y forme un cyanure cuivrique et un cyanure cuivreux ; nous avons vu que c'est ainsi qu'il se reconstitue sur l'anode de cuivre : ici nous devrons la remplacer par une de laiton.

Le sulfite de soude, ajouté après le cyanure, n'a plus la puissance réductrice qu'il exerce sur l'acétate ; l'ammoniaque n'y change rien. Il faut faire les préparations comme elles sont indiquées.

620. Inconvénients des bains de cyanure. — L'acide carbonique de l'air en chasse de l'acide cyanhydrique et forme du carbonate de potasse qui précipite les cyanures métalliques, l'ammoniaque est volatile et, surtout à chaud, décompose l'acide cyanhydrique pour former des formiates et de l'urée ; en cas d'anodes insolubles, il se produit du cyanogène, et, s'il y a de la potasse libre, surtout par l'attaque des métaux dans le cyanure, il se forme des cyanures et des cyanates ; le soufre, le chlore, une masse d'éléments les altèrent.

Les bains de cyanure, qui ont permis d'étaler tant de merveilles en dorure et argenture, *ont tout l'éclat de la jeunesse : ils en ont la fragilité.*

BISMUTH :

$$\frac{Bi}{3} = 69,17.$$

1 ampère-heure = 2^{gr},58537.

621. Remarques sur l'équivalent. — Le chiffre donné par *Troost*, en 1865, était 106; par *Pelouze* et *Frémy*, à la même époque, correspondait à 106,1. Tous deux formulaient ainsi l'oxyde de bismuth : Bi^2O^3, dans lequel O valait encore 8, et l'équivalent électrochimique était pour l'un 70,66, et pour l'autre 70,93.

L'*Annuaire des Longitudes* de 1896 formulait BiO^3, au temps où l'oxygène était compté pour 8, et donnait comme valeur au bismuth 210; l'équivalent électrochimique eût été 70 ou $\frac{210}{3}$.

En 1897, *Troost* indique 208 pour ce qui se combine à 3 de Cl monovalent et, l'oxygène étant devenu bivalent, l'oxyde de bismuth s'écrit Bi^2O^3, soit pour l'équivalent électrochimique : $\frac{416}{6} = 69,33$.

L'*Annuaire des Longitudes* en 1902 est passé aux formules atomiques, et donne 207,5, avec la formule Bi^2O^3 bivalente, et, en 1906, 208,5, ce qui fait pour l'équivalent électrochimique, en 1902, 69,01, et, en 1906, 69,5.

Le *Formulaire de l'électricien* d'*Hospitalier* de 1904 indique, d'après les *Smithsonian physical Tables* de 1896, pour le poids atomique du bismuth, 208,11, comme valence 3, ce qui fait pour l'équivalent électrochimique 69,37, mais par rapport à l'hydrogène = 1,008, en altérant ainsi le principe des équivalences : H = 1.

Enfin M. *Ribau*, en 1899, indiquait comme équivalent électrochimique 69,17, et M. *Cornu* reproduit ce chiffre dans l'*Annuaire des Longitudes* de 1906. C'est celui que j'ai adopté en tête de ce chapitre.

Cette altération continuelle des formules est inquiétante, et franchement ne serait-ce pas le cas de répéter à nouveau :

« Cessez de formuler ou je cesse d'écrire ? »

Tantôt il s'agit de Bi^2O^3, tantôt de BiO^3, en doublant la valeur de Bi; l'équivalent électrochimique, d'abord des deux tiers, tombe ainsi au tiers du chiffre doublé; puis la théorie atomique fait son apparition, double la valence de Bi et de O, et change les tiers en sixièmes. Pendant ces retouches au point de vue théorique, des méthodes d'investi-

gation nouvelles, dans un mouvement parallèle, rectifient le chiffre initial, qui est successivement :

70,66, puis 70,93 — 70 — 69,33 — 69,01 — 69,5 — 69,37 — 69,17.

Où est le nouveau Champollion, dont un inventeur, qui a commencé en 1892 et fini en 1907, pourra s'adjoindre le concours pour déchiffrer ces hiéroglyphes successifs, tandis qu'il parcourt le champ des découvertes intéressantes, et ne peut pas même garantir, avec le dégagement fréquent d'hydrogène à la cathode, qu'il y a même un équivalent rigoureux des résultats qu'il obtient?

C'est l'*Odi profanum vulgus et arceo!* Puisse-t-il ne pas éteindre les *Carmina non prius audita* qu'Horace chantait à la jeunesse!

Surtout ne permettons pas d'altérer la valeur de l'hydrogène : H = 1. C'est le principe des équivalences électrochimiques. Si on le changeait, il n'y aurait plus aucun moyen de s'y reconnaître par la suite.

622. Le bismuth est-il un métal? et, dans ce cas, quel rang occupe-t-il dans l'ordre des dépôts? — 1° LE BISMUTH EST-IL UN MÉTAL? — Je chauffe de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de bismuth précipité. Il faut absolument éviter le platine : une lame que j'avais creusée en capsule a noirci, est devenue cassante sur les bords, et le platine, allié au bismuth, est devenu attaquable ensuite par l'eau régale à froid. J'avais déjà obtenu un résultat semblable en chauffant dans du platine un précipité de phosphate de bismuth, avec le filtre en papier.

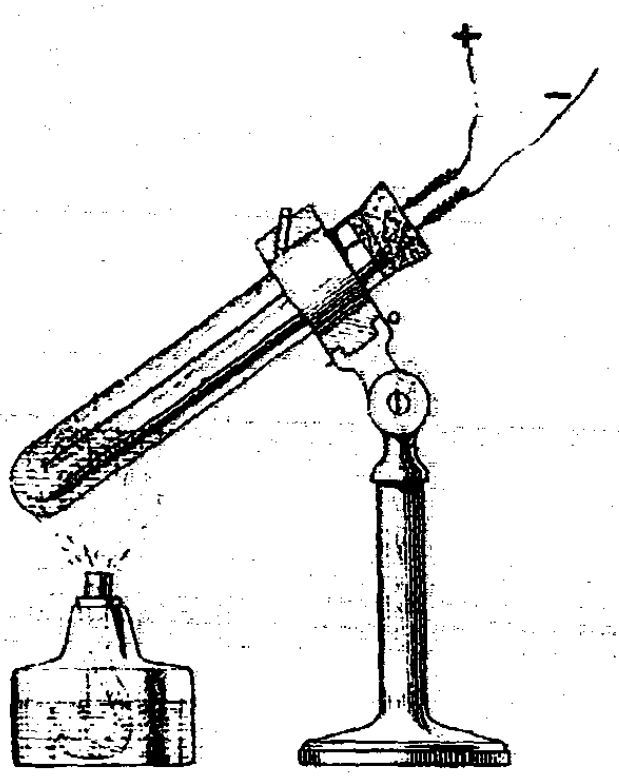


FIGURE 51.

Je recommence dans une capsule de porcelaine. Le bec de Bunsen est nécessaire pour obtenir la fusion du sel produit. J'ai pris une toute petite capsule, il n'y a que quelques grammes à peine, et pourtant, sous 10v,5 d'accumulateurs, il passe 0a,6.

Je prends ensuite un petit tube à essai, semblable à ceux employés pour l'étain et l'antimoine : j'y verse avec précaution du brome et de l'éther anhydre, qui entre en ébullition : je laisse refroidir et j'y projette du bismuth concassé. Il se forme du bromure, soluble dans l'éther. Le courant, sous 10v,5, est de 0a,004, avec deux tiges de charbon de 3 millimètres engagées dans le bouchon (*fig.* 51). Du gaz se dégage aux deux

pôles, et l'éther bout. Le brome et l'éther ayant été vaporisés au moyen d'une petite lampe à alcool, il reste une petite quantité de bromure anhydre, fondu, et le courant monte à $0^a,04$.

Donc le chlorure et le bromure anhydres conduisent, et le bismuth se rapproche de l'étain et s'écarte de l'antimoine. Il a en cela des propriétés métalliques plus sérieuses que ce dernier.

2° Si c'est un métal, quel rang occupe-t-il dans l'ordre des dépôts métalliques? — α. *Il se dépose avant le cuivre.* — J'électrolyse un mélange de chlorure de cuivre et de bismuth, rendu suffisamment acide pour empêcher la précipitation du sel de bismuth par l'eau, de manière à produire un courant de $0^a,001$, puis de $0^a,0075$ sur 5 centimètres carrés, soit $0^a,02$, puis $0^a,15$ par décimètre carré.

Il se forme un dépôt d'un gris blanc et quelques taches noires, qui augmentent lorsque j'accentue le courant.

Je dissous le cathion dans l'acide chlorhydrochlorique ; l'ammoniaque y forme un précipité blanc, et, employée en excès, ne produit aucune trace d'eau céleste : il n'y a donc pas de cuivre. Je réacidule par l'acide chlorhydrique, et je verse dans une grande quantité d'eau : précipité d'oxychlorure de bismuth.

β. *Il se dépose avant le plomb.* — J'électrolyse un mélange d'azotate de plomb et de bismuth, rendu acide pour empêcher la précipitation de ce dernier sel par l'eau, avec un courant de $0^a,01$, soit $0^a,2$ par décimètre carré. Le dépôt est d'un brun rougeâtre et se charge de poudre noire. Redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, puis additionné d'acide sulfurique et d'alcool, il ne donne aucun précipité de sulfate de plomb, tandis qu'une goutte d'une solution d'azotate de plomb produit un abondant précipité dans ce mélange.

Le bismuth y est donc seul; mais, pour en réussir la précipitation par l'eau, il faut neutraliser et réacidular légèrement : sinon l'acidité serait trop forte pour ces faibles dépôts, et il faudrait trop d'eau. On obtient ainsi un précipité d'oxychlorure de bismuth. Si on redissolvait le cathion dans l'acide azotique chaud, il faudrait ajouter de l'acide chlorhydrique, et le précipité en liqueur très acide serait encore plus difficile.

L'anode s'est chargée de bioxyde de plomb, mêlé d'acide bismuthique : on peut la nettoyer dans l'acide azotique, en la touchant avec un fil de cuivre : le bioxyde d'azote qu'il dégage réduit les métaux et les rend attaquables par l'acide. On peut également réduire ces derniers en les plaçant au pôle négatif d'une dissolution d'acide ou d'une dissolution d'un sel alcalin. Ils sont ensuite attaqués dans la perfection.

γ. *Le mercure en solution mercurique se dépose avant lui.* — J'électrolyse un mélange de chlorure mercurique et de chlorure de bismuth, après l'avoir acidifié. Je fais tomber le courant à $0^a,02$ par décimètre carré,

et je laisse déposer pendant près de deux heures. Le dépôt est blanc. Redissous par l'acide azotique chaud, puis traité à chaud par l'acide phosphoreux, ou mieux redissous en le plaçant comme anode dans une eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, et le traitant ensuite par l'acide phosphoreux ou le chlorure stanneux (ces deux réactifs doivent être employés à chaud), j'obtiens un précipité noir de mercure très divisé. Mais ni la neutralisation, ni une grande masse d'eau ne donne de précipité de sel basique de bismuth. Le dépôt est volatil.

δ. *Le mercure à l'état de sel mercureux se dépose avant lui.* — J'électrolyse un mélange d'azotate de protoxyde de mercure et d'azotate de bismuth acidifié, avec le même courant de $0^a,02$ par décimètre carré. Redissous par le chlore, dégagé à l'anode dans l'eau acidulée au moyen de l'acide chlorhydrique, puis traité par l'acide phosphoreux à 100°, il forme une couronne noire de mercure précipité. Je filtre, et j'étends d'eau : aucun précipité d'oxychlorure de mercure.

ε. *Le platine se dépose avant lui.* — Nous verrons, au chapitre suivant, que le platine se dépose après le mercure et avant le bismuth. Il y a une difficulté de séparer le bismuth du mercure qui vient de leur affinité, mais on verra au CH. DES ANALYSES que j'ai pu faire monter le courant beaucoup plus haut.

3° CONCLUSION. — Le bismuth, à l'inverse de l'antimoine, doit donc en électrochimie être placé parmi les métaux, dans l'ordre qui suit : plomb, cuivre, bismuth, platine, mercure. Sans doute nous devons lui reconnaître des propriétés métalloïdiques : cassant comme l'antimoine, formant des alliages dont la fusibilité dépasse de beaucoup celle que donnent de simples alliages métalliques, la manière dont ses sels attaquent le platine à chaud, la décomposition de ceux-ci par l'eau, montrant que son oxyde sature mal les acides, les faibles densités de courant nécessaires pour le séparer des métaux ou pour le déposer à l'état solide, ce qui reste quand même un problème difficile à résoudre, car on l'obtient presque toujours en poudre noire, — tout cet ensemble l'écarte des métaux proprement dits.

Il y rentre, pour l'électrochimie, en ce que ses sels anhydres sont décomposables par le courant, sans l'action secondaire de l'hydrogène qui ne s'y trouve pas, en ce qu'il se dépose à son rang, et se sépare des autres métaux.

623. Force contre-électromotrice de polarisation des sels de bismuth. — Avant de chercher dans la thermochimie, au moyen des calories de constitution, les volts qu'oppose un bain de bismuth à la source d'électricité employée pour sa décomposition, il est bon de rappeler les principes : 1 équivalent d'électricité envoie au pôle positif 1 équivalent

des métalloïdes comptés à l'état monovalent, et, comme le chlore est monovalent, et que nous calculons sur les chlorures, depuis que les métaux ont été doublés pour entrer dans les formules atomiques, nous avons dû considérer comme bivalents $ZnCl^2$, $CuCl^2$, etc. Quant aux métaux, la formule étant devenue bivalente, nous n'avons eu que ce qui est uni à un équivalent de Cl, soit $\frac{Zn}{2}$, $\frac{Cu}{2}$, etc. Ici, les *calories données* pour le chlorure de bismuth sont 90c,6 pour $BiCl^3$. Après toutes les variations subies par le bismuth et relatées au 621, il faut un point de repère, et il est clair que, si nous n'actionnons que Cl et la quantité de métal qui lui est uni, cette formule est trivalente à cause de Cl^3, car, quelles que soient les raisons de l'ordre physique ou métaphysique qui amènent à modifier une formule, en l'augmentant ou en la diminuant, l'énergie développée par l'électricité est toujours proportionnelle au travail réel qu'elle effectue.

La formule est donc trivalente en électrochimie. Soit :

$$\frac{90^c,6}{3} = 30^c,2,$$

qui, divisées par 23,04, donnent 1v,31. Encore ne l'avons-nous qu'à l'état anhydre et non dissous, mais c'est suffisant pour l'exposé que nous allons faire.

Posons, d'après la même règle, les calories depuis le cuivre jusqu'à la fin de la nomenclature :

$$\frac{CuCl^2}{2} = 31^c,25, \quad \frac{BiCl^3}{3} = 30^c,20, \quad \frac{PtCl^4}{4} = 19^c,95, \quad \frac{HgCl^2}{2} = 23^c,04,$$

$$\frac{Au^2Cl^6}{6} \quad 18^c,2, \quad \frac{Ag^2Cr}{2} = 3^c,5 ; \quad + \; AzO^3H = 5^c,2 : \text{total } 8^c,7.$$

Traduisons en volts :

$$\frac{CuCl^2}{2} \text{ correspond à } 1^v,356 ; \quad \frac{BiCl^3}{3} \text{ à } 1^v,31 ; \quad \frac{PtCl^4}{4} \text{ à } 0^v,86 ;$$

$$\frac{HgCl^2}{2} \text{ à } 1^v,09 ; \quad \frac{Au^2Cl^6}{6} \text{ à } 0^v,79 ; \quad AzO^3Ag \text{ à } 0^v,37.$$

Telle est la nomenclature que nous allons suivre, parce que tel est l'ordre des dépôts dans la séparation des métaux. Pour la seconde fois, la thermochimie subit un écueil à propos du platine ; les volts calculés de son chlorure sont 0v,86, et ceux du chlorure mercurique 1v,09, mais la thermochimie ne dit pas tout : le mercure, qui se dépose à l'état liquide, n'absorbe pas d'énergie supplémentaire pour le travail mécanique de durcissement du métal, tandis que le platine, métal réfractaire,

en absorbe assez pour franchir et au delà les 0v,23 qui séparent le mercure du platine. Nous avons fait la même réflexion pour le zinc, métal mou, qui se dépose et s'attaque avant le fer, le nickel et le cobalt, métaux réfractaires.

Mais l'impossibilité de dissoudre les sels de bismuth, en liqueur neutre, sans que l'eau les décompose, fait que, pour les bains de bismuth, nous avons pris la mesure directe des volts sur le bain indiqué par *Roseleur* (Voir 636). Dans ce bain, il ne s'agit plus de chlorure, mais d'oxyde précipité et redissous par la potasse, avec plus ou moins d'affinités en présence sur celles de la combinaison de l'oxygène et du bismuth.

$$\frac{Bi^2O^3}{6} = 23^v,2 \text{ ou } 1^v,007,$$

car il convient d'ajouter ceux de l'eau d'hydratation, de la combinaison avec la potasse, et plus ou moins l'action de l'acide pyrophosphorique, de l'acide tartrique, et l'action mécanique de dépôt du métal.

L'essai direct m'a fourni 1v,15.

624. Résistance du bain de bismuth. — L'impossibilité de dissoudre les sels de bismuth autrement que dans des liquides très acides m'aurait donné de tels écarts que, là aussi, je me suis contenté de mesurer la résistance du bain indiqué par *Roseleur*. A 15° C., en ohms-centimètre, j'ai trouvé 14o,62.

625. Métallurgie du bismuth; procédés électrolytiques. — Ce métal étant à l'état natif dans la nature, on peut se demander s'il est utile de lui chercher une méthode d'extraction par électrolyse. Autrefois on se contentait de le couler et de le séparer ainsi de sa gangue; mais on perdait ainsi tout le métal combiné et une partie de celui qui s'y trouvait à l'état libre.

D'après Winkler, disent *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, dans les fabriques de couleur bleue de la Saxe, où se traitent les minerais de cobalt bismuthifères, ceux-ci sont fondus avec addition de charbon, de fer et de scories. Le métal réduit coule sous les scories, et il se forme une couche supérieure contenant le speiss de cobalt (arséniure de cobalt, de nickel et de fer). Il est ensuite raffiné en le faisant couler lentement sur un feu de bois qui volatilise l'arsenic; un léger brassage avec une baguette de bois sec, d'après Matthey, débarrasse complètement le bismuth d'arsenic, qui se volatilise, et d'antimoine, qui flotte à la surface à l'état d'oxyde, si on le maintient six à huit heures entre 350° et 450°.

C'est l'opération qu'on réalisait dans les laboratoires, en le chauffant avec du nitre. Ce bismuth est très pur et dose 99,77 de pureté. Il ne

contient plus que des traces de cuivre, de soufre et d'argent. Les pains portent la marque de l'usine saxonne.

A Freiberg (Saxe), on épuise par l'acide chlorhydrique les cendres de coupelle ; le bismuth en est précipité par l'eau à l'état d'oxychlorure, que l'on réduit par fusion dans des creusets de fer, au moyen d'un mélange de carbonate de soude, de charbon et de verre.

A Meymac (Corrèze), on attaque l'hydrocarbonate mêlé d'un peu de sulfure par l'acide chlorhydrique légèrement chauffé, et on précipite le bismuth par le fer ; la poudre lavée, séchée et comprimée est fondue ensuite dans un creuset de plombagine avec du charbon. Le produit est moins pur et retient de l'arsenic, de l'antimoine et du plomb.

Quel perfectionnement électrolytique peut-on imaginer, enlevant l'antimoine qui se dépose avec le bismuth, et qui disparaît par le procédé Matthey? ou obligeant à dissoudre dans un acide un métal, en grande partie à l'état natif, alors que les dépôts de bismuth en poudre noire par le courant ont tous besoin d'être refondus et qu'on n'évite pas par là la fusion du métal?

Je me suis procuré du sulfure naturel. Il fondait dans l'acide chlorhydrique ou azotique à chaud, mais son traitement le plus simple paraissait être le grillage fournissant aisément un oxyde, qu'il est facile de réduire ensuite. N'est-ce pas plus rapide d'opérer ainsi que par voie galvanique, et de le fondre ensuite? Non seulement on n'éviterait pas la fusion, mais on userait encore de l'acide par excès.

J'avoue que je ne me hasarderais à donner un conseil de ce genre que pour un minerai dont je connaîtrais bien la composition. Prenons par exemple le minerai de cobalt de Tourtemagne, dans le Valais (Suisse). J'en ai analysé un échantillon qui contenait :

Cobalt	12
Nickel	3
Bismuth	14
Soufre	1,5
Fer	1,7
Arsenic	65
Perte	0,8
TOTAL	100

On a vu, à l'ÉLECTROMÉTALLURGIE DU NICKEL ET DU COBALT, le moyen de le traiter. Par le grillage, on enlève l'arsenic et on obtient 85,8 d'acide arsénieux. On dissout dans l'acide chlorhydrique tous les oxydes, et on fait macérer avec du carbonate de chaux, qui fait déposer le bismuth et le fer. Puis, on précipite à nouveau par une lessive de soude, calculée de manière à atteindre tout le cobalt et pas le nickel (465). Le cobalt, au

moyen d'un courant dégageant du chlore, se précipite à l'état de peroxyde, qui, chauffé et additionné de silice et de potasse, peut fournir 103,4 de bleu royal de première qualité, contenant 14,7 0/0 d'oxyde de cobalt. Le chlorure de nickel, additionné d'acide sulfureux, puis neutralisé par l'ammoniaque, donnerait 5 de nickel en lame très pur, après avoir enlevé par un courant réduit les dernières traces de cobalt, pour anodes servant au nickelage. L'acide chlorhydrique et la soude seraient fabriqués à l'usine, comme dans l'ÉLECTROMÉTALLURGIE DU ZINC, l'ammoniaque se retrouverait en transformant l'acide sulfureux en acide sulfurique (120), et chauffant ensuite pour la séparer de la soude.

Quant au précipité produit par le carbonate de chaux, il ne contient que de l'oxychlorure de bismuth et du fer, probablement aussi à l'état d'oxychlorure. Le précipité, redissous dans l'acide chlorhydrique mêlé d'eau, donnerait à la cathode tout le bismuth sans trace de fer, et, s'il restait un peu d'arsenic, le chlore produit sur l'anode le peroxyderait et le rendrait irréductible. S'il y a de l'antimoine dans le précipité, dans d'autres échantillons de minerai, on l'enlève d'abord par l'acide azotique (442).

On retirerait ainsi d'une tonne de minerai :

Acide arsénieux	858	kilogrammes
Bleu royal	1.031	—
Nickel pur en lame	50	—
Bismuth	140	—

626. Propriétés du bismuth; nettoyage des capsules et des lames. — Le bismuth est un métal blanc, cristallin, qui se pulvérise moins facilement que l'antimoine. Il donne de la fusibilité aux métaux. Il fond à 264°, augmente de volume en repassant à l'état solide, et brise les tubes de verre dans lesquels on l'aurait fondu et où on le laisserait ensuite se solidifier. Si on le coule avant que toute la masse ne soit prise, on trouve l'intérieur tapissé de jolis cristaux, qui s'irisent au contact de l'air, et dont les couleurs indiquent le degré de pureté. Sa densité est 9,85.

L'acide sulfurique ne l'attaque bien que concentré et chaud, en dégageant de l'acide sulfureux; l'acide chlorhydrique l'attaque mal. Son vrai dissolvant est l'acide azotique concentré. Ses sels sont décomposables par l'eau, comme ceux d'étain et d'antimoine, à moins d'y maintenir un excès d'acide; le sulfate n'est réellement soluble que dans l'acide azotique. Le zinc, le fer, l'étain, le plomb et le cuivre le précipitent à l'état métallique.

L'hydrogène sulfuré le précipite en noir; le sulfure produit est insoluble dans les sulfures alcalins.

Les capsules de platine, qui se sont bismuthées à chaud, sont perdues. Les lames se nettoient ou dans l'acide azotique concentré à froid, ou avec l'acide chlorhydrochlorique, ou mieux, si le dépôt est abondant, en transportant à l'anode dans un bain d'acide chlorhydrique étendu, avec un courant d'au moins 1 ampère. La cathode est formée d'un fil de platine d'un demi-millimètre d'épaisseur, sur lequel le dépôt se fait en poudre fine; une partie disparaît dans le liquide chloré, une autre peut être essuyée et enlevée avec un papier-filtre; ce qui reste s'enlève instantanément dans l'eau régale froide ou dans l'acide azotique froid.

627. Manière dont se comporte une anode de bismuth dans les principaux bains. — Je concasse quelques morceaux de bismuth, et je les fonds au chalumeau dans une nacelle de porcelaine, puis j'enroule, sur la partie haute du lingot ainsi obtenu, un fil de cuivre pour le relier au courant au moyen d'une borne. Celui-ci est fourni par cinq accumulateurs et 8 ohms sur le parcours; la cathode est une lame de platine, plongeant d'environ 5 centimètres carrés.

L'anode de bismuth, placée dans l'acide chlorhydrique pur étendu, absorbe bien le chlore. L'hydrogène se dégage d'abord seul à la cathode, où, pour un courant de 0ᵃ,3, il se forme beaucoup de poudre noire, sans que l'hydrogène cesse de se dégager partiellement. De l'oxychlorure de bismuth, par suite de la décomposition dans l'eau du sel produit, se forme sur l'anode et la blanchit.

Dans l'acide azotique pur étendu, aucun gaz ne se dégage sur l'anode, qui blanchit par la formation du sous-nitrate dans l'eau; la couleur est bien blanche, et n'accuse aucune trace d'acide bismuthique rouge ou de bismuthate de bismuth jaune brun. L'hydrogène se dégage d'abord seul à la cathode, suivi de beaucoup de poudre noire, sans que l'hydrogène disparaisse complètement. J'ajoute un peu d'azotate d'ammoniaque, et je nettoie la cathode; le dépôt de poudre blanche et l'hydrogène diminuent. Le courant est le même que précédemment.

Dans l'acide sulfurique pur étendu, beaucoup de blanc à l'anode, le courant tombe à 0ᵃ,2, beaucoup d'hydrogène à la cathode; produit insoluble.

Dans le pyrophosphate de soude, sel peu soluble à froid et peu conducteur, en supprimant les 8 ohms de résistance, le courant tombe à 0ᵃ,05. Il se forme sur la cathode un dépôt mince et adhérent, avec quelques traces de noir. L'anode ne blanchit pas, et il ne se dégage pas de gaz.

Dans le bitartrate de potasse, sel très peu soluble à froid et très résistant, sans ohms sur le parcours, le courant tombe à 0ᵃ,002. A la loupe et au jour, on voit un peu d'hydrogène à la cathode, mais pas d'oxygène

à l'anode, qui, à la longue, blanchit légèrement. Il se forme sur la cathode en platine un dépôt d'un brun rougeâtre, mince et adhérent, sur lequel l'eau régale à froid paraît sans action, et dissous instantanément dans l'acide chlorhydrochlorique.

Dans le bitartrate de soude, sel plus soluble et aussi résistant, sans ohms sur le parcours, il ne passe que 0ᵃ,03. L'anode ne dégage aucun gaz, il y a toujour un peu d'hydrogène à la cathode, et, malgré le courant assez faible, un dépôt noir.

Je rétablis les 8 ohms de résistance sur le parcours, et je remplace par du cyanure de potassium pur. Il passe 0ᵃ,3 ; l'anode brunit, et donne un produit insoluble. L'hydrogène est abondant, il ne se forme aucun dépôt.

Dans l'azotate d'ammoniaque, avec excès d'ammoniaque, le courant est de 0ᵃ,3, monte à 1ᵃ,05 en supprimant les 8 ohms de résistance, et ne faiblit pas, malgré un dépôt abondant sur l'anode. Il n'y a rien sur la cathode. C'est la préparation elle-même de l'oxyde de bismuth hydraté (*Voir plus loin*).

628. Emplois du bismuth. — Le bismuth, à l'état métallique, forme la base des alliages fusibles. L'alliage de Newton est formé de 8 parties de bismuth, 5 de plomb et 3 d'étain ; il fond à 94°,5. Celui de Darcet contient 2 parties de bismuth, 1 de plomb, 1 d'étain et fond à 93°. L'alliage que l'on obtient avec 5 parties de bismuth, 2 d'étain et 3 de plomb fond à 91°,6 ; il sert pour clicher des gravures sur bois, des blocs, des stéréotypes. En alliant ensemble 1 partie de cadmium, 6 de plomb et 7 de bismuth, on abaisse la température de fusion jusqu'à 82°, et l'alliage de Wood : 7 de bismuth, 2 de plomb, 2 d'étain et 2 de cadmium, la fait même tomber à 65°.

629. Oxydes de bismuth. — L'oxyde le plus, j'allais dire le seul, intéressant est le protoxyde : Bi^2O^3, qu'on obtient à l'état d'hydrate en précipitant un sel de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque en léger excès, et qui sert à préparer tous les sels de bismuth par dissolution dans les acides, devenant anhydre par l'ébullition, et prenant alors une teinte jaune.

Le bismuth forme avec l'oxygène également un acide : l'acide bismuthique, Bi^2O^5, produit d'un rouge clair, insoluble, instable, que l'acide chlorhydrique détruit instantanément, et qui n'a pour nous qu'une valeur de contrôle.

La combinaison des deux donne le bismuthate de bismuth, de couleur brune.

630. Leur production par électrolyse. — Nous avons vu plus haut (627) la production du protoxyde de bismuth, en attaquant une anode

de bismuth par une dissolution d'azotate d'ammoniaque, contenant un excès d'ammoniaque. Que vaut cette préparation? Retient-elle de l'acide azotique? Le précipité lavé, traité par l'acide sulfurique, le cuivre et le sulfate ferreux, ne donne qu'une très légère teinte brune, qui ne s'accentue pas; donc une trace. Les livres de chimie, pour les analyses, conseillent de laisser l'ammoniaque en contact pendant quelques heures et je l'ai essayé immédiatement. D'ailleurs, c'est leur procédé.

Un autre acide serait-il aussi bon que l'acide azotique? Non, car l'acide chlorhydrique donnerait du chlore dans le précipité, et l'acide sulfurique ne forme qu'un sous-sulfate insoluble, qui arrête le courant : l'ammoniaque n'aurait pas le temps de réagir.

L'ammoniaque est aussi le meilleur précipitant, comme l'acide azotique est le meilleur dissolvant, et l'azotate d'ammoniaque donne de la stabilité au sel produit, pour éviter la précipitation du sous-nitrate dans l'eau, car l'ammoniaque mettrait plus de temps pour lui reprendre son acide azotique. L'ammoniaque, étant en excès, saisit le sel à l'anode, aussitôt formé, avant sa décomposition par l'eau. D'ailleurs l'azotate d'ammoniaque se régénère, et sert indéfiniment.

La potasse est entraînée en petite quantité dans un précipité d'oxyde de bismuth, et cet oxyde est un peu soluble dans la potasse et la soude.

On ne peut donc les substituer à l'ammoniaque.

Toutefois j'essaye de remplacer par le chlorure de potassium, qui paraît bien travailler à la vue, mais donne certainement un précipité contenant du chlore. Pour l'enlever, il faut un excès de potasse : je la mets dans le bain, mais la présence de la potasse en excès pousse à la production de bismuthate de bismuth, et le dépôt jaunit ; de plus, la potasse dissout un peu d'oxyde de bismuth, et il se forme un dépôt de bismuth métallique sur la cathode, qui noircit. C'est une impureté et une perte que nous n'avions pas avec l'azotate d'ammoniaque.

Voici dans quelles conditions j'ai obtenu l'acide bismuthique par le courant :

En fondant de l'hydrate de potasse dans une cuillère de fer servant d'anode, au fond de laquelle j'avais mis du bismuth, avec cathode en fer plongeant dans l'alcali en fusion, j'ai eu un produit jaune, puis brun, et le métal était à peine altéré. En le remplaçant par de l'oxyde de bismuth anhydre, il s'est produit un liquide rouge de sang : bismuthate de potasse. Redissous dans l'eau, il m'a fourni un liquide rouge, d'où l'acide azotique pur sépare l'acide bismuthique.

L'électrolyse de l'azotate acide de bismuth dégage, sur l'anode en platine, de l'oxygène, et il se forme une très petite quantité d'acide bismuthique. Ce résultat n'a pas lieu avec le chlorure acide, la moindre trace d'acide chlorhydrique le détruisant instantanément.

Quant au bismuthate de bismuth, le traitement de l'oxyde de bismuth par un hypochlorite alcalin en produit. Il est donc probable qu'en traitant par le courant un chlorure alcalin, tenant en suspension de l'oxyde de bismuth précipité, j'en obtiendrai. C'est ce que nous allons examiner au paragraphe suivant.

631. Actions secondaires du bismuth et de ses composés. — Nous ne reviendrons pas sur le rang occupé dans les dépôts par le bismuth et déjà suffisamment étudié au **622**. Ses sels troublent l'eau comme ceux d'étain et d'antimoine, et se décomposent en donnant un sel basique qui se précipite : une partie de l'acide se sépare avec tendance plus ou moins accentuée à maintenir une partie du sel en dissolution.

L'action du bismuth déposé à la cathode, dans l'azotate de bismuth, pour produire un azotite, est nulle. Le bain indiqué par Roseleur étant le seul qui ne contienne pas d'excès d'acide, pouvant détruire l'acide azoteux aussitôt formé, je l'essaye, après le passage du courant, par le sulfate ferreux, puis l'acide sulfurique étendu. Il ne se manifeste ni coloration brune, ni dégagement de bioxyde d'azotate, comme font les azotites.

Pour vérifier s'il ne se fait pas d'ammoniaque, j'attaque une anode de bismuth par l'acide azotique étendu, et j'y verse du chlorure de platine : il ne se produit aucune trace de chloroplatinate jaune; je fais le contrôle : la moindre parcelle d'azotate d'ammoniaque y détermine un énorme précipité. Donc il n'y en avait pas auparavant.

Quant à l'acide bismuthique qui se forme, sur l'anode en platine, dans l'électrolyse de ce sel, il est toujours en quantité impondérable; une trace d'acide chlorhydrique le détruit. Mais, si l'azotate acide de bismuth contient de l'azotate de plomb, le bioxyde de plomb, qui se forme à l'anode, entraîne la formation d'acide bismuthique en abondance. L'anode bien lavée, transportée au pôle négatif d'une eau acidulée par l'acide chlorhydrique, se garnit de produits blancs et noirs, qui se détachent et se dissolvent en partie, toute la partie blanche (oxydes) fond en arrêtant le courant et en chauffant dans l'acide ensuite, et la partie noire (métaux) en y mêlant quelques gouttes d'une dissolution de chlorate de soude. Une portion de la dissolution, versée dans une grande quantité d'eau, y provoque un précipité immédiat d'oxychlorure de bismuth; une autre, mise à macérer avec une lame de plomb pendant quelques heures, occasionne un dépôt abondant de bismuth en poudre.

J'électrolyse du chlorure de potassium, tenant en suspension de l'oxyde de bismuth, et j'ajoute un léger excès de potasse; l'hypochlorite, qui se forme, suroxyde l'oxyde de bismuth, le jaunit en le transformant en bismuthate de bismuth, mais, dans les meilleures conditions, en produit

assez pour constituer une impureté, pas assez pour permettre une fabrication.

Bismuth et arsenic. — L'acide arsénieux, dans un azotate acide, dégage du bioxyde d'azote, et se change en acide arsénique irréductible. Il n'en est pas de même dans le chlorure, où je verse quelques gouttes d'arsénite de soude. J'opère avec un courant de 0ᵃ,08 par décimètre carré, je lave la cathode et redissous le cathion dans l'acide azotique. Le sulfure d'ammonium y forme deux précipités, l'un noir, l'autre d'un jaune rougeâtre. Ce dernier, dissous dans la potasse, filtré, puis rendu acide par l'acide chlorhydrique, donne un dépôt de sulfure d'arsenic au bout d'un temps prolongé, tandis que le sulfure de bismuth noir est resté dans le filtre. *Donc les deux se déposent ensemble.*

Bismuth et antimoine. — On a vu 187 que *les deux se déposent simultanément.*

Bismuth et silicium. — J'électrolyse du chlorure acide de bismuth, et mon chlorure d'aluminium et de silicium, qui contient des masses de ce dernier. Je redissous le cathion dans l'acide azotique, puis je précipite par un courant d'hydrogène sulfuré; je filtre, et fais bouillir pour chasser l'excès de ce dernier gaz, puis j'achève en éclaircissant par de l'eau de chlore à chaud; j'y verse, après refroidissement, de l'ammoniaque pour neutraliser, et le lendemain, au jour, je vois flotter dans un liquide clair quelques flocons blancs, mais le sulfure de sodium les noircit entièrement. *Le bismuth se dépose donc exempt de silicium.*

Ajoutons, pour être complet, qu'il est rare qu'un précipité de bismuth n'entraîne pas autre chose. L'azotate, en contact avec l'eau, précipite des sous-azotates; le chlorure, des oxychlorures; le sulfate donne des sous-sulfates, à peine solubles dans l'acide sulfurique, solubles dans l'acide azotique. Le précipité d'oxyde de bismuth entraîne avec lui les acides phosphorique et arsénique; s'il y a des carbonates, il reste de l'acide carbonique dans le précipité; le borate est insoluble comme le silicate. Il n'est jusqu'à la potasse qui peut se trouver partiellement entraînée.

632. Dosage du bismuth. — Dans la chimie ordinaire, on dissout dans l'acide azotique, et on précipite par le carbonate d'ammoniaque, qu'on laisse en contact dans un endroit chaud pendant quelques heures; on calcine ensuite dans un creuset de porcelaine, et on dose à l'état d'oxyde anhydre. Mais il faut qu'il n'y ait ni métaux précipitables par les carbonates alcalins, ni acide chlorhydrique, ni potasse. H. Rose a proposé, en additionnant l'acide chlorhydrique et en étendant avec de l'eau, de doser à l'état d'oxychlorure. La méthode, communément employée dans le cas d'un certain nombre de métaux mélangés,

est de précipiter en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, qui ne précipite que les métaux de cette catégorie ; les sulfures alcalins redissolvent les sulfures d'étain, d'antimoine et d'arsenic. Pour les métaux, dont le carbonate de baryte n'influence pas les sels, on peut l'employer, comme nous avons fait pour séparer les chlorures de nickel et de cobalt, en précipitant, au moyen du carbonate de chaux, le bismuth et le peroxyde de fer. L'étain, l'antimoine, le cuivre disparaissent également ainsi dans les dépôts.

En général, la séparation des autres métaux, si compliquée en chimie ordinaire, est facile par notre méthode en électrolyse, sauf à écarter l'arsenic et l'antimoine. Cette précaution prise, tous les métaux se déposent à leur rang. L'étain peut disparaître, à la vérité, à l'état de chlorure stannique en vapeur, et non en causant des impuretés dans les autres dépôts métalliques. Mais autre chose est de séparer, autre chose d'obtenir un dépôt convenable de bismuth. On verra, par l'étude que nous ferons du BISMUTHAGE, que ce n'est pas chose facile.

En anticipant un peu sur le CH. DES ANALYSES, je fais donc la déclaration suivante : Je ne m'engage pas, dans ce chapitre spécial, à donner toujours une méthode uniquement électrolytique et supérieure aux procédés usuels. Mais, profitant des ressources de la chimie ordinaire et de celles fournies par une étude aussi étendue des faits d'électrolyse, je tâcherai de les combiner de manière à présenter la plus grande simplification et la plus grande précision possibles. Ayant ouvert des voies nouvelles, il peut se faire même que, partant de ces données acquises à la science, on y découvre de nouveaux perfectionnements dans l'avenir.

Or ce qui est acquis, c'est la facilité de séparer le bismuth, et, après, tous les moyens de dosage sont bons.

Il est un moyen de séparation également très simple, et dont je n'ai parlé qu'incidemment jusqu'ici, bien qu'il ressorte naturellement de la classification des métaux, selon leur rang de dépôt et d'affinité, et à laquelle j'ai apporté le plus grand soin. Nous n'avons plus à traiter que le platine, le mercure, l'or et l'argent, et ces métaux, qui sont des métaux rares, ne se trouvent pas communément dans les minerais dont nous poursuivons l'étude. Or une lame de zinc, de fer, d'étain, de plomb ou de cuivre précipite le bismuth à l'état métallique de ses dissolutions. En prenant celle qui a le moins d'affinité, on n'a que le bismuth.

Ainsi comprise, sauf à éviter l'arsenic et l'antimoine, la séparation et le dosage ensuite du bismuth ne sont plus que des jeux d'enfant.

633. Emplois des composés du bismuth. — L'oxyde de bismuth entre dans la composition de certains verres d'optique ; il sert à lustrer la porcelaine; le sous-azotate est employé comme blanc de fard et comme

médicament. Allié à l'étain, il abaisse son point de fusion, pour la soudure de ce métal. Ses alliages fusibles sont employés pour la confection des moules en galvanoplastie et pour le chauffage des bains délicats au-dessus de 100°.

634. État naturel du bismuth. — On le trouve ordinairement à l'état natif, dans les filons de cobalt et d'argent, en Saxe, au Pérou, au Chili, en Australie, dans le granit, le gneiss, le schiste micacé, dans les terrains de transition, et le schiste cuivreux. Quelquefois il est uni à l'oxygène ou au soufre, et peut contenir du cuivre. En France, un gisement de bismuth hydrocarbonaté existe dans la Corrèze.

635. Formation électrolytique et électrolyse des sels de bismuth. — Les sels solubles de bismuth ne le sont qu'en liqueur acide ; on les obtient en dissolvant l'oxyde de bismuth (630) dans l'acide correspondant, en évitant de le saturer, si l'on ne veut y produire de précipité. Les sels insolubles se font par double décomposition.

Les expériences citées plus haut, en plaçant une anode de bismuth dans un acide étendu (627), le bismuth se réduisant avant l'hydrogène, ont eu pour conséquence de s'assurer une quantité infinitésimale de sel dans un acide, et, s'ils nous montrent comment l'anode se comporte, pour le bismuthage et les analyses électrolytiques il nous faut des données plus complètes.

Tous les dépôts de bismuth sont en poudre noire si les courants ne sont pas très réduits ; ils prennent un peu de consistance si le courant est faible, et forment un dépôt mince, très dur à fondre dans les acides, d'un brun rougeâtre sur le platine, dans les meilleures conditions de bains et de courant. Certains sels ne sortent pas du dépôt en poudre noire. Les deux lames de platine, dont je me sers, ont 10 centimètres carrés de surface antérieure, et, dans cette expérience, ne plongent que de moitié.

L'azotate acide de bismuth me donne sur la cathode, pour un courant très réduit, un dépôt d'un brun rougeâtre, beaucoup d'oxygène sur l'anode en platine, et un peu d'acide bismuthique adhérent, que la moindre trace d'acide chlorhydrique enlève instantanément. Il faut descendre, pour un dépôt convenable, environ à $0^{c}.0075 = 0^{c}.015$ par décimètre carré.

Le chlorure acide de bismuth ne forme sur l'anode aucun dépôt, ce qui se comprend puisque l'acide chlorhydrique, qui figure en excès dans le sel dissous, détruit instantanément l'acide bismuthique : seul du chlore s'y dégage. Le dépôt sur la cathode est très souvent noir, même en descendant aux faibles densités de courant signalées plus haut.

Il est de plus gêné par la présence du chlore, qui le redissout partiellement.

L'azotate de bismuth est donc préférable, en cas d'anode soluble, pour les dépôts sur la cathode, et le chlorure pour éviter l'acide bismuthique à l'anode dans les analyses. Ni l'un ni l'autre ne donnent de résultats complètement satisfaisants.

Le sulfate de bismuth, rendu acide par l'acide azotique, pour pouvoir le dissoudre, fournit, au bout de quelque temps, un dépôt d'un brun rougeâtre, mêlé de taches noires sur la cathode, et, en regardant au jour, une trace imperceptible d'acide bismuthique à l'anode. L'acide sulfurique n'a donc aucune qualité appréciable dans les bains de bismuth.

La *conclusion* est, *pour les analyses*, qu'il faudrait éviter la présence de l'acide bismuthique à l'anode, pouvant causer une perte dans la quantité de bismuth déposé. Or nous n'avons réussi qu'avec le chlorure, dont le dépôt à la cathode est mauvais. Peut-on y parvenir avec les acides organiques ?

L'acétate acide de soude, sans éviter les dépôts en poudre noire à la cathode, donne quand même un peu d'acide bismuthique à l'anode.

L'acide citrique ne travaille pas mieux.

L'acide tartrique donne aussi de l'acide bismuthique à l'anode.

Il est vrai que c'est bien impondérable ! Toutefois, pour la précision des analyses, nous n'avons encore que le chlorure acide, malgré la mauvaise qualité du dépôt métallique à la cathode, d'autant que, s'il y avait du plomb, l'acide bismuthique augmenterait (631).

Et, si nous substituons une anode de bismuth à l'anode en platine, *pour le bismuthage, la conclusion est celle-ci :*

Le sel auquel nous venons de trouver le plus de qualités est l'azotate : mais, au 627, nous avons remarqué aussi que le pyrophosphate de soude et le bitartrate de potasse avaient produit les meilleurs dépôts. Le bain, composé des trois par *Roseleur*, ne doit pas être mauvais ; mais il y introduit une amélioration notable en le rendant alcalin par l'addition d'hydrate de potasse.

636. Discussion scientifique du bain de Roseleur. — *Roseleur* compose ainsi son bain de bismuthage :

Pyrophosphate de soude	100	grammes
Tartrate neutre de potasse	50	—
Azotate de bismuth cristallisé	10	—
Hydrate de potasse	10	—
Eau pure	1	litre

Pourquoi le tartrate *neutre* de potasse ? Est-ce qu'il empêche à froid le précipité par la potasse ? Non, et on emploie le bain à froid. Et le pyrophosphate ? Non plus. Si j'opère, par le premier de ces réactifs, la disso-

lution à 100°, elle forme des précipités à froid; par le second, elle se fait moins bien. Pourtant j'ai dû rajouter une faible quantité de potasse pour la dissolution complète. Peut-être cela tient-il à l'azotate de bismuth, que j'ai forcément fait cristalliser en liqueur acide et qui en retient toujours un peu.

Tel qu'il est constitué, ce bain est celui qui fonctionne le mieux, mais pour des courants très réduits. Il donne sur le platine, dans les meilleures conditions, un dépôt brun rougeâtre.

J'ai essayé des variantes, comme de supprimer le tartrate dans la formule : la dissolution s'est faite moins complètement et a laissé des résidus. Une cathode de cuivre en est sortie avec des taches noires. Le cuivre précipite le bismuth, et il faut composer son bain pour réduire cet inconvénient à néant, ou à la moindre chance de déplacement des métaux.

Sous ce rapport, *Roseleur* a fait une innovation heureuse, c'est la dissolution par la potasse. Les bains acides ne fonctionnent qu'avec une acidité élevée, qui présente des inconvénients pour un bon dépôt à la cathode. Son bain a des qualités franchement alcalines et les supprime. Comme le bain au plombite de potasse, il empêche la cathode de cuivre d'en précipiter le métal. Malgré cela, nous allons voir les piètres résultats qu'il donne en pratique.

637. Essai du bain de Roseleur. — Le courant, d'après son auteur, doit être de 0ᵃ,05 à 0ᵃ,1 par décimètre carré. J'ai employé 0ᵃ,035. Ce métal, d'un blanc miroitant, se dépose en cet état d'abord sur une cathode de cuivre, et peut donner l'illusion d'un bon dépôt de bismuth : mais, au bout de quelques instants, elle se charge désespérément de poudre noire, quoi qu'on fasse pour éviter cet inconvénient. Si on la frotte au blanc de Meudon, la poudre noire disparaît, et la belle couleur blanche revient à la surface. Gardée à titre d'échantillon dans le laboratoire, elle s'altère, se charge de produits de couleur terne et disparate, comme ont fait, dans les mêmes conditions, les dépôts d'arsenic ou d'antimoine, à faible courant. C'est un bismuthure de cuivre.

Je remplace par une cathode de laiton, mais à peine a-t-elle blanchi dans le bain qu'aussitôt elle noircit. Je retrouve la couche blanche, en la frottant au blanc de Meudon, mais la lame de laiton presque aussitôt jaunit et reprend sa couleur propre : la couche blanche est imperceptible.

Je recommence sur le platine, et, avec un courant très réduit, j'obtiens un dépôt d'un brun rougeâtre, très dur à refondre dans les acides, sauf dans l'acide chlorhydrochlorique, et je parviens à éviter la poudre noire.

Le bain était aussi bien raisonné que possible, au point de vue scientifique. Mais l'écueil vient des propriétés métalloïdiques du bismuth, comme nous l'avons exposé dans la *Conclusion* du **622**. Il a formé d'abord

une combinaison blanche avec le cuivre, qui a donné l'illusion d'un dépôt de bismuth pur, puis a repris son défaut dominant de se déposer en poudre noire, et cet alliage de contact mal défini a subi des variantes par le temps. Sur le laiton, où le cuivre est en partie masqué par le zinc, l'effet a été imperceptible. Sur le platine, il ne s'est produit rien de pareil, mais la poudre noire habituelle, et, pour un courant très réduit, le dépôt solide d'un rouge brun.

En tout ceci, il s'est comporté comme l'arsenic et l'antimoine, déposés à l'état de poudre noire par la réduction plus ou moins complète que produit l'hydrogène dans leurs solutions pseudo-salines, et, pour des courants très réduits, formant comme un alliage avec le cuivre, qui subit les mêmes altérations par le temps.

Du reste *Roseleur* déclare qu'il ne donne le bain de bismuthage que comme curiosité, et qu'il ne croit le bismuthage susceptible d'aucune application.

638. Conclusion générale pour le bain d'analyse. — Les mêmes difficultés se représentent pour les différents bains d'analyse. Les bains au sulfate ou au nitrate sont mauvais ; le dernier surtout, s'il contient du plomb, est détestable, puisqu'il provoque une formation considérable d'acide bismuthique à l'anode, mêlé au bioxyde de plomb. Les acides organiques compliquent la composition des bains, sans faire disparaître l'acide bismuthique.

Pour obtenir ce résultat complètement, il n'y a que le chlorure, mais ce sel a plus de tendance que les autres aux dépôts noirs. Il faut en prendre son parti, soit qu'on traite cette poudre pour la doser à l'état d'oxyde anhydre, soit qu'on la recueille à l'état d'amalgame dans un bain de mercure, auquel il est facile de reprendre ensuite ce métal.

Peut-être est-ce là la vraie solution ! (Voir au Ch. des Analyses.)

PLATINE :

$$\frac{Pt}{4} = 48,6.$$

1 ampère-heure = 1gr,81666.

639. Appréciation des qualités du platine. — C'est une chose merveilleuse de voir que le platine, qui est loin d'occuper le rang le plus bas dans l'ordre des affinités, puisque la thermochimie le place entre le mercure et l'or, et que le travail mécanique qu'il exige pour se déposer à l'état solide, en qualité de métal dur et difficile à fondre, le fait

monter entre le mercure et le bismuth, dans l'ordre des dépôts métalliques, a cependant résisté et rempli l'office de métal inattaquable dans presque tous les bains entre zéro et 100° ; il a résisté à l'attaque de l'oxygène et des acides dans les sels fondus, et ainsi nous a permis de mener à bien ce grand travail d'électrolyse générale. Il le doit à ses qualités de métal réfractaire : voyez les difficultés que nous avons eues pour attaquer le chrome et le cobalt par les acides sans courant, le fer avec courant, le nickel dans certains bains, alors que le zinc, qui est un métal plus mou, s'attaquait admirablement par les acides à froid. Le caractère réfractaire de l'alumine, dont une légère couche recouvre le métal, n'a-t-il pas donné à l'aluminium une passivité étonnante, qui disparaît totalement à la température de fusion de l'alumine et a permis de réaliser toutes les merveilles des procédés Goldschmidt : *l'aluminothermie*, qui réduit tous les oxydes des métaux inférieurs par leurs affinités à l'aluminium, et fait entrer ces métaux en fusion à une température atteignant 2.000°.

Aussi ai-je déclaré (540) que ceux que la chimie ordinaire n'avait pas encore pu fondre, et qui journellement sortaient de nos fours électriques, jouissaient de qualités exceptionnelles, qui les appelaient au plus grand avenir !

Le platine n'est pas complètement inattaquable cependant. Les bains de cyanure à froid sont les seuls qui attaquent l'anode en platine ; l'eau régale, formée d'acides chlorhydrique et azotique, l'attaque à chaud seulement ; mais, si on remplace ce dernier acide par l'acide chlorique, qui produit à froid les mêmes phénomènes, ou si l'on agit par le chlore électrolytique, l'or s'attaque rapidement, et le platine reste inaltéré ; il se nettoie même admirablement. Les alcalis l'attaquent au-dessus de 100°, et tous les composés susceptibles de les produire, mais les acides sont presque sans action sur lui ; l'attaque par l'acide sulfurique bouillant est imperceptible ; le bisulfate de potasse en fusion fait perdre quelques milligrammes à une capsule de platine, et le chlorure ferrique en dissout à chaud quelques parcelles.

Souvent on l'allie à l'iridium, qui en augmente la rigidité et les qualités, pour les ustensiles de chimie ; le platine, allié à 25 0/0 d'iridium, est complètement inattaquable par l'eau régale.

Nous en profiterons dans cette étude.

Mais, à une température plus élevée, le platine perd ces brillantes qualités vis-à-vis des métalloïdes. Il n'en est presque pas un seul qui ne fasse de combinaison avec lui : le soufre, le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium, s'ils sont réduits, sont dangereux pour le platine. Il en est de même des métaux, comme le plomb et le bismuth, et les autres à des températures qui les amènent à leur point de fusion.

Mais son oxyde est un oxyde indifférent, faisant aussi bien des platinates que des sels de platine ; il résiste aux acides à chaud et aux sels en fusion ignée, mais non aux alcalis à ces températures.

640. Équivalent électrochimique du platine. — D'après les règles rappelées au 623 pour le bismuth, l'équivalent électrochimique est ce qui se combine à un monovalent. Autrefois on formulait le chlorure platinique $PtCl^2$: c'était la moitié de Pt ; aujourd'hui $PtCl^4$: c'est le quart du chiffre atomique, et le platine était devenu bivalent, on ne savait pas bien pourquoi ; il est aujourd'hui tétravalent.

Quant au chiffre exact, il a subi, lui aussi, des variations par le temps.

D'après les règles qui viennent d'être adoptées, il valait, en 1896, 49,3, et, en 1902 et 1906, 48.7, d'après l'*Annuaire des Longitudes* ; 48,75 d'après *Troost* en 1897, et 48,6 d'après M. *Riban* en 1899 et M. *Cornu* aujourd'hui.

C'est le chiffre que j'ai adopté.

641. Rang occupé par le platine dans l'ordre des dépôts métalliques. — Je vais relater les expériences qui m'ont amené à placer ce métal au rang qu'il occupe.

1° D'ABORD L'OR SE DÉPOSE AVANT LE PLATINE. — J'électrolyse un mélange de chlorure d'or et de chlorure de platine ; le dépôt commencé, sur 5 centimètres carrés de lame de platine, à raison de $0^a,001$, puis porté successivement jusqu'à $0^a,03 = 0^a,6$ par décimètre carré, m'a donné à $0^a,004$ sa plus belle couleur, et au-dessus un dépôt mêlé de jaune et de noir, qui s'est toujours dissous en entier dans l'acide chlorhydrochlorique. Le chlorure d'ammonium, puis l'alcool éthéré n'y ont rien précipité : *or seul*.

2° L'ARGENT SE DÉPOSE AVANT LE PLATINE. — Je transforme le chlorure de platine en azotate. Pour cela, je le précipite par l'hydrate de potasse en excès, et porte le tout à 100° : il se forme du platinate de potasse. Je traite par l'acide acétique, qui en précipite le bioxyde de platine. Je filtre sur de l'amiante, et je redissous dans l'acide azotique pur étendu : j'obtiens l'azotate de platine. Le dépôt, formé à $0^a,05$ par décimètre carré, se dissout entièrement dans l'acide azotique concentré, et forme avec l'acide chlorhydrique ou les chlorures un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque : *argent*. Je recommence, en précipitant le sulfate de platine par l'azotate de baryte, et j'obtiens le même résultat.

3° LE MERCURE SE DÉPOSE AVANT LE PLATINE. — Je dissous du chlorure mercurique à chaud, puis j'ajoute du chlorure de platine, et je laisse refroidir. Le dépôt, qui est noir malgré le courant très réduit de $0^a,02$,

puis 0ᵉ.2 du décimètre carré, s'est dissous en entier dans l'acide chlorhydrochlorique; après neutralisation par du carbonate de soude, il a donné, avec l'iodure de potassium, un précipité d'un rouge vif; un second dépôt chauffé s'est volatilisé en entier : *mercure*.

4° Le platine se dépose avant le bismuth. — Je recommence, avec un courant de 0ᵉ.15 du décimètre carré, avec du chlorure acide de bismuth et du chlorure de platine. Il se forme un dépôt d'un gris perlé, insoluble dans l'acide azotique et dans l'eau régale à froid. Cette dernière le dissout à chaud, en prenant une couleur d'un jaune rouge caractéristique : *platine*.

Le platine est donc bien ici à sa place de dépôt, comme nous l'avons indiqué. Le dépôt a été fait sur la lame de platine fortement iridié, inattaquable dans l'eau régale.

642. Force contre-électromotrice de polarisation des sels de platine. — Cette question a été longuement examinée au 623 pour le *bismuth*, dont le rang de dépôt a été reconnu se trouver avant le cuivre et le plomb, tandis que le platine remonte au-dessus du mercure et immédiatement avant le bismuth. Nous avons vu de plus que les calories de constitution du chlorure de platine, aujourd'hui tétravalent $\frac{PtCl^4}{4}$, correspondaient à 0ᵉ.86, tandis que le chlorure de bismuth $\frac{BiCl^3}{3}$ trivalent correspondait à 1ᵉ,31, et le chlorure mercurique bivalent à 1ᵉ.09. Si donc le platine, métal réfractaire, se déposait après le mercure et avant le bismuth, c'est que le travail mécanique pour le dépôt, nul pour le mercure, qui est à l'état liquide à la température ordinaire, et qui s'augmente pour un métal réfractaire, élevait les volts qu'il oppose à l'action du courant de 0ᵉ.86 à un chiffre intermédiaire entre 1ᵉ.09 et 1ᵉ,31.

643. Résistance des sels de platine. — L'équivalent électrochimique du platine étant 48,6 et celui du chlore 35,5, total 84,1, je ne puis sur le chlorure dissous faire l'expérience avec 1 équivalent par litre de dissolution, car, à 15° C., l'eau ne peut contenir par litre plus de 29ᵍʳ,6 de métal transformé en sel. J'opère au quart, soit 21ᵍʳ,025 de chlorure platinique, pour avoir des points de comparaison. Une dissolution à ce titre, transportée dans l'appareil qui sert à mesurer les ohms-centimètre, a présenté une résistance de 64ᵒʰ.60.

Quant au bain de platinage à épaisseur, indiqué par *Roseleur*, et dont il sera question à la fin de ce chapitre (654), je l'ai prise à 90°, nécessaire pour assurer la solubilité des produits du bain : elle était de 6,14 ohms-centimètre.

644. Métallurgie du platine ; préparation du platine pur. — La méthode ancienne consistait à dissoudre le minerai de platine dans une eau régale étendue pour attaquer le moins possible d'iridium ; l'osmiure d'iridium en petites paillettes et l'iridium en poudre restaient dans les résidus ; le liquide était précipité par le chlorhydrate d'ammoniaque ; au moyen du fer, on réduisait un peu du sel double resté en solution, on le redissolvait, on le précipitait à part, puis on le remêlait à la masse du premier précipité.

En calcinant celui-ci, on avait la mousse de platine, qu'on comprimait dans un cylindre de laiton, qu'on chauffait au blanc ensuite et qu'on forgeait. Il restait ainsi pas mal d'impuretés dans le platine, et le produit était loin d'avoir atteint la perfection du platine fondu, que nous avons aujourd'hui.

Henri Sainte-Claire Deville et Debray apportèrent à cette fabrication ses derniers progrès, au moyen surtout du four à chaux et de la chaleur produite par les gaz oxhydriques, l'oxygène et l'hydrogène, ou même simplement le gaz d'éclairage, au lieu du second de ces gaz, et qui fournissent la température nécessaire à sa fusion.

Par voie sèche, ils employèrent deux procédés. Dans le premier, ils recoururent à la coupellation, en fondant le minerai avec de la galène et du plomb, en l'enrichissant par deux coupellations, puis en le fondant dans le four à chaux, où il se séparait des substances oxydables et volatiles. Dans le second, ils opérèrent au moyen de la fusion directe dans le four à chaux, où l'or et le palladium se volatilisent, et l'osmium à l'état d'acide osmique, le fer et le cuivre s'oxydent ; le fer forme un composé fusible qui est absorbé par la chaux, le cuivre disparaît dans les flammes ; la silice, s'il y en a, y fait un silicate qui fond aussi et disparaît dans la chaux.

Il ne restait dans le platine qu'un peu d'iridium et de rhodium, qui lui donnent de la rigidité, le rendent plus inattaquable encore, et y sont souvent recherchés pour ces qualités.

Par voie mixte, ils dissolvaient le minerai dans l'eau régale, en se servant surtout de vases en platine fortement iridié, qui résistent à l'action de l'eau régale, séparaient par décantation l'osmiure d'iridium, évaporaient le résidu, le calcinaient, le lavaient, puis en opéraient la fusion, en obtenant du platine un peu plus pur, et des menues paillettes d'osmiure d'iridium, qu'il suffit de faire fondre avec le métal pour obtenir le platine fortement iridié, réclamé dans certains appareils de chimie. L'osmium s'évaporait et le laissait seul dans le platine.

Un grand nombre de savants, comme Berzélius, Wöhler, Claus, Deville et Debray, ont étudié à fond les composés du platine et des métaux de la même famille, soit pour en faire l'analyse, soit pour la

préparation des métaux purs et de leurs composés, ou pour en indiquer les propriétés, et leurs travaux se trouvent très détaillés dans le *Traité de Chimie* de *Pelouze* et *Frémy*, où je l'ai étudié avec soin, et j'ai cherché à en extraire la quintessence des données utiles pour la préparation du platine pur.

Je m'étais procuré 2 grammes de mine de platine, dont l'apparence était comme des grains de plomb de diverses dimensions, et les avais placés dans un petit matras sur une toile métallique au-dessus d'une lampe à alcool, dont il fallut renouveler plusieurs fois l'alcool ; j'avais versé de l'eau régale, qu'il fallut également remplacer de temps en temps. L'opération dura quatre heures (*fig.* 52).

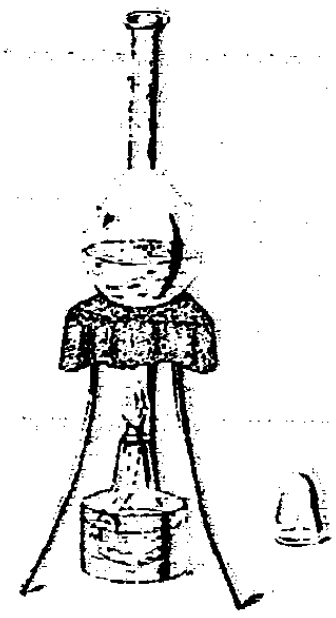


FIGURE 52.

J'obtins chaque fois un liquide noir que je filtrai sur de l'amiante. Il se déchargea de menues paillettes d'osmiure d'iridium et de poudre noire d'iridium. Il était alors d'un brun très foncé, mais avait perdu sa couleur d'un noir opaque. Le chlorure d'ammonium ou de potassium le précipitait en rouge, preuve qu'il contenait des chlorures d'osmium et d'iridium.

Je fis dissoudre à chaud du chlorure de potassium, et, après avoir en grande partie neutralisé l'acide chlorhydrique libre par du carbonate de potasse, en achevai la précipitation. J'avais un chloroplatinate de potassium, contenant comme impuretés de l'iridium et de l'osmium. Je lavai, laissai déposer, puis décantai à chaud. Tous les autres métaux avaient disparu.

Le moyen qui me réussit le mieux pour la réduction de ce sel fut l'acide sulfurique concentré et à chaud avec de la grenaille de zinc, et je l'opérai dans une capsule de porcelaine. Quand le platine est complètement réduit, on étend d'eau et on laisse les dernières traces de zinc disparaître. On lave trois ou quatre fois par décantation, ensuite à l'acide azotique pour enlever les impuretés du zinc : arsenic, plomb, qui pourraient gêner, on lave à nouveau, et la dernière fois à l'eau distillée.

On traite alors par l'eau régale formée d'acides purs. La dissolution est rapide ; on filtre et on fait évaporer lentement. Puis, quand le sel est desséché, on porte la température avec précaution à 150°. L'osmium, qui aurait échappé à l'opération précédente, est alors volatilisé en entier, et l'iridium, qui aurait réussi à se redissoudre, se change en sesquichlorure (trichlorure aujourd'hui), qui, en sel simple, est insoluble.

On reprend par l'eau distillée et on filtre. Le chlorure redissous est alors d'une belle couleur orangée, et donne avec le chlorure d'ammo-

nium ou de potassium un précipité d'un jaune pur, au lieu des couleurs allant du rouge au rouge brun, que lui communiquait la présence des chlorures d'iridium et d'osmium.

Aucun des réactifs spéciaux n'y décèle la trace de la moindre impureté.

C'est celui dont je me suis servi pour les essais rapportés dans ce chapitre.

On peut le transformer en noir de platine par le même procédé de réduction que nous venons d'indiquer. En y versant une goutte d'alcool, qu'il change en acide acétique au contact de l'air, le papier de tournesol rougit instantanément. Il est d'excellente qualité.

On peut transformer ce sel en mousse de platine par le chlorure d'ammonium, puis la calcination; en composer un bain de platinage, ou le réduire et le fondre. Il est chimiquement pur.

Le cyanure de mercure n'y précipite rien : pas de palladium; l'acide sulfureux non plus : pas d'or ni de rhodium; aucune des réactions du ruthénium par l'ammoniaque, le phosphate de soude ou l'azotate d'argent. Aucune des réactions du fer par le tannate d'ammoniaque ou le cyanoferrure; ce dernier ne donne pas de précipité marron comme avec le cuivre, ni l'ammoniaque d'eau céleste. Et le beau précipité jaune pur de chloroplatinate montre que l'iridium et l'osmium n'y sont plus. C'est un succès complet.

645. Caractères du platine; ses propriétés remarquables en électrolyse; cas où il ne peut servir. — Le platine est un métal réfractaire qui se ramollit assez à la chaleur blanche pour être forgé, mais qui ne fond bien qu'au chalumeau oxhydrique et se volatilise à la chaleur de l'arc électrique. On estime sa température de fusion à 1.775°. Sa teinte est d'un blanc grisâtre, semblable à celle de l'acier poli. La densité du platine fondu est de 21,15, d'après Deville et Debray, et s'élève à 21,5 environ quand il a été travaillé.

Comme si la chimie était une gageure, ce métal si dense jouit de la propriété de condenser les gaz dans ses pores. Même le platine fondu et forgé peut produire le phénomène de la *lampe sans flamme*, par la combinaison des gaz ou des vapeurs avec l'oxygène de l'air dans les pores du métal.

La *mousse de platine*, obtenue en calcinant le chloroplatinate d'ammoniaque, provoque l'inflammation de l'hydrogène et des gaz ou des vapeurs combustibles.

Ces propriétés sont plus remarquables encore dans le *noir de platine*. Il absorbe l'oxygène de l'air et transforme l'alcool en acide acétique, l'acide sulfureux légèrement chauffé en acide sulfurique, l'esprit-de-bois en acide formique, etc.

Un grand nombre de procédés de réduction sont indiqués pour l'obtenir.

Les dernières recettes, indiquées par *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, consistent à chauffer du sulfate de platine avec du carbonate de soude et du sucre, ou à faire un alliage de zinc et de platine, et à l'attaquer par l'acide sulfurique étendu.

L'acide sulfurique concentré, chauffé avec du zinc et du chloroplatinate de potassium, en donne. Un fort courant dans un sel de platine sur une cathode réduite fournit le platine en poudre.

Mais la pratique seule peut décider celui qui a le plus de qualités.

Pour nous, électrochimistes, le grand avantage que nous présente le platine est de pouvoir le chauffer aux lampes ordinaires de nos laboratoires sans le fondre ni l'oxyder, y produire la fusion des sels, l'ébullition des acides, l'utiliser comme anode et comme cathode, dans presque tous les cas, à chaud comme à froid.

Il faut seulement éviter d'y chauffer des alcalis au-dessus de 100°, ou des sels susceptibles d'en produire, comme de pousser trop loin la décomposition de l'azotate de potasse, d'y faire bouillir de l'eau régale, et tout ce qui pourrait isoler des métalloïdes, comme le soufre des sulfures, ou d'un sulfate alcalin électrolysé au blanc et que le potassium ou le sodium du pôle négatif change en sulfure, le phosphore réduit par une substance organique ou par le courant, l'arsenic, le bore. Le platine, chauffé à un feu de charbon, par réaction du charbon sur la silice des cendres qu'il produit, forme un siliciure de platine fusible, et le creuset de platine est percé.

Il faut éviter avec soin les métaux susceptibles de se réduire par des matières organiques, comme le plomb et le bismuth, ou par le courant à leur point de fusion. Les chlorures et les fluorures fondus sont dangereux pour l'anode en platine.

Mais ce qu'il faut éviter, même à froid, ce sont les cyanures qui, au pôle positif, attaquent le platine, car le cyanogène le dissout en jaune brun, platinocyanure analogue au ferrocyanure, et indécomposable, comme lui, par le courant. C'est, à part l'eau régale, qui encore n'agit qu'en chauffant et en dehors du courant, le seul cas où l'anode de platine soit attaquée entre zéro et 100°. La cathode ne l'est que par les métaux fondus et réduits et les métalloïdes indiqués plus haut, réduits par les métaux alcalins, comme le bore, le silicium, et isolés en fusion ignée des sels susceptibles de les produire.

Quant au mélange d'acide chlorhydrique et d'acide chlorique, que je préconise si souvent dans ce livre, il dissout tous les dépôts sur la cathode de platine rapidement à froid, sans l'attaquer jamais. Il en est de même du chlore dégagé à l'anode entre zéro et 100°, et qui est, dans un bain

d'acide chlorhydrique étendu, un merveilleux moyen de nettoyer intégralement la cathode. Il n'y a qu'une exception : pour les dépôts de platine.

646. Comment on peut remplacer le platine dans les cas où ce métal est attaqué. — Pour les alcalis en fusion, on se sert de creusets ou de capsules en argent pur, en ayant soin de rester en dessous de sa température de fusion. Il est plus sûr de se servir pour cela de lampes simples à alcool que de becs de Bunsen qui les fondraient. Dans l'industrie, pour la fusion des hydrates de potasse ou de soude, on se sert de vases en fer et même d'anodes en fer, qui ne sont attaqués qu'à haute température (266).

Pour faire bouillir l'eau régale, on emploie le verre ou la porcelaine. Je me suis procuré une lame en platine iridié à 25 0 0 ; elle est complètement inattaquable dans ce milieu. Je l'emploie comme cathode dans l'électrolyse des sels de platine ; je redissous le dépôt cathodique dans l'eau régale bouillante au $\frac{1}{10}$. Elle est admirablement nettoyée ainsi. D'ailleurs je ne l'emploie au $\frac{1}{10}$ que par économie et pour éviter une trop grande acidité, car elle ne craint rien dans ce mélange.

Les sels, électrolysés en fusion ignée, donnant du soufre, de l'arsenic, du phosphore, peuvent être fondus dans la porcelaine ; les chlorures, fluorures dans le platine, dans des creusets en charbon (365), et les chlorures dans le fer (349) ; les sels, qui réclament, pour fondre, la température blanche et qui contiennent de l'oxygène, ne peuvent être fondus sur le charbon, et, s'ils produisent des alcalis, il peut se faire qu'aucun vase ne résiste complètement (278). Il en est de même des sels de plomb (575). Les anodes dans les chlorures fondus sont toujours en charbon.

On emploie la porcelaine pour les sels de plomb et de bismuth, susceptibles de réduire leur métal. La cathode pour les métaux alcalins et alcalino-terreux est en fer ; Moissan, pour réduire l'iodure de calcium, employait une cathode en nickel (330). Pour l'aluminium, on évite le fer, à cause des fluorures, et on a recours au charbon. Pour le plomb et l'étain, le fer peut servir. Quant au mercure, il forme sur le platine un alliage de surface, facile à enlever par la chaleur ou les acides.

La grande question est donc de trouver une anode inattaquable dans les cyanures.

647. Recherche d'une anode inattaquable par le cyanogène. — Le fer, quand on n'exige pas une inaltérabilité parfaite, peut à la rigueur servir, bien qu'il se fasse un peu de bleu de Prusse, de ferrocyanure, de ferricyanure et de peroxyde de fer (223). *Pelouze* et *Frémy* conseillaient

une anode en graphite dans le cyanure de potassium fondu ; je l'ai essayée à froid, mais tous les genres de charbon se sont attaqués et ont donné un produit de couleur brune, qui se dissolvait dans le bain. Le graphite est celui qui a le mieux travaillé ; il dégageait à l'anode de petites bulles de cyanogène ; mais peu à peu le bain a bruni également.

J'essaye la lame de platine iridié. Il se dégage un peu de gaz, mais bientôt la couleur brune du platinocyanure, et verte provenant de l'attaque de l'iridium lui-même par le cyanogène, apparaît.

J'avais fondé quelques espérances sur l'anode en silicium. On a vu (**231**) que le silicium ne conduisait que pour les forts voltages, mais qu'alors il s'échauffait, fondait et se volatilisait. J'ai repris cette expérience en fondant ensemble au chalumeau oxhydrique : 1° du platine et du silicium cristallisé dans la proportion de 97,2 de platine pour 21 de silicium ; la combinaison s'est faite avec incandescence, je l'ai coulée en un petit cylindre blanc : le courant passa bien, mais le platine fut attaqué dans le bain et reproduisit la même teinte brune de platinocyanure ; 2° je doublai la dose de silicium ; j'obtins une masse grise, de combinaison et de fusion plus difficiles : sa conductibilité tomba aux $\frac{1}{3}$: montée en anode dans le tube rempli d'amalgame d'argent, elle fut encore attaquée dans le bain de cyanure ; 3° je triplai la dose ; la fusion en devint extrêmement difficile, et ne réussit que dans un petit four taillé dans la chaux pour la circonstance ; le produit y fut moulé : il contenait 63 de silicium pour 97,2 de platine, était si cassant qu'il se rompit en le nettoyant avec les doigts au papier d'émeri : le courant de mes cinq piles Lalande, qui avait été d'abord de 1ᵃ,8, puis de 1ᵃ,3, tomba à 0ᵃ,008 ; malgré cela, le platine fut encore attaqué.

La solution me fut donnée par l'iridium. De petites bulles de cyanogène se dégagèrent à l'anode, d'autant plus réduites que la potasse qui se forme à l'autre pôle le retient à l'état de cyanure et de cyanate, et qu'il est soluble à raison de quatre fois le volume de l'eau à la température ordinaire. La préparation du cyanogène par ce procédé serait encore assez compliquée, mais l'iridium ne fut pas attaqué. Je l'avais payé 12 francs le gramme ; on m'offrit du rhodium à 50 francs le gramme pour un nouvel essai. Je trouvai que cela suffisait.

Pourquoi donc ai-je réussi ? Parce que l'iridium, disent *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, est le plus dur et le plus infusible des métaux. Il se taille avec le diamant, il ne fond qu'à l'arc électrique entre 2.300° et 2.400° ; j'en sais quelque chose, ayant essayé de le fondre. Et pourtant, dans l'ordre des affinités, il remonte au delà du platine : mais il est réfractaire : il a réussi.

648. Actions secondaires du platine. — L'azotate de platine, préparé par double décomposition au moyen du sulfate de platine et de l'azotate de baryte, jusqu'à ce que ni l'un ni l'autre ne reprécipitent, électrolysé, *n'a pas produit d'ammoniaque*, si facile à reconnaître dans les sels de platine, à l'état de chloroplatinate, et d'une sensibilité extrême, en ajoutant de l'alcool et de l'éther. La potasse n'en dégage pas non plus. Le sulfate ferreux n'y a pas noirci, et l'acide sulfurique étendu n'en a pas dégagé de bioxyde d'azote : *il ne s'est donc pas formé non plus d'azotite.*

Le sulfate de platine, obtenu en chauffant le chlorure anhydre et l'acide sulfurique monohydraté, m'a donné un dépôt d'un jaune brun *de bioxyde* sur l'anode. Même résultat avec le bain de phosphate, indiqué pour le platinage à épaisseur 654. Le chlorure, fonctionnant avec un courant très réduit, a produit accidentellement sur la cathode un dépôt vert, ayant les caractères du *sous-chlorure*.

Le platine se dépose exempt de silicium. — Le chlorure de platine mêlé de monochlorure d'aluminium et de silicium, très riche en silicium, pour 0ᵉ.065 par décimètre carré, a donné un dépôt brun brillant. Redissous dans l'eau régale au $\frac{1}{10}$ à 100° et neutralisé par le carbonate de soude : *rien*. A la limite de saturation par l'acide acétique versé goutte à goutte : *aucun dépôt de silice*.

Le platine se dépose avec l'arsenic. — Mêlé de chlorure d'arsenic acide, il m'a donné, avec le même courant par décimètre carré, un dépôt que l'acide azotique éclaircit, que l'eau régale dissout. Neutralisé par le carbonate de soude, le liquide forme avec l'azotate d'argent un précipité rouge brique : *arséniate d'argent*, au lieu du précipité orangé que donne le chlorure de platine seul ; avec les sels de cuivre, un précipité vert : *arséniate de cuivre*, et, versé dans l'appareil Marsh, produit des taches noires sur la porcelaine, placée dans la flamme de l'hydrogène : *arsenic*.

Le platine se dépose avec l'antimoine. — Mêlé de chlorure d'antimoine acide, il donne un dépôt qui, redissous et neutralisé, forme, avec le sulfure de sodium, du rouge écarlate : *persulfure d'antimoine hydraté*, soluble dans un excès de précipitant, et un précipité brun de sulfure de platine.

Ces essais ont été faits avec la lame de platine iridiée, employée comme cathode ; toujours j'ai eu un dépôt brun, insoluble dans les acides isolés, soluble dans l'eau régale à 100°. Je me suis servi d'acide azotique pur au $\frac{1}{10}$, auquel j'ajoutais quelques gouttes d'acide chlorhydrique au moment de l'ébullition.

Avant de verser l'acide chlorhydrique sur le dépôt de platine et d'arsenic, l'acide azotique a laissé apercevoir une teinte bleue sur le dépôt d'arsenic et de platine. Nettoyée par l'eau régale bouillante, la lame de platine iridié, qui s'est chargée de dépôts bruns, redevient d'un beau brillant.

649. Dosage du platine. — Le platine, en chimie ordinaire, est presque toujours dosé en précipitant son chlorure par le chlorure d'ammonium ou de potassium, soit en dissolution concentrée, de manière que ces sels cristallisent par le refroidissement et entraînent les dernières traces du chloroplatinate formé, soit en traitant par l'alcool pour les rendre insolubles, ou mieux par l'alcool éthéré. Il n'y a crainte d'entraîner généralement que des métaux de la famille du platine.

On a vu comment nous nous sommes débarrassés de l'osmium en l'évaporant, et de l'iridium en le réduisant, le calcinant, puis, s'il avait échappé, en le faisant passer à l'état de sel simple insoluble. Si nous avions employé l'alcool, nous aurions eu peut-être, dans certains cas, d'autres métaux ; nous avons visé le degré de pureté du produit surtout.

En électrolyse, s'il est facile de déposer le platine à son rang, en partant comme base du chlorure (car les autres sels sont, pour la précision à donner aux opérations, de fabrication un peu aléatoire, et les oxygénés ont une tendance à déposer du bioxyde à l'anode et ne travaillent pas tous bien à la cathode), cependant j'ai essayé de séparer les métaux contenus dans la mine de platine, et on verra que ce n'est pas, à vrai dire, commode.

Pourtant leurs écarts d'affinité sont très distants : le palladium est entre l'or et l'argent, le ruthénium toujours en premier, l'iridium remonte, comme affinité, bien au-dessus du platine; mais la lenteur des opérations est telle que j'y ai renoncé. Ne serait-ce pas plus cher que les moyens ordinaires?

Avec les autres métaux, le platine a son rang bien distinct, ne se redissout dans aucun des acides qui redissolvent les autres, et l'électrolyse peut rendre des services pour sa séparation et son dosage.

650. Emplois du platine. — Le platine, par son infusibilité aux lampes ordinaires de nos laboratoires, son inaltérabilité par la plupart des agents chimiques, sert à la confection d'un grand nombre d'ustensiles de chimie. On en fait des capsules, des creusets, des nacelles, des tubes, des pinces, des lampes-forges, des becs de chalumeau, des chaudières et des cornues pour concentrer et distiller l'acide sulfurique. On l'emploie pour lustrer la porcelaine, pour le platinage des suspensions, des pendules et des objets de décor.

La bijouterie l'emploie depuis quelque temps, surtout pour les montures de diamants, auxquels il prête un éclat particulier.

L'éponge de platine sert, dans un certain nombre d'établissements, pour l'allumage des becs de gaz.

Le noir de platine est utilisé dans quelques industries, par exemple pour préparer l'acide sulfurique anhydre (anhydride).

Pour nous, électrochimistes, il fournit des anodes et des cathodes inattaquables dans presque tous les bains. Nous étudierons, à ce sujet, la question de charbons et de métaux platinés, pour en diminuer le prix, si c'est possible.

651. État naturel du platine. — Le platine est rare. On le rencontre ordinairement dans les sables d'alluvion, où l'on trouve de l'or et quelquefois des diamants, en petites paillettes ou en grains irréguliers. Il en existe un certain nombre de mines en Colombie, au Pérou, en Californie, dans les montagnes de l'Orégon, au Brésil, à Haïti, en Australie, dans l'île de Bornéo, en Norvège, en Laponie, à Saint-Domingue, dans la Nouvelle-Grenade, etc.

Le minerai principal est sur le versant est de l'Oural, dans les affluents de la Toura, où on le trouve dans du sable, mêlé de serpentine, d'où on enlève le sable par des lavages; pour le travail de l'or au moyen du mercure, et celui du platine par l'eau régale, et que leur grande densité permet d'isoler au moyen de l'eau qui enlève le sable et les parties légères, ce travail ultérieur est déjà détaillé à la MÉTALLURGIE DU PLATINE et à CELLE DE L'OR dans cet ouvrage.

Nous ne nous y appesantirons donc pas. Nous faisons seulement observer que nous publions des méthodes nouvelles, qui, comme qualité des produits et comme rapidité et simplification des travaux à accomplir, présentent des avantages particuliers qui constituent l'utilité de cette publication.

Il n'y a même pas que les paillettes et les grains trouvés dans les sables d'alluvion. Certains cuivres gris des Alpes dauphinoises, les pyrites de l'Isère, les galènes de la Savoie contiennent de petites quantités de platine. Les traitements électrolytiques des métaux permettent déjà de recueillir le platine, l'or et l'argent dans la poussière qui se dépose sur les anodes. Nous avons donné à l'ÉLECTROMÉTALLURGIE DU ZINC un traitement-type qui pourra servir pour beaucoup de minerais, rectifié CELLE DU PLOMB, présenté une étude à chacun des métaux qui en sont susceptibles, et nous donnerons des exemples de cette extraction des métaux précieux pour l'OR et l'ARGENT.

Un des grands avantages des traitements électrolytiques est de tout

purifier, de tout isoler, et de ne rien laisser perdre de ce que nous fournit la nature.

652. Oxyde et sels de platine. — Nous avons déjà vu comment se forment l'oxyde et les sels de platine. Le chlorure se produit en traitant le platine par l'eau régale, contenant un excès d'acide chlorhydrique, en évaporant et en desséchant le sel avec précaution. En chauffant le chlorure anhydre avec l'acide sulfurique concentré, on obtient le sulfate. En traitant le chlorure par l'hydrate de potasse en excès, et faisant bouillir jusqu'à ce que le précipité se redissolve, puis par l'acide acétique, on isole le bioxyde de platine. Celui-ci, dissous dans les acides, sert à préparer les sels solubles. On les a également par les sels de baryte correspondants, en précipitant par eux le sulfate de platine.

Les sels insolubles s'obtiennent par double décomposition.

Nous devons nous féliciter, dans un ouvrage de ce genre, de trouver un métal qui n'est pas de la nature des autres, et nous a permis de nous procurer à chaque instant des anodes et des cathodes inattaquables, qui nous ont permis de faire tous ces travaux.

Si, cependant, on me rappelait ma devise : *Rien d'impossible par l'électricité*, et qu'on me demande de l'appliquer au platine, le seul où elle échoue, je répondrais :

Aucun métal ne nous a fourni une collection aussi complète, aussi facile à réussir avec les métalloïdes, le sulfure, le phosphure, l'arséniure, le siliciure, le carbure, l'hydrure, etc. Nous avons dû nous en garder avec le plus grand soin dans tout le cours de ces recherches. C'est le sulfure, produit dans l'électrolyse du sulfate de soude, à la température blanche, par réduction du sel au moyen du sodium isolé, puis le soufre chassé par électrolyse. Ce serait bien plus dangereux encore avec les sulfures eux-mêmes. Or, le sulfure, débarrassé par l'eau des sels alcalins et oxydé par l'acide azotique, donne le sulfate.

Le sulfate électrolysé donne du bioxyde qui sert à préparer tous les sels.

Et ainsi, en attaquant mes appareils, de manière à avoir des phosphures, des arséniures, etc., et en cherchant à les oxyder ensuite, j'aurais pu réaliser tout un ensemble, merveilleux au point de vue théorique, de ces réactions multiples. Je les ai évitées, au contraire, avec le plus grand soin, et, pour peu que vous teniez à vos instruments en platine, qui se vendent à un prix très élevé, mes lecteurs seront eux-mêmes mes complices, et préféreront éviter de détériorer leurs appareils que de se livrer à des fantaisies coûteuses et inutiles.

653. Électrolyse des sels de platine. — Le chlorure, pour un courant de $0^{a},15$ par décimètre carré, fournit un bon dépôt, qui brunit sur

les bords, si le courant s'élève, et devient tout à fait pulvérulent pour 0ᵃ,7.

Le sulfate, à 0ᵃ,15, donne un dépôt moins bon et du bioxyde d'une couleur jaune d'or sur l'anode.

L'azotate paraît mieux travailler, et jusqu'à 0ᵃ,15 on obtient un bon résultat.

Le platinate de potasse produit déjà un dépôt pulvérulent à 0ᵃ,11; de plus, l'hydrogène, qui a déjà commencé de se manifester dans les opérations précédentes, augmente[1].

Les dépôts sont d'un brun noir; ces bains sont décomposés par les objets en cuivre qu'on y introduit, et tous ne fonctionnent que pour des courants très réduits.

Les études précédentes nous ont indiqué la voie pour éviter que le cuivre ne les décompose avant le passage du courant : il faut rendre les bains alcalins, ce qu'on réalisait, dans les premiers essais, par l'addition au chlorure de platine de carbonate de soude, qui ne précipite pas le sel de platine, ou de phosphate de soude ou de borate ou de pyrophosphate. Mais on n'obtenait ainsi qu'une couche mince de platine adhérent, suivi de platine pulvérulent à la suite. Telles sont les raisons indiquées par *Roseleur*, et qui l'ont amené à composer son bain de *platinage à épaisseur*.

PLATINAGE

654. Bain de Roseleur. — Ce bain se compose de 10 grammes de platine transformé en chlorure, soit 17ᵍʳ,30 de ce sel dissous dans 500 grammes d'eau distillée, de 100 grammes de phosphate d'ammoniaque dissous dans la même quantité; puis on ajoute peu à peu 500 grammes de phosphate de soude, dissous dans 1 litre de la même eau, ce qui ne peut se faire qu'à chaud pour cette proportion.

Il se produit un précipité de phosphate double ammoniacal de couleur rouge, mais le phosphate d'ammoniaque, en bouillant, perd de l'ammoniaque et devient acide; il peut, par double décomposition, transformer également le phosphate de platine, et partiellement le phosphate de soude, en biphosphate. Aussi, en faisant bouillir comme il l'indique, et en remplaçant au fur et à mesure l'eau évaporée, ai-je obtenu, au bout d'une demi-heure d'ébullition, la disparition du précipité. Il n'est resté qu'une légère teinte ambrée, qui, par une ébullition prolongée, ne disparaît pas.

Le bain dépose du phosphate de soude en se refroidissant. Il faut

1. Ce résultat tient sans doute à ce que mon bain était trop pauvre en platinate de potasse, ou à l'action spéciale de la potasse, car on verra au PLATINAGE que la soude fait travailler admirablement les bains de platine.

donc opérer au bain-marie à une température suffisante pour tout redissoudre. J'ai opéré à 90°.

Le cuivre peut y bouillir sans le décomposer; le laiton y noircit à la longue, mais tous les alliages du cuivre s'y platinent bien. L'hydrogène disparaît à la cathode, et ne réapparaît qu'après épuisement du bain. Le courant doit atteindre 1ᵃ.5 par décimètre carré. Tout fonctionne admirablement.

J'ai pu platiner ainsi une capsule de cuivre, des bornes pour électrodes, et les mettre à l'abri de l'oxydation dans les vapeurs acides. Tout a réussi, mais je n'ai pas essayé, comme *Roseleur* le dit, de faire bouillir près de vingt fois de l'acide sulfurique ou azotique dans la capsule ainsi platinée, je l'avoue. Elle a toutefois résisté pour des opérations faites avec l'acide fluorhydrique à froid. La teinte est d'un gris perlé; le dépôt en est très dur, et ne peut se polir qu'avec la pierre ponce en poudre, le sable ou des brosses en fer. Encore faut-il que le cuivre ou ses alliages soient polis avant le dépôt de platine, pour y parvenir.

655. Peut-on faire des anodes en charbon platiné qui ne se désagrègent pas par le courant? — On a vu (203) que la résistance des charbons au courant est surtout une question de densité du courant par décimètre carré engagé. Le platine est cher et s'échauffe, quand il est en lame trop mince. En recouvrant des charbons d'une légère cuirasse de platine, la chaleur peut se perdre dans la masse du charbon, et ce dernier être préservé de la désagrégation par son armure. J'ai un excellent bain : faisons-en la vérification au point de vue pratique. Il est évident que ceux qui n'ont pas de pores seront les meilleurs pour cette expérience.

Je commence par le charbon des fours électriques de Levallois-Perret, qui n'en a pas du tout. Le dépôt réussit bien; certains endroits, dont la teinte est douteuse, touchés au burin, deviennent brillants, opposent de la résistance, au lieu de présenter une poudre noire de charbon détaché. Toutes les parties ont été présentées au courant également, en les retournant pendant l'opération. Il ne s'est pas dégagé d'hydrogène jusqu'à épuisement du bain. Le dépôt, d'après la durée du courant, est de 0ᵐᵐ,03.

Je continue ensuite par un ancien crayon de charbon pour lumière électrique, luisant, compact, et qui semble avoir le minimum de pores. Certains endroits paraissent suspects; le frottement d'un burin en détache du charbon en poudre. Il est évident que le charbon ne s'oxyde pas comme les métaux, mais il peut contenir des matières grasses à sa surface. Je lui fais prendre un bain d'ammoniaque, et je continue. Le dépôt est homogène, se polit bien et semble parfait, mais ce n'est qu'à l'usage que nous pourrons le juger. Le dépôt, d'après la durée du courant, a également une épaisseur de 0ᵐᵐ,03. J'ai employé un fil de platine

comme anode et évité ainsi que le bioxyde de platine y soit adhérent; mais, au nettoyage déjà, j'ai constaté que, sur ce genre de charbon, le dépôt était moins bien fixé, et il s'est détaché un peu de platine en poudre.

A l'essai que j'en fis à la suite, ces charbons ont mal travaillé. Le premier, dans un bain de sulfate de soude, actionné par une petite dynamo, à raison de 3 à 6 ampères pour 20 centimètres carrés, a isolé un acide tout noir, et le charbon a diminué d'un quart. Le second, dans un bain d'azotate de soude, actionné par des piles, à raison de 0ᵃ,8 maximum pour 12 centimètres carrés, s'est aussi désagrégé et coupé au niveau du liquide.

Il n'y a aucun fonds à établir sur le charbon platiné pour des anodes inattaquables. Le platine peut se laminer en lames excessivement minces. Ces lames ne craignent qu'un trop grand échauffement, par suite de leur faible épaisseur. J'ai conseillé de s'en servir comme étuis autour de cylindres en cuivre, le plus conducteur des métaux usuels (32). Il y aurait économie d'électricité et une plus grande sécurité.

Le cuivre platiné n'a pas mieux réussi pour cet usage. On le verra bientôt.

656. Discussion scientifique du bain de Roseleur. Peut-on y faire des modifications ? — Ce bain contient 10 grammes de platine pour 2 litres d'eau, soit, à 21,15 de densité, $0^{cm3},473$, de quoi déposer, par décimètre carré, une épaisseur de $0^{cm},00473$, ou en millimètres $0^{mm},0473$, avec un courant de $1^{a},5$, c'est-à-dire en trois heures quarante minutes. C'est peu, et cependant, au prix où est le platine au moment où j'écris ces lignes, cela représente 70 francs de métal. Le phosphate de soude n'est pas un sel de composition homogène ; selon qu'il a cristallisé au-dessus ou au-dessous de 30°, il contient 15 ou 24 équivalents d'eau. Celui que je me suis procuré dans le commerce renferme les deux. Je le prends donc pour 19 équivalents d'eau. Maintenant raisonnons ce qui se passe dans le bain.

J'ai formé d'abord un précipité de phosphate de platine et d'ammoniaque. Le phosphate d'ammoniaque, en bouillant, devient phosphate acide, et, par double décomposition, communique cette propriété au phosphate de platine, puis à celui de soude. Toutefois ce dernier contient de 1,43 à 1,87 équivalent d'acide phosphorique, pour 0,75 dans le phosphate d'ammoniaque ; la transformation ne sera donc pas complète. Aussi le phosphate de soude dépose-t-il à froid, entraînant avec lui du phosphate de platine. Il faut chauffer à 90°, et le bain devient clair, mais non incolore : de couleur ambrée.

Il y a là un tour de main, qui, au premier abord, ferait croire qu'il

suffit de composer le bain par l'acide phosphorique. M. *Riban* en parle, pour les analyses, sans y trouver grand profit. Mais, si cela était, il suffirait d'ajouter au phosphate neutre de soude assez d'acide phosphorique pour le transformer en biphosphate. Dans ces conditions, il est bon de faire bouillir et de filtrer, mais je n'ai pas de précipité à froid. Le platinage se fait bien sur le cuivre et le laiton, à chaud comme à froid; mais le bain noircit, dépose du platine réduit, et du cuivre est entré en dissolution.

Reprenons cette étude, en dehors des phosphates, pour pouvoir en tirer les conclusions. Je refais l'électrolyse du chlorure simple; il y a trois inconvénients : la cathode réduit le platine, il y a toujours du noir avec le dépôt, je suis condamné aux faibles courants. Si le bain est acide, il y a beaucoup d'hydrogène et peu de métal. Si je neutralise le bain, l'hydrogène diminue, mais le bain conduit mal, je dois prendre des piles plus énergiques, et j'ai toujours des dépôts noirs et des taches.

Je rends le bain alcalin par du carbonate de soude, qui ne le précipite pas; ici le cuivre cesse de décomposer le bain; je dois garder des piles plus énergiques, car le bain est encore résistant; le dépôt est d'autant plus beau que je fais monter le courant jusqu'à 1ᵃ.5 du décimètre carré; mais, sur un beau dépôt, il se forme encore du noir à la suite.

Conclusion. — Le bain alcalin est le seul qui convienne pour le platinage; celui de *Roseleur* a le caractère des bains alcalins, puisque l'acide phosphorique manque pour tout transformer en biphosphate; il est à la limite de solubilité, puisqu'il ne devient clair qu'à 90°, et il est par là meilleur encore pour la cathode en cuivre; d'ailleurs, les phosphates, peu solubles à froid, ne conduisent bien qu'à chaud. L'hydrogène disparaît; le plus beau dépôt est au courant indiqué. Enfin, sur le platine brillant, il ne forme pas ensuite de dépôt noir. Roseleur pouvait donc revendiquer le titre qu'il inscrivit, en 1847, sur un plateau offert au roi Louis-Philippe, en même temps qu'une aiguillère. Le plateau portait un médaillon sur lequel on lisait : *Premier vase platiné à épaisseur.*

Dans tous ces essais, le cuivre platiné, transporté à l'anode, n'a pas mieux réussi que les charbons platinés.

Le bain de platine doit être préservé du contact des objets en fer, en zinc, en plomb ou en étain, et ces métaux ne peuvent s'y platiner directement. Il est facile d'en récupérer le platine par le zinc et l'acide sulfurique étendu et à froid.

PALLADIUM

657. Bain de palladiage. — Je ne traite pas ici du rang de dépôt de ce métal, qui fait partie de la famille du platine. Nous verrons plus loin qu'il est entre l'or et l'argent. Mais le palladiage des pièces d'horlogerie a été conseillé, et il est bon de juger ici la valeur de ces recouvrements métalliques. Ce métal est plus dur que l'or et l'argent, et préserve mieux les arêtes des pièces. Son bain fonctionne à chaud ou à froid, sur le fer et l'acier, deux choses qui n'ont pas lieu avec le bain de platine, et le palladium ne noircit pas, comme l'argent, par les émanations sulfureuses.

Roseleur indique une première formule au trempé, chlorure de palladium dissous dans la potasse caustique en excès à l'ébullition, que je me contente de signaler, d'autant plus que ce bain est instable et ne rentre pas dans l'objet de cet ouvrage, et j'aborde immédiatement la formule du bain de palladiage galvanique, calquée sur celle du platinage. Les produits qui entrent dans sa composition sont les suivants :

Chlorure de palladium	5	grammes
Phosphate d'ammoniaque	25	—
Phosphate de soude	100	—
Eau	1	litre

Le chlorure de palladium forme dans le phosphate d'ammoniaque un précipité brun ; peu à peu, après l'addition de phosphate de soude, il disparaît à l'ébullition. Quelques gouttes d'acide phosphorique l'accélèrent [1]. Au bout de peu de temps, nous n'avons plus qu'un liquide clair, légèrement ambré, et qu'il est bon de filtrer, surtout si on l'emploie à froid.

Que vaut-il pour les dépôts de métal? Il fonctionne à raison d'un ampère par décimètre carré, et donne un bon dépôt sur le cuivre, que le blanc de Meudon suffit à polir. Sa teinte est la teinte grise du platine.

Sur le fer, des flocons de peroxyde de fer se détachent de la cathode, d'où tombe une poudre noire, qui, analysée, n'est autre que du palladium réduit. Des dépôts jaunes se forment aussi sur l'anode en platine ; à chaud, ils se redissolvent dans le bain acide et accentuent la teinte jaune du bain : probablement du bioxyde de palladium.

Malgré cela, la lame de fer palladiée peut se brunir aisément. Elle est

1. Roseleur ne dessèche pas complètement son chlorure de platine dans sa fabrication. En employant le chlorure anhydre et par là complètement exempt d'acide, il est possible que la dissolution complète des produits précipités ne se fasse pas aisément ; j'indique le moyen dont je me suis servi, et qui est applicable au palladium également.

brillante en dessous et recouverte de poudre noire ; le dépôt est assez bon. Au bout de deux mois, le fer s'était oxydé en partie, insuffisamment protégé, sous son vêtement de métal, contre les vapeurs du laboratoire.

MÉTAUX DE LA FAMILLE DU PLATINE

658. Essais sur la séparation électrolytique de ces métaux. — Après avoir réussi la séparation, par des courants réduits, de presque tous les métaux jusqu'ici, il peut paraître intéressant de faire une étude sur celle des métaux de la famille du platine, qui tous sont à des prix élevés, peuvent rémunérer largement une opération que nous avons déclarée trop minutieuse pour des métaux plus communs, et, comme affinités, se trouvent placés à des distances assez grandes pour la réussir. N'est-il pas intéressant de les faire déposer tous à leur rang, de les recueillir l'un après l'autre, et de pouvoir les livrer à l'industrie, qui commence de les apprécier et les paierait un bon prix? Malheureusement cette question, vraie en théorie, offre, avec la famille du platine, des difficultés pratiques particulières, comme nous allons le constater.

Ces métaux sont : l'*Osmium*, l'*Iridium*, le *Rhodium*, le *Palladium*, le *Ruthénium*, qui se trouvent dans la mine de platine, et auxquels peuvent s'adjoindre de l'*Or*, du *Fer* et du *Cuivre*.

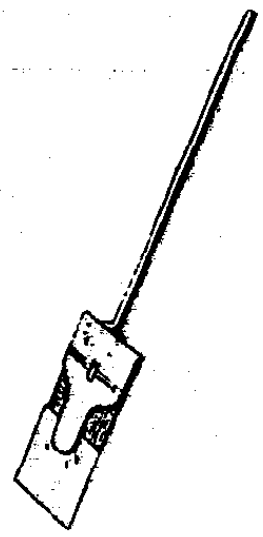


FIGURE 53.

Pour cela, je mêle les eaux de lavage au chlorure de platine pur que j'ai préparé, et j'essaye de faire le dépôt successif sur ma lame de platine iridié, que j'ai montée au moyen d'une pince de cravate, et à laquelle j'ai soudé un fil conducteur (*fig.* 53). De temps en temps, je la transporte dans une petite capsule de porcelaine, dans laquelle je verse de l'acide azotique pur au $\frac{1}{10}$, j'ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur, et je porte à 100°. J'ai pu perdre de l'osmium volatilisé à l'état d'acide osmique, et de l'iridium rendu insoluble par les travaux de purification du chlorure de platine (644), mais ces essais seront suffisants pour nous fixer.

Le liquide de dissolution, ainsi obtenu par l'eau régale à 100°, est neutralisé par le carbonate de soude, puis essayé au moyen des réactifs spéciaux, dont j'ai dressé la table suivante :

	POTASSE	CYANOFERRURE	CHLORURE STANNEUX	CYANURE DE Hg	SO^2	KI	AzO^3Ag	AzH^4Cl	Na^2S
Au ...	"	coloration verte	précipité brun	"	le réduit	noir, puis j. vert	jaune	"	noir soluble
Pt, ...	précipité jaune	coloration jaune vert	color. brune	"	"	brun j.	orangé	précipité jaune	noir soluble
Os ...	précipité noir à 100°	"	précipité brun	"	"	"	"	précipité rouge	brun jaune
Ir	décolore, faible précipité noir, puis bleu	décolore	précipité brun clair	"	"	"	"	pr. brun soluble *in* SO^2	pr. brun
Rh ...	précipité jaune soluble	"	color. rouge	"	précipité jaune	précipité jaune	"	"	brun insoluble
Pd ...	jaune brun soluble	"	noir, soluble en vert *in* HCl	précipité blanc	"	précipité noir	"	"	noir insoluble
Ru ...	rien	"	précipité jaune rouge	"	"	noir tardif	blanc rose	"	brun rouge un peu sol.

On remarquera que, pour le dernier, j'ai pris les réactions en sel double, auxquelles on peut ajouter celles du borax à chaud : précipité jaune vert, et de l'acétate de plomb : précipité rouge pourpre.

Les premiers dépôts redissous me donnent les réactions du ruthénium.

Avec l'hydrate de potasse, rien ; avec le cyanoferrure, rien ; le chlorure stanneux me donne un précipité jaune rouge ; rien avec le cyanure de mercure ni l'acide sulfureux ; l'iodure de potassium produit un précipité d'un noir rougeâtre, qui ne colore pas l'amidon ; l'azotate d'argent, blanc rose ; le chlorure d'ammonium, même mêlé d'alcool et d'éther, rien ; le sulfure de sodium, un précipité brun rouge, un peu soluble ; le borax à chaud, un précipité d'un jaune vert, et l'acétate de plomb, un précipité rouge pourpre.

Toutes ces réactions conviennent au ruthénium, et plusieurs sont exclusives des autres métaux, car le cyanure de mercure caractérise le palladium ; l'acide sulfureux, l'or et le rhodium ; le chlorure d'ammonium, le platine, l'osmium et l'iridium. Donc le ruthénium se dépose en premier, et, pendant deux jours, il en est ainsi : je porte le courant de 0ᵃ,05 par décimètre carré à 0ᵃ,1 et même à 0ᵃ,4, et toujours j'ai les réactions les plus caractéristiques du ruthénium, et nulle autre, au point de m'étonner qu'il y en ait autant, car déjà je suis à 11 0/0 du poids de la mine, d'après les ampères-heure qui sont passés. Aucun minerai, à ma connaissance, ne contient ces proportions.

J'examine alors, à la loupe et au jour, avec le plus grand soin. Je vois que l'hydrogène se dégage, et conséquemment s'approprie une partie du courant. Comment y remédier ? J'ajoute du carbonate de soude pour saturer l'acide : il se forme un précipité noir, puis je verse au compte-goutte un peu d'acide chlorhydrique pour éclaircir. Le courant tombe après la neutralisation, l'acide chlorhydrique disparaît bientôt, décomposé par le courant. Les réactions sont toujours les mêmes. Je m'adresse à des réactifs nouveaux : c'est toujours lui, et aucun autre ne se dépose.

Le chlore se dégage librement. N'y a-t-il pas des perchlorures ou des peroxydes redissous ? J'ajoute de l'acide sulfureux, qui décolore le bain presque entièrement et précipite une partie des produits. J'ajoute goutte à goutte un peu d'acide azotique, et j'isole par le fait un peu d'acide chlorhydrique, dont le chlore, dégagé par le courant, les fait rentrer en solution. J'ai toujours les caractères du ruthénium, même les plus spéciaux, comme celui du borax. Je rajoute du chlorure d'or, du chlorure de palladium : c'est toujours lui, à chaud comme à froid.

Je compose alors un bain-type, au moyen de phosphate d'ammoniaque et de phosphate de soude, comme dans les bains de *Roseleur*, et j'éclaircis par quelques gouttes d'acide phosphorique. Mais l'hydrogène augmente, la quantité de dépôt diminue : essayé, c'est toujours lui.

Alors j'y renonce. Sans doute les principes sont justes, et le ruthénium se dépose avant le palladium, qui lui-même se dépose avant l'or, et l'or avant le platine, et le platine est avant l'iridium, d'après *Ribau*. Mais la séparation des métaux par voie d'électrolyse exige des courants réduits et lents; si l'hydrogène se dégage, il prend pour lui des fractions d'ampère, dont les métaux ne profitent plus en entier, et la durée de l'opération se prolonge. Je ne nie pas que la séparation de deux ou trois métaux puisse se faire, puisqu'on publie des formules dans ce sens et qu'on les garantit pour les analyses. Mais, à chaque combinaison particulière, correspond un bain spécial et déterminé, qui ne peut convenir pour tous les métaux qui se trouvent éventuellement dans un minerai quelconque, et ce qui est possible pour les analyses, et qu'on réalise sur des milligrammes, est souvent impraticable pour une préparation en grand, dans l'industrie.

Du moment qu'il faut un temps considérable, des produits variés, des bains spéciaux et un courant électrique longuement et lentement entretenu, consultez les livres de chimie ordinaire, par exemple la méthode de séparation de Deville et Debray, et vous verrez qu'il y a économie de temps, de produits et d'électricité à suivre les anciennes méthodes.

Ce qui fait le prix de ces métaux, c'est la rareté de la mine, leur tant pour cent un peu faible, la difficulté de les fondre et de les travailler, et non de les isoler.

Donc cette étude, telle qu'elle se présente, ne comporte pas de résultat pratique, et je l'ai abandonnée.

659. Emploi des métaux de la famille du platine. — L'osmium est employé depuis quelque temps comme filament éclairant de certains becs à incandescence; le rhodium, allié au zirconium, forme également le filament plus réfractaire et conséquemment plus éclairant des petits becs actionnés par les accumulateurs de poche, à liquide inversable (584), et qui permettent à un médecin d'inspecter la gorge d'un malade, à la lumière électrique, à la campagne. Le palladium, nous venons de le voir, pour recouvrir ou rendre inoxydable les menues pièces d'horlogerie, et même pour composer des ressorts de montre, qui ne sont pas, comme l'acier, influencés par le voisinage des dynamos. L'iridium, à cause de sa dureté et de son inoxydabilité, sert à faire les pointes de contact des appareils télégraphiques, les coussinets des balances de précision, des montres et des pendules, les filières à étirer l'or et l'argent, etc., etc.

Le sesquioxyde d'iridium est une belle couleur verte, utilisée dans la peinture sur porcelaine.

MERCURE :

$$\frac{Hg}{2} = 100.$$

En équivalent mercureux, 1 ampère-heure = 7gr.176.
En équivalent mercurique, 1 ampère-heure = 3gr.738.

660. Appréciation des qualités du mercure. — Je ne sais si Mercure, le dieu du commerce et des voleurs, dans l'antique mythologie, en donnant son nom à ce métal, que les Grecs appelaient ὑδράργυρος, vif-argent, dont nous avons gardé les initiales Hg pour en symboliser la formule, lui a communiqué en même temps son affinité pour l'or et pour l'argent, mais il ne s'en sépare pas dans les bains galvaniques. On l'a utilisé pour l'extraction de l'argent dans les procédés dits par amalgamation, encore en usage en Amérique, et pour celle de l'or des quartz et des sables aurifères; nous indiquerons les nouveaux procédés qui tendent à le supplanter et les enrichirons de méthodes nouvelles.

Dans les bains électrolytiques, le mercure se dépose avec l'or ; il se dépose aussi avec l'argent, indépendamment de la difficulté, dans les bains si rares, où l'or et l'argent se trouvent ensemble, de les séparer eux-mêmes par le courant. Il semble donc que, pour ces trois métaux qui nous restent à étudier, notre grand principe de séparation échoue. C'est une erreur ! Par l'acide chlorhydrique ou l'eau régale, l'argent se précipite à l'état de chlorure, qu'on peut reprendre par le cyanure de potassium, et électrolyser, si l'on veut. L'or et le mercure se déposent ensemble à la suite : on les pèse sous cet état, puis on chasse le mercure par la chaleur.

C'est le procédé que cite *Riban* pour ces deux derniers métaux. Je donnerai le moyen de les séparer cependant par le courant seul.

Avec le mercure paraissent les sels que l'eau décompose. La chaleur, et pour quelques-uns la lumière, opèrent de même. Nous sommes à la limite d'affinité des métaux; on voit que nous approchons déjà de la sensibilité des sels d'argent à la lumière, à laquelle nous devons la photographie, le cinématographe et les reproductions de la nature morte ou vivante.

661. Les deux équivalents du mercure ; l'équivalent principal. — Les anciens chimistes étaient sans conviction bien arrêtée, si on devait formuler le protoxyde Hg^2O et le bioxyde HgO, ou le protoxyde

HgO et le bioxyde HgO^2, sauf à changer la valeur de Hg dans ces formules.

Toutefois les premières formules étaient plus communément employées, et la valeur de Hg y figurait pour 100, par rapport à 1 d'hydrogène, tandis que dans les secondes il eût fallu mettre 200, combiner au double d'oxygène, et conséquemment au double d'acide, comme on fait pour l'étain.

Dans l'établissement des formules atomiques, on a adopté de préférence les premières, et le chiffre a été doublé comme celui de presque tous les métaux, avec lesquels le mercure retombe ainsi, tant au point de vue des chaleurs spécifiques que de la densité de leurs vapeurs. Mais, comme au point de vue électrochimique l'équivalent d'électricité, qui dégage 1 d'hydrogène ou 35.5 de chlore et conséquemment $\frac{O}{2} = 8$ d'oxygène, n'en dégagera que la moitié, à l'instar de ces métaux, le mercure est ainsi devenu bivalent en électrochimie. Donc $\frac{Hg}{2} = 100$, comme nous avons mis en tête de ce chapitre.

A part cette règle communément adoptée en électrolyse, il eût semblé difficile de choisir comme oxyde principal l'oxyde mercureux, si instable ainsi que les sels mercureux, et qui ne forme pas toujours de sels, avec l'acide cyanhydrique par exemple. Nous n'avons pas d'ailleurs d'objections spéciales, tirées de la science électrochimique, contre l'équivalent choisi de préférence. La règle est que nous recueillons au pôle positif un équivalent en monovalent de Cl ou de $\frac{O}{2}$, et au pôle négatif ce qui lui est uni. Or, il y a toujours la même quantité de mercure pour la même quantité de chlore, d'oxygène ou d'acide combiné dans le même sel.

Comme on le verra par l'attaque du mercure à l'anode (667), l'acide azotique et l'acide chlorhydrique forment des sels mercureux, tandis que les acides, qui attaquent moins bien ou donnent des composés insolubles, font les deux ou même le sel mercurique uniquement. Le contact avec le mercure les fait passer souvent à l'état mercureux, en absorbant du mercure, dans les sels solubles, et l'oxygène ozonisé qui se dégage dans une attaque imparfaite les amène dans le haut à l'état mercurique, en absorbant de l'oxygène.

A la cathode, où l'hydrogène réduit intégralement le mercure, sans se dégager, comme il le ferait au contraire dans les sels stanniques ou ferriques, nous n'avons pas à nous occuper des pertes de courant que son départ occasionne, et nous avons toujours le mercure en entier, soit 100 pour Hg combiné à un monovalent Cl ou $\frac{O}{2}$, et 200

pour Hg^2 dans les mêmes conditions, comme nous l'avons déjà constaté dans les sels de cuivre, dont les formules sont les mêmes.

La seule objection que nous pourrions faire vient de ce que nous constaterons, au **623**, que le *chlorure mercurique* ne conduit pas par lui-même, mais seulement dans un milieu qui le rend conducteur, et ne se réduit que par l'action de l'hydrogène de l'eau ou de l'acide, et jamais dans un dissolvant anhydre. Il ressemblerait donc au chlorure stannique anhydre qui est dans le même cas (**542**), au chlorure antimonique anhydre (**187**), qui ne deviennent conducteurs et ne se décomposent qu'en solution aqueuse par l'action secondaire de l'hydrogène, et à tous les métalloïdes, qui, au maximum d'oxydation, sont *irréductibles*. C'est plutôt là une de ces qualités métalloïdiques, assez fréquentes dans les métaux de cette catégorie, et non suffisante pour doubler l'équivalent de l'oxygène ou du chlore, et conséquemment du mercure, en violant les règles adoptées et en aggravant les difficultés sans les résoudre.

662. Force contre-électromotrice de polarisation des sels de mercure. — Au point de vue du calcul de cette force, la règle est toujours la même, quelle que soit l'annotation adoptée. Ainsi le chlorure mercureux est formulé Hg^2Cl^2; comme il est marqué du chiffre Cl^2, j'en conclus qu'il est bivalent, et que *les 62ᶜ,6 doivent être divisées* par 2 pour la quantité que l'électricité mettra en œuvre. Mais il est insoluble et ne peut s'électrolyser.

Le chlorure mercurique, étant formulé $HgCl^2$, sera aussi bivalent à cause de Cl^2; ses calories à l'état dissous, 50ᶜ,5, devront donc être divisées par 2 = 25ᶜ,25, correspondant à 1ᵛ,09, et, bien qu'il ne conduise que par action secondaire de l'eau ou des acides, c'est la force contre-électromotrice minima en présence, donc celle qu'il opposera au courant.

Quant aux deux azotates, ils sont décomposables par l'eau, et la thermochimie ne les indique pas.

663. Résistance extraordinaire des sels de mercure. — Je savais que le mercure était un des métaux les plus résistants, puisque 106ᵐ,3 de colonne mercurielle de 1 millimètre carré de section résistent pour 1 ohm, c'est-à-dire autant que 62ᵐ,624 de cuivre de la même section, et que la résistance de ses sels devait s'en ressentir, mais ne m'attendais pas à un résultat aussi déconcertant.

Je fis dissoudre du chlorure mercurique, dans la proportion de 33ᵍʳ,875, soit le quart de l'équivalent électrochimique par litre, car l'équivalent ne serait pas soluble, et je versai un peu de cette solution dans l'appareil qui sert à mesurer les ohms-centimètre. Il ne passa que quelques millièmes d'ampère. En disposant le voltmètre, qui a une

résistance de 18.040 ohms sur la ligne, le voltage des accumulateurs étant de 88v.5, et en passant par le bain de chlorure mercurique, devant tomber à 87v,4 environ, l'aiguille indicatrice ne marqua plus que 66 volts, ce qui suppose que la résistance normale du voltmètre avait été augmentée dans la proportion de $\frac{87,4}{66}$, soit :

$$18.040\ \omega \times \frac{87,4}{66} = 23.405,$$

et une différence, pour la solution, de 7.365 ohms environ. Or consultez la résistivité de l'eau (516), un peu variable selon son degré de pureté, et vous verrez que l'eau pourrait bien, dans ce cas, remplir seule le rôle d'élément conducteur.

Je recommençai, pour m'en assurer, en en dissolvant cette fois un équivalent dans l'alcool à 90c, soit à 900 0 d'alcool pur et 100 0 d'eau, l'alcool ne conduisant pas. Il ne passa plus aucun courant, et le voltmètre, qui accusait, au moment où je fis cette expérience, 90 volts d'accumulateurs, tomba à 0 volt en l'interposant sur la ligne. Je l'agaçai par des contacts successifs : le maximum des variations que je lui fis subir fut de 0v,5. La résistance totale était cette fois supérieure à cent quatre-vingts fois la résistance propre du voltmètre, soit à 3.247.200 ohms.

Je fis dissoudre ce sel une dernière fois dans l'éther anhydre. Il ne passa plus aucun courant.

Il n'était pas facile de trouver un autre sel soluble, se dissolvant sans décomposition dans l'eau. Je fabriquai avec le plus grand soin le cyanure, par dissolution de l'oxyde mercurique dans l'acide cyanhydrique, avec reprise par l'acide en excès, pour éviter l'oxycyanure, puis en évaporant sous la hotte l'excès d'acide jusqu'à la disparition de l'odeur, avec les soins qu'exige cette opération, connaissant les propriétés toxiques de ces vapeurs. Je l'amenai à contenir un quart d'équivalent électrochimique par litre, soit 31gr,5 par litre, ou 1gr,89 pour 60 centimètres cubes. Le courant à 17° fut de 0v.05, ou, pour 89 volts utiles, environ 1.780 ohms-centimètre.

Je terminai par le contrôle de la méthode précédemment adoptée. En interposant le voltmètre sur la ligne, le courant des accumulateurs, qui était à 90 volts en ce moment, et devrait tomber environ à 89 volts sur le bain de cyanure mercurique, tomba à 81 volts, ce qui supposait une résistance totale de :

$$18.040\ \omega \times \frac{89}{81} = 19.821.$$

En retranchant les 18.040 ohms de résistance propre du voltmètre, il

restait pour le bain de cyanure de mercure 1.781 ohms, résultat concordant, à une unité près, avec les 1.780 ohms trouvés ci-dessus.

Nous avons vu, pour l'antimoine, que le chlorure antimonieux ne conduisait pas, et que le sulfure conduisait. Nous avons ici un résultat analogue avec le cyanure, mais il ne conduit pas beaucoup.

Et ce qu'il y a de remarquable, c'est que l'hydrogène réduit en entier les sels de mercure. Quelle que soit la faiblesse des courants indiqués plus haut, il y a toujours des gouttelettes de mercure déposées sur la cathode, et cela jusqu'à ce que nous arrivions aux dissolvants anhydres. Mais, soyez tranquilles, le chlorure mercurique est très soluble dans l'acide chlorhydrique étendu ; il n'y a aucune crainte d'opérer en liqueur acide pour le mercure, et cette constatation, d'une si grande portée en théorie, n'entravera en rien nos travaux commencés.

664. Place du mercure dans la séparation des métaux. — S'il y avait quelque chose d'impossible en électrochimie, ce paragraphe devrait disparaître.

Première objection. — J'électrolyse ensemble du chlorure d'or et du chlorure mercurique acide aux densités de courant les plus réduites ; il se dépose toujours un amalgame d'un brun jaunâtre, que l'acide azotique, même bouillant, éclaircit sans le dissoudre. On le confondrait avec le cuivre, dont il affecte la couleur rouge. Si je le dissous au moyen de l'acide chlorhydrochlorique ou du chlore électrolytique, les réactifs ordinaires, qui doivent indiquer la présence de l'or ou du mercure, échouent dans ce milieu qui contient du chlore et les décompose. Je chauffe au rouge vif, le mercure se vaporise, le platine prend une belle teinte jaune de dorure au mercure. *Donc l'or et le mercure se déposent ensemble.*

Solution du problème posé. — Je dissous du chlorure d'or anhydre et du chlorure de mercure desséché dans l'éther anhydre. L'or se dépose seul, de couleur jaune, se redissout dans l'eau régale à froid, sans attaquer le platine, et, précipité par le sulfure de sodium en excès, y fond en entier, ce que le mercure ne fait pas. J'ai profité de ce que nous venions de découvrir : que le chlorure de mercure ne conduit pas dans un dissolvant anhydre, donc ne s'électrolyse pas directement. Or, tant qu'il y a eu de l'hydrogène, supérieur en affinité au mercure, le mercure s'est déposé par action secondaire ; l'or, malgré sa tendance à s'unir au mercure, ne l'a pas fait ; il est donc d'affinité inférieure. *Donc l'or est après le mercure, et se dépose avant lui.*

Deuxième objection. — J'électrolyse ensemble de l'azotate d'argent et de l'azotate *mercureux* acide. Que j'opère avec $0^{g},0075$ sur $5^{cm^2} = 0^{g},15$ par décimètre carré, ou avec $0^{g},004 = 0^{g},08$ par décimètre carré, le dépôt.

repris par l'acide azotique bouillant, pour peroxyder le mercure, me donne, avec l'acide chlorhydrique, un précipité blanc caillebotté : *argent;* le sulfure d'ammonium, versé avec ménagement, un précipité jaune, et l'iodure de potassium, un précipité rouge vif : *mercure. Donc les deux métaux se déposent ensemble.*

Je recommence, en remplaçant l'azotate mercureux par l'azotate *mercurique*, en liqueur également acide. Bien que je me sois servi d'acide azotique au $\frac{1}{10}$, en y dissolvant de l'oxyde mercurique précipité, la liqueur est trop acide, et il ne se dépose rien à la cathode; je rajoute de l'oxyde mercurique et du carbonate d'argent; j'opère avec un courant de $0^{v},004$ sur $5^{cm2} = 0^{v},08$ par décimètre carré, le dépôt est redissous par l'acide azotique bouillant, puis l'acide chlorhydrique donne un précipité blanc caillebotté de *chlorure d'argent;* le liquide clair, neutralisé par le carbonate de soude, forme à saturation un peu de précipité rougeâtre, et l'iodure de potassium, sur le reliquat, produit alors un précipité d'un rouge vif : *iodure de mercure.*

Donc, dans les deux azotates, *le mercure et l'argent se déposent ensemble.*

Solution du problème posé. — Reportons-nous au **623**, où nous avons établi la nouvelle nomenclature. Par la thermochimie, nous avons trouvé pour le chlorure mercurique $1^{v},09$, pour le chlorure d'or $0^{v},79$, et pour l'azotate d'argent $0^{v},37$. Si donc le mercure et l'argent se déposent ensemble, cela tient à leur tendance à faire un amalgame, mais l'affinité de l'argent, pour former des sels solubles, est moindre que celle du mercure théoriquement.

Et comme, théoriquement aussi, l'affinité de l'or et celle de l'argent, pour faire des sels, sont voisines, $0^{v},79$ et $0^{v},37$, et qu'il existe une affinité entre les deux, ces deux métaux se déposent également ensemble. Elles sont même si voisines que la prédominance de l'or sur l'argent peut, par un changement d'acide, amener la prépondérance de l'argent sur l'or, comme on le voit dans les bains de virage photographiques, et aussi par ce que dit *Roseleur* : qu'on peut dorer l'argent au trempé. Il est probable pourtant qu'on obtient un résultat peu appréciable, puisqu'il conseille de faire intervenir l'affinité du zinc ou du cuivre pour décider le dépôt à se prononcer.

On remarquera que je me suis bien gardé de comparer les calories du chlorure d'argent avec les autres chlorures, car le premier est à l'état solide, et le changement de l'état liquide à l'état solide entraîne toujours un dégagement de calories supplémentaires, qui ferait croire à une affinité supérieure, et qui pourrait induire en erreur dans la circonstance. Comparez les calories du sulfate de baryte avec les autres sulfates, de l'oxalate de chaux avec les autres oxalates, du chlorure d'argent avec

les autres chlorures, et vous serez édifiés sur ce point. Aussi ai-je eu raison de faire porter toutes mes études sur les chlorures, parce qu'ils sont tous solubles, sauf celui d'argent, et, pour l'argent, je m'en suis abstenu avec soin.

Cette réserve faite, il est évident que les calories de l'or et de l'argent sont voisines et que, de plus, leur affinité mutuelle les fait déposer ensemble. Il en est ainsi effectivement, et pourtant voici des résultats pratiques :

Dans les essais divers que j'ai faits, avec les chlorures d'or et de palladium, le palladium s'est déposé avant l'or ; de chlorures de palladium et d'argent dissous dans l'ammoniaque, l'argent s'est déposé avant le palladium ; de chlorures de palladium et de mercure, le palladium s'est déposé avant le mercure. Donc, pratiquement, *l'argent a son rang de dépôt avant celui du mercure*. Les expériences seront données en entier au CH. DE L'OR.

Et, comme le mercure se dépose avant le platine (**641**, 3°), le mercure est donc bien là à sa place.

QUESTION FINALE. — J'ai pu séparer l'or du mercure dans l'éther anhydre ; y a-t-il un moyen de séparer le mercure de l'argent ? Parfaitement : dans la liqueur acide, dont je viens de parler, il ne se déposa rien sur la cathode jusqu'à 1 ampère par décimètre carré, tout se redissolvant, et le dépôt ne commença qu'à 3 ampères par décimètre carré, mais du peroxyde d'argent se forma à l'anode. Celui-ci fut, après réduction, dissous dans l'acide azotique, précipité par l'acide chlorhydrique, et aucun des réactifs les plus sensibles du mercure, pas même l'acide phosphoreux, après expulsion de l'acide azotique, en le faisant bouillir avec l'acide chlorhydrique en excès, ne décela la présence du mercure : séparation réputée impossible dans l'état actuel de la science ; celle de l'or l'est également, et on voit que je les ai réalisées toutes deux.

665. Électrométallurgie du mercure extrait de son minerai lui-même par l'électrolyse à froid. — Consultez *Wagner*, *Fischer* et *Gautier*, consultez *Troost* et tous les auteurs : vous ne trouverez que l'ancienne méthode de grillage du sulfure de mercure à Almaden, à Idria, et dans les autres localités, exposant à la respiration des vapeurs toxiques du mercure, et suffocantes de l'acide sulfureux. Tout au plus a-t-on réussi à supprimer ces dernières, en combinant le soufre avec du fer ou avec de la chaux, qui forme un sulfure de fer ou un sulfure de calcium et un sulfate de chaux.

Fidèle à ma devise, que *rien n'est impossible par l'électricité*, je vais indiquer une méthode qui permet de faire l'extraction du mercure dans un bain froid : le mercure tombe goutte à goutte de fils de platine

placés au pôle négatif, dans un bassin. Ici les vapeurs délétères, les pertes, les constructions coûteuses disparaissent.

A part quelques gouttelettes de *mercure natif* trouvées dans du bitume, le véritable minerai exploité est le sulfure de mercure (*cinabre*), matière rouge friable, facile à réduire en petits fragments, que j'ai déposée sur fond de platine, et que l'industrie pourrait déposer plus économiquement sur fond de charbon. Le mercure a coulé sur le fil de platine, placé au pôle négatif. Le chlore, qui se dégage, transforme le mercure en chlorure mercurique, et le soufre en acide sulfurique.

On peut faire plusieurs objections, mais elles sont faciles à résoudre en pratique :

1° Le chlorure mercurique est peu soluble à froid. Or, à chaud, le chlore se perdrait, deviendrait à son tour insoluble, et n'agirait plus. A cela, je réponds : il est soluble dans l'eau à 20°, à raison de 7,39 0/0. En remplaçant les 100 d'eau par 30 d'acide chlorhydrique et 70 d'eau, j'ai pu le dissoudre facilement, à raison de 24 0/0 du mélange à cette température.

2° Le sulfate mercurique dépose un précipité de sel basique (*turbith minéral*) en se décomposant dans l'eau. La formation d'acide sulfurique dans le bain ne peut-elle pas amener cet inconvénient ? Réponse : grâce à la présence de l'acide chlorhydrique, tout reste dissous. Quand il s'accumule trop par des réactions successives, il est facile de l'éliminer en versant dans le bain du chlorure de calcium : l'acide chlorhydrique est régénéré, et le sulfate de chaux se précipite.

Quand le bain est très acide, et que le sel de mercure est insuffisamment formé, il y a un peu de perte de courant par l'hydrogène qui se dégage.

J'ai essayé de remplacer par l'acide azotique : il n'attaquait pas le minerai ; par l'iodure de potassium : il m'a donné du mercure et des précipités rouges dans le bain, à la vérité solubles dans l'iodure en excès ; mais l'iodure de potassium est cher, et l'iodure de mercure n'y jouit que d'une solubilité limitée.

Ce procédé est si parfait que nous nous en servirons pour extraire directement du minerai l'oxyde mercurique lui-même, soluble dans les acides, à l'usage des pharmaciens, pour fabriquer leurs sels de mercure.

666. Caractères et propriétés du mercure. — Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire ; il est d'un blanc légèrement grisâtre, se solidifie à —40° et bout à 350° ; sa densité est 13,596 à 0°.

Sa propriété la plus remarquable est de dissoudre les métaux, et de faire avec eux des amalgames, dont nous aurons à nous occuper dans le cours de cette étude. Le cuivre réduit ses sels, en formant une tache

d'amalgame ; le zinc, un dépôt de poudre noire, qu'il suffit de frotter avec un papier-filtre pour avoir le même résultat.

Dans les expertises médicales, où l'on doit reconnaître le mercure, pour les cas d'empoisonnement, on se sert comme cathode d'un fil d'or, que la moindre trace de mercure blanchit. Il suffit de chauffer, le mercure se vaporise, et le fil d'or est rétabli dans son état primitif. Une lame d'or indique la moindre trace de vapeurs mercurielles.

667. Manière dont se comporte une anode de mercure dans les différents bains. — Ces essais ont été faits au moyen d'un tube en U, monté sur pied, dans lequel je versais du mercure purifié par l'électricité (**669**), et dans l'une des branches le liquide à essayer (*fig.* 54). Je plongeais dans ce liquide un fil de cuivre formant cathode, qui s'amalgamait quand le sel formé par l'électricité était soluble ; le courant positif était amené par un fil de platine dans le mercure.

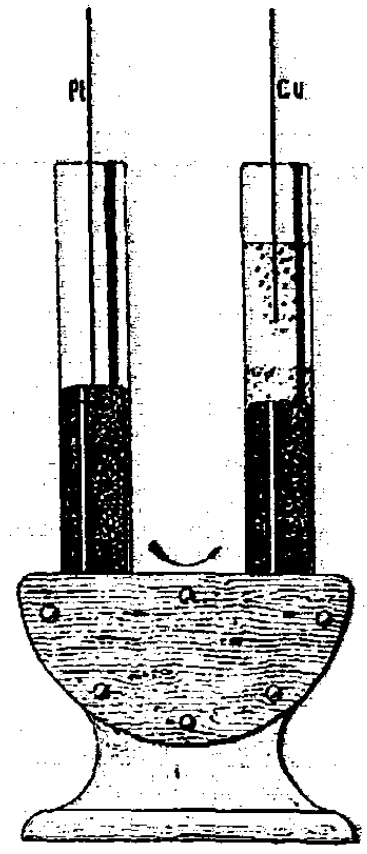


FIGURE 54.

Dans l'acide chlorhydrique étendu, le mercure se recouvre d'un précipité blanc, grisâtre, noircissant par des gouttelettes de mercure. Le cuivre n'a pas été amalgamé dans cette opération. Il s'est formé du *chlorure mercureux* insoluble ; le carbonate de soude ne précipite rien dans le liquide qui surnage ; l'iodure de potassium forme un précipité vert d'iodure mercureux. Mis par excès, il le change en iodure mercurique, le dissout avec une volubilité extraordinaire, et régénère la surface brillante du mercure.

La rapidité avec laquelle l'iodure de potassium, qui sera un de nos meilleurs réactifs pour reconnaître le sel formé et nettoyer instantanément la surface du mercure, a dissous le chlorure mercureux, montre tout le danger qu'il y aurait pour une personne, qui prendrait d'autre part des potions iodurées, à absorber ce sel (*calomel*) comme purgatif. Ce serait la mort rapide par intoxication de mercure. Comme contre-partie, l'iodure de potassium est excellent pour éliminer peu à peu le mercure du corps humain, en le rendant soluble.

Dans l'iodure de potassium dissous, d'abord aucun dépôt, l'iodure alcalin transformant le protoiodure en deutoiodure qui y est soluble ; puis l'iodure de potassium s'use, une couronne rouge de *deutoiodure* apparaît dans le haut, du *protoiodure* vert en contact du mercure, et la cathode de cuivre est amalgamée.

Dans l'acide azotique au dixième, il se forme une croûte blanche peu

soluble. On sait que l'azotate mercureux est décomposé par l'eau froide en sous-azotate qui se précipite et en azotate acide qui reste dissous. La liqueur étant acide, en agitant, tout se redissout. Dès lors l'hydrogène, qui se dégageait à la cathode, diminue jusqu'à disparaître. Cette expérience a été reprise dans un verre avec cathode de platine; des gouttelettes tombaient peu à peu sur la croûte du sous-nitrate, qui formait une surface de dépôt sur le platine, et *j'ai pu fabriquer le nitrate mercureux ainsi*, et le vérifier. Il était excellent.

Il y avait une expérience intéressante à faire à la suite. En reprenant par une dissolution d'azotate de potasse ou de soude, il se forme un sel blanc, et, en agitant pour mêler la potasse ou la soude du pôle négatif, j'ai eu un précipité noir d'oxyde mercureux, qui, redissous dans l'acide azotique au dixième et traité ensuite par l'acide chlorhydrique, m'a donné un précipité considérable de chlorure mercureux. J'ai cru surprendre un peu de bioxyde; mais, en faisant l'opération avec le plus grand soin, de préférence avec l'azotate de potasse, et filtrant, puis lavant jusqu'à épuisement après la précipitation par l'acide chlorhydrique, aucun réactif, pas même le sulfure d'ammonium dans la partie soluble, n'a décelé la présence du mercure (*préparation de l'oxyde mercureux pur*, en précipitant par la potasse de l'autre pôle, au lieu de précipiter par l'acide chlorhydrique, comme je l'ai fait pour vérifier la pureté du produit: elle est irréprochable).

Dans l'acide sulfurique étendu, la réaction est complexe. On sait que le sulfate mercureux est blanc, à peine soluble à 0,002 seulement, et que le sulfate mercurique abandonne dans l'eau un sulfate tribasique jaune, et un sel très acide qui se dissout.

La cathode est amalgamée, ce qui est la marque d'un sel soluble. Or ce qui se produit à la surface du mercure est un dépôt jaune, contenant conséquemment ce sous-sulfate mercurique jaune. En agitant, le liquide est acide et tout se redissout; le carbonate de potasse y forme un précipité rouge, et l'iodure de potassium, rouge vif: *caractère des sels mercuriques*; la surface du mercure est immédiatement nettoyée par ce sel et laisse voir un peu d'*iodure mercureux vert*. Les deux sels s'y trouvaient par conséquent.

En remplaçant par le sulfate de potasse ou de soude, j'ai un peu d'oxygène, et des traces d'*oxyde mercureux noir*, en même temps qu'un dépôt jaune en agitant: *oxyde mercurique*, produit par l'action de la potasse ou de la soude sur le sel de mercure formé, et, dans le sulfate d'ammoniaque, un précipité blanc, par suite de la formation d'une base *ammonio-mercurique*, avec une couronne noire d'*oxyde mercureux*. Il s'agit donc bien d'un sel donnant principalement à distance les réactions des sels mercuriques, et, en contact avec le mercure, des sels mer-

cureux. L'acide chlorhydrique y forme un précipité de *chlorure mercureux*.

Dans le perchlorate de soude, il se dégage un peu d'oxygène, et j'obtiens, en agitant, un précipité jaune et noir, *mélange des deux oxydes. Même réaction dans le chlorate de soude.*

Il apparaît déjà une constatation évidente : c'est que le contact du mercure à l'anode a une tendance à produire des sels mercureux, et que le départ d'oxygène ozonisé dans les oxacides qui attaquent mal le mercure en a une autre ; c'est de les transformer en sels mercuriques, action secondaire remarquable du mercure, et que nous utiliserons.

L'acide cyanhydrique dissous ne conduit pas : le courant est insignifiant. J'ajoute de la potasse, pour le transformer en *cyanure de potassium dissous* : la surface du mercure devient d'un bleu intense, mais tout fond en agitant, et la cathode de cuivre s'amalgame. On sait que le cyanure mercureux n'existe pas ; *il se dédouble immédiatement en cyanure mercurique, et dépose la moitié du métal*. C'est forcément celui qui s'est formé ; le liquide essayé, après avoir amalgamé la cathode de mercure, est transformé en chlorure par l'acide chlorhydrique, sans y produire de précipité, et réduit par l'acide phosphoreux : il contenait donc du mercure en dissolution uniquement mercurique.

Une lessive de potasse dégage de l'hydrogène et un peu d'oxygène ; l'oxyde est noir en contact avec le mercure, et jaune dans le haut par l'oxygène absorbé. *Il y a les deux oxydes*, et la cathode de cuivre n'est pas amalgamée.

Dans le carbonate de potasse, j'ai de l'hydrogène et des bulles très légères d'oxygène. Le produit est brun ; l'acide acétique en dégage de l'acide carbonique, et l'acide chlorhydrique n'y produit qu'un léger trouble : *sous-carbonate de bioxyde*. La cathode n'est pas amalgamée.

Dans le bicarbonate, le dépôt jaunit, l'oxygène se dégage, et l'acide chlorhydrique y fait un abondant précipité de chlorure mercureux, qui enlève tout le mercure de la dissolution : *carbonate mercureux*.

Le phosphate de soude fait baisser le courant à $0^a,01$, et ne donne rien de saillant.

Le bichromate de soude donne un dépôt rouge, mais le courant tombe. En ajoutant de l'acide azotique, il remonte : j'ai un peu de chromate de chrome, soluble dans l'acide, sur la cathode, et un précipité rouge sombre sur l'anode de mercure. L'ébullition avec l'acide azotique le transforme en un sel d'un beau rouge grenat, *le chromate mercureux*. A cause de l'acide azotique, la cathode était cette fois en platine.

Dans le sulfure de sodium, le courant tombe à $0^a,01$; il se fait toutefois un dépôt jaune et une couronne rouge : *sulfure mercurique*. L'iodure de potassium nettoie toujours. J'ajoute de l'azotate de soude, le courant

monte à $0^a,08$, et il se forme du *sulfure mercureux noir*. L'iodure de potassium ne nettoie plus; rendu acide, pour isoler un peu d'acide iodhydrique, il nettoie avec dépôt de soufre.

Dans l'acide acétique, il se forme un dépôt de poudre blanche, principalement d'*acétate de protoxyde*, et le courant baisse à $0^a,012$, car les acides organiques conduisent peu. L'oxalate et le tartrate sont insolubles.

Tous ces essais ont été faits sous 10 volts d'accumulateurs qui donnaient dans l'eau acidulée avec l'acide sulfurique $0^a,3$, pour apprécier les chutes de courant à $0^a,002$ dans l'acide cyanhydrique, $0^a,01$ dans le phosphate, $0^a,012$ dans l'acide acétique.

Déjà ils nous fournissent six fabrications : celle de l'*azotate de protoxyde* et celles *du protoxyde, du carbonate de bioxyde et de protoxyde, du chromate, du sous-sulfure*, que la chaleur transforme en *sulfure rouge* (*vermillon*). On pourrait l'obtenir à l'état de sulfure également par un courant plus lent. Nous en trouverons d'autres par les actions secondaires sur les oxydes de mercure et le cinabre, qui nous permettront de fabriquer le bioxyde à son tour.

668. Actions secondaires du mercure. — Le mercure se dépose avant les métaux qui précèdent, avec tendance à former avec la plupart des amalgames, et, à part des circonstances exceptionnelles, allié à ceux qui suivent (**664**). Le mercure jouit donc vis-à-vis des métaux d'une véritable affinité, qui oblige à des courants réduits pour le séparer du cuivre ou du bismuth, qui rend presque impossible sa séparation avec l'or et l'argent et qui permet, dans des circonstances particulières, d'obtenir même des amalgames des métaux alcalins dans les bains froids. Nous les étudierons, au point de vue de leurs actions secondaires, à la fin de ce paragraphe.

Le mercure et l'arsenic se déposent ensemble. — J'électrolyse du chlorure mercurique acide, additionné de quelques gouttes d'arsénite de soude, et j'y fais passer un courant de $0^a,004$ pour $5^{cm2} = 0^a,08$ par décimètre carré. Il se forme un dépôt d'un gris noir, recouvert de poudre blanche. J'enlève cette dernière à l'eau ammoniacale, je lave et j'attaque le dépôt par l'acide azotique bouillant. Je neutralise par le carbonate de soude, et je traite par le sulfure d'ammonium : il se forme un précipité noir : *sulfure de mercure*, et un précipité d'un jaune rouge, que le sulfure d'ammonium en excès redissout; filtré, il est précipité en jaune rougeâtre par les acides : *sulfure d'arsenic*.

Le mercure se dépose exempt d'antimoine. — J'électrolyse, dans les mêmes conditions, du chlorure mercurique très acide et du chlorure antimonieux. Il se forme un dépôt gris, chargé de poudre blanche. Je lave

avec une solution d'hydrate de potasse, je rince à l'eau, puis je dissous dans l'acide chlorhydrochlorique, je neutralise, et je traite par le sulfure d'ammonium : précipité noir : *sulfure de mercure*. En quantité insuffisante, ce réactif peut donner un précipité jaune, il s'en trouve; mis en excès, et filtré, il ne donne aucune coloration avec l'acide chlorhydrique : *pas d'antimoine dans le dépôt*.

Le mercure se dépose avec le silicium. — J'électrolyse de même du chlorure mercurique acide et mon chlorure d'aluminium et de silicium, qui en contient des masses. Dépôt blanc et quelques taches d'un brun noirâtre. Je redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, je neutralise par l'ammoniaque en excès, puis j'amène à la neutralisation exacte par l'acide acétique versé goutte à goutte. *Quelques flocons de silice gélatineuse apparaissent*, au moment où le précipité lourd d'oxyde ammonio-mercurique se redissout et où le tournesol prend une teinte rouge vineux.

Le mercure ne forme ni azotite ni ammoniaque, mais un peu de sous-azotate mercureux. — Je dissous de l'oxyde mercurique jusqu'à saturation dans l'acide azotique étendu à 100°. Je filtre et j'électrolyse. Il se forme un dépôt blanc, sur lequel apparaît une poudre jaune, qu'un courant inverse fait détacher. L'acide sulfurique en chasse des vapeurs blanches d'acide azotique, sans aucune trace de bioxyde d'azote; la potasse à l'ébullition n'en dégage pas plus d'ammoniaque.

Qu'est donc ce produit, où j'ai découvert déjà la présence de l'acide azotique? Les sulfures le précipitent en noir, et l'iodure de potassium en excès le précipite en rouge vif : c'est un sel de mercure. Il y en a si peu que j'ai peine à l'étudier; comme il a des facultés réductrices, ce ne peut être qu'un sous-nitrate mercureux. Un azotate alcalin en empêche le dépôt.

L'ammoniaque et les azotites ne se trouvent pas davantage dans la partie claire de la liqueur.

Je fabrique de l'azotate mercureux, au moyen d'une anode en mercure purifié par le courant 669 et d'acide azotique étendu. Il passe 0ᵃ.1. Pendant ce temps, il ne s'est dégagé aucune trace de bioxyde d'azote, mais de l'hydrogène, et je n'ai pu trouver ni azotite ni ammoniaque dans le sel formé. Mais il s'est produit des sous-azotates jaunes et verts, en contact avec l'anode de mercure.

Formation des amalgames ; les métaux ayant plus d'affinité attaqués en premier dans un amalgame. — En dirigeant le courant de manière à décomposer un sel métallique sur une cathode de mercure, j'ai pu lui faire prendre successivement du zinc, de l'étain et du cuivre. Par courant inverse, les métaux plus attaquables se dissolvent en premier, ce qui donnera lieu plus loin à une étude intéressante sur la purification

du mercure par le courant. Joule en a ainsi obtenu toute une série, sur laquelle il a fait une étude complète : ceux de cuivre et de plomb cristallisent, celui de fer est peu stable, se décompose en ne laissant qu'une poudre noire, etc. Nous avons traité, aux chapitres correspondants, ceux de potassium et de sodium (**271**), de baryum (**313**), etc.

On a vu, au Ch. du Zinc, que le zinc amalgamé, comme le zinc pur, se recouvrait de bulles d'hydrogène, qui le préservaient en liqueur acide. Ce fait est facile à expliquer : les métaux les plus oxydables sont toujours attaqués en premier à l'anode ; ainsi, que dans une lame de zinc il y ait quelques dépôts de plomb, le mercure les dissout tous deux, mais le zinc seul sera repris par le courant. Le mercure se recouvre d'hydrogène comme le zinc, et le plomb, n'étant plus localisé pour provoquer le départ de l'hydrogène, ne détermine plus l'attaque de ce métal. On peut donc émettre ce principe :

De deux métaux dissous dans le mercure à l'anode, celui qui a le plus d'affinité sera attaqué en premier.

669. Purification du mercure par le courant. — Le principe que nous venons d'émettre nous permet, avec la plus grande facilité, de purifier le mercure. Ce principe s'étend à tous les métaux ayant des affinités supérieures au mercure. Le choix de l'acide est presque indifférent, mais il faut qu'il soit en sel neutre de potasse ou de soude ; les azotates sont toutefois préférables.

Dans un bain de mercure servant de cathode, j'ai, au moyen du sulfate de zinc, déposé du zinc, puis, au moyen du chlorure d'étain, déposé de l'étain, et, au moyen du sulfate de cuivre, déposé du cuivre. La grande densité du mercure fait que tous les amalgames produits ainsi sont à la surface supérieure du mercure. Cependant il vaut mieux prendre un vase un peu large pour l'opération qui va suivre.

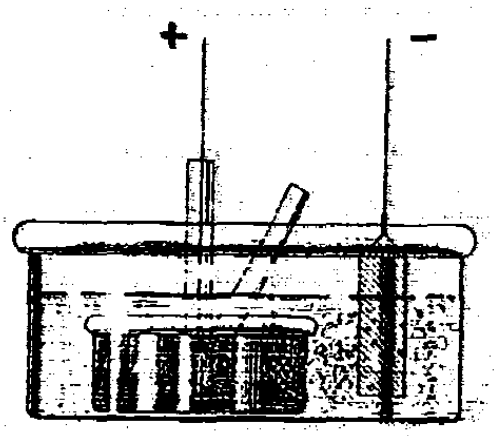


Figure 55.

Je dispose donc le mercure à purifier dans un cristallisoir, et je le place dans un autre ayant le double d'étendue en tous sens (*fig.* 55). Je verse dans les deux une dissolution d'azotate de potasse ou de soude, de manière qu'elle dépasse un peu la hauteur du premier vase, et que la communication puisse s'établir entre les deux. Je plonge dans le mercure un fil de platine pour lui amener le courant positif : ce fil est isolé par un tube de verre du liquide environnant. Dans le grand vase, et en dehors du mercure, plonge un fil, entouré d'une lame de platine, formant cathode, puis je fais passer un courant de $0^a,6$ par décimètre carré.

Il se produit d'abord une pluie d'oxyde de zinc, d'un blanc bleuâtre, autour de la cathode; puis de bioxyde d'étain, d'un blanc jaunâtre, après le départ du premier; enfin de bioxyde de cuivre, d'un bleu verdâtre, après celui de l'étain. La pluie de protoxyde noir de mercure indique la fin de l'opération. Cette purification, qui eût demandé un temps considérable et des appareils spéciaux, par la distillation dans le vide, était faite en deux heures dans mon laboratoire. Aucun réactif ne décelait plus dans le mercure la présence de n'importe quel métal.

La purification du mercure est une question qui préoccupe particulièrement les savants et les industriels. Non seulement elle est parfaite et peu coûteuse par ce procédé; mais, dans un mercure à 99 0/0 de pureté, au lieu de travailler les 99 parties de mercure de façon onéreuse, elle se contente d'enlever, avec la plus grande facilité, le centième de métaux étrangers qui le rendent impur.

Quand la surface est un peu ternie, il suffit de laver et d'agiter avec quelques cristaux d'iodure de potassium: on fait écouler l'eau, on enlève les dernières traces avec du papier-filtre, et on sèche.

Ce mercure, ainsi purifié, m'a servi ensuite dans tous mes essais d'électrolyse, à ma complète satisfaction. Il n'y a qu'un seul cas où cette méthode peut échouer : s'il y avait dans le mercure de l'or ou de l'argent. Alors seulement il faudrait recourir à la distillation, mais elle serait payée par la présence de ces métaux.

670. Dosage électrolytique du mercure. — Une méthode électrolytique générale devant être donnée à la fin de cet ouvrage, il me semble inutile de traiter par anticipation une question qui sera mieux à sa place au CH. DES ANALYSES, et sur laquelle je ne pourrais que répéter des généralités déjà énoncées aux chapitres précédents.

671. Emplois du mercure. — Le mercure sert dans les anciens procédés métallurgiques de l'or et de l'argent, pour la construction des thermomètres, baromètres et d'une masse d'instruments de physique, pour la dorure et l'argenture au feu, pour faire les amalgames qu'emploient les dentistes, pour ceux d'étain et même de bismuth, qui servent à recouvrir les miroirs et sont presque toujours maintenant remplacés par l'argenture, et enfin pour la fabrication des sels de mercure : vermillon, calomel, sublimé corrosif, etc.

672. Les deux oxydes du mercure; leur préparation électrolytique au moyen du métal. — 1° OXYDE MERCUREUX. — Cet oxyde est noir; sa formule est Hg^2O; il est décomposé par une chaleur de 100° ou sous l'influence de la lumière. Nous l'avons obtenu très pur au moyen

d'une dissolution d'azotate de potasse avec anode de mercure, et en agitant, sans trace de bioxyde (**667**). Cependant nous hésitons à en conseiller la fabrication ; il est trop instable, et il est préférable, dans le cas de formation de sels insolubles, d'opérer par double décomposition avec l'azotate. S'il s'agit de sels solubles, comme le perchlorate, on peut filtrer, laver et dissoudre le précipité dans l'acide perchlorique : il reste quelques gouttelettes de mercure dans le filtre. Il faut opérer à froid et éviter la lumière avec soin.

2° Oxyde mercurique. — Le bioxyde, HgO, d'un jaune orangé, soluble dans les acides, est un tour de force en électrolyse, ce qui n'est pas pour nous effrayer. Le mélange des deux oxydes, obtenu au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse sur une anode de mercure, transporté sur fond de platine formant anode, ne jaunit pas sensiblement par l'action seule de l'oxygène : il faut celle du chlore, et alors je l'obtiens par trois actions secondaires travaillant ensemble : 1° le chlore ne donne avec le mercure qu'un chlorure mercureux ; 2° celui qui se dégage sur le platine le transforme en chlorure mercurique [1] ; 3° la potasse précipite l'oxyde mercurique dans ce dernier. Principes : si j'opère au moyen du chlorure de potassium neutre, la potasse produite dans le bain est insuffisante, et il se fait un oxychlorure brun ; si je rends trop alcalin, l'oxygène de la potasse se dégage avant le chlore du chlorure, et je n'ai pas l'action du chlore. Solution : il faut que la potasse soit en léger excès, et, par fort courant (1.4 pour une petite capsule de platine), obliger le chlore à se dégager quand même (voir la note du **47**). Là, je réussis admirablement, le bain chauffe un peu et le chlorure mercurique devient plus soluble.

Le fond de platine, qui s'était amalgamé, s'est nettoyé ; j'ai un produit bien jaune, et que je dissous dans l'acide azotique au $\frac{1}{10}$: il reste quelques globules.

Dans la partie filtrée, l'azotate d'argent n'y précipite rien : *pas d'oxychlorure*, et l'acide chlorhydrique non plus : *pas de protoxyde*.

673. Extraction électrolytique de l'oxyde mercurique et de ses sels du minerai lui-même. — Quand on est aux tours de force, un de plus ne compte pas. Je place un peu de sulfure de mercure naturel, broyé en petites parcelles, sur le fond de platine, et j'emploie le même liquide d'attaque. Il se forme également de l'oxyde mercurique ; le minerai étant insoluble dans les acides, on verse le tout sur un filtre, on le lave (aucun

1. C'est une action secondaire du mercure sur le chlorure mercurique, qui l'oblige à ne fournir que du chlorure mercureux, et c'en est une seconde, en faisant simultanément dégager du chlore sur la partie du fond de platine non recouverte, de le transformer intégralement en chlorure mercurique. Il y en a donc trois en réalité, mais les deux premières travaillent en sens inverse.

réactif ne dévoile la présence du mercure dans les eaux de lavage; il suffit alors d'y verser l'acide correspondant au sel que l'on veut produire. J'ai dissous dans l'acide azotique au $\frac{1}{10}$, et l'acide phosphoreux à l'ébullition m'a indiqué une quantité énorme de mercure entré ainsi en dissolution.

Dans les chapitres relatifs aux métalloïdes, nous avons donné le moyen de faire tous les acides. Nous avons donc réalisé ce triomphe d'extraire du minerai lui-même l'oxyde mercurique et les sels qu'il peut fournir entièrement par électrolyse.

674. Caractères et dosage des oxydes de mercure dans les sels. — Les sels de protoxyde sont précipités par l'acide chlorhydrique en sous-chlorure insoluble; ceux de bioxyde ne le sont pas; l'iodure de potassium précipite en vert les premiers; en rouge vif, soluble dans un excès de réactif, les seconds; mais, mis en excès dans les premiers, il transforme le sous-iodure vert en iodure rouge, puis le dissout; le carbonate de potasse précipite les premiers en jaune sale, les seconds en rouge faible; le sulfure d'ammonium précipite les premiers en noir, les autres en blanc sale, puis en jaune rougeâtre, et enfin en noir si l'hydrogène sulfuré est en excès. Le cuivre et le zinc, en frottant avec un papier-filtre les petits globules qu'il réduit, s'amalgament dans leurs sels.

Le dosage, en chimie ordinaire, peut se faire au moyen du chlorure stanneux, additionné d'acide chlorhydrique, qui le réduit à l'ébullition et isole le mercure, mais l'acide azotique empêche la réaction. Une méthode meilleure est de réduire le sel à l'état de chlorure mercureux par l'acide phosphoreux, ou mieux par l'acide qui coule du phosphore exposé à l'air humide. On doit ajouter de l'acide chlorhydrique, et l'acide azotique en faible quantité et étendu ne gêne pas. En évitant de chauffer au-dessus de 60°, la réduction se fait en chlorure mercureux; au-dessus, en mercure; la première est plus sûre.

On sépare le mercure du cuivre, du bismuth, du cadmium, de l'antimoine par l'acide phosphoreux, en précipitant le chlorure mercureux; du plomb par l'acide chlorhydrique ou sulfurique et l'alcool qui précipite le plomb; de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic par le sulfure d'ammonium en excès, qui les redissout.

Par voie ignée, on peut aussi doser le mercure, en le chauffant dans un tube à analyses organiques avec de la chaux. Tous les composés du mercure sont détruits, et le mercure distille. On balaye ses vapeurs, à la fin de l'opération, par un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène.

675. Actions secondaires de ces oxydes et de leurs sels. — Nous venons de voir une des plus remarquables (**672**, 2°, et **673**) : l'action du chlore et de la potasse pour les précipiter à l'état d'oxyde mercurique, procédé déjà employé sans électrolyse dans les analyses.

L'ammoniaque forme, avec l'oxyde mercurique et ses sels, des composés ammonio-mercuriques, qui fournissent en chimie un chapitre intéressant ; mais, comme ils sont généralement insolubles, ils n'intéressent pas l'électrolyse. J'ai évité plutôt les complications énormes que cet alcali apporte dans les précipités.

Mais ce qu'on ne peut passer sous silence, c'est l'action qu'exercent l'eau, la lumière et la chaleur sur les oxydes et les sels de mercure.

L'oxyde mercureux se décompose en oxyde mercurique et mercure, sous l'influence de la lumière ou d'une température de 100°. L'oxyde mercurique se décompose en oxygène et mercure vers 400°.

Tous les sels sont volatils ou décomposables par une chaleur généralement assez modérée. Le chlorure mercureux est décomposé par la lumière et par certains sels, comme les chlorures alcalins en mercure et chlorure mercurique. Le sulfure mercureux est très instable ; la moindre chaleur l'altère. L'azotate mercureux se dédouble dans l'eau en azotate acide dissous et azotate basique qui se précipite. Le sulfate mercureux exige 500 parties d'eau pour se dissoudre, et le sulfate mercurique se dédouble dans l'eau en sulfate acide et sulfate basique.

Enfin, la présence du mercure fait passer les sels de mercure, comme l'azotate ou le chlorure mercurique, à l'état de sel mercureux, en dissolvant du mercure, et la moindre cause oxydante, comme un excès d'acide azotique dans l'attaque à froid du mercure par cet acide, ou la présence du chlore en contact avec le chlorure mercureux, les change en sels mercuriques.

L'iodure mercureux, en contact avec un excès d'iodure de potassium, se décompose en mercure et iodure mercurique qui forme un sel double avec l'iodure alcalin.

676. Emplois des sels de mercure. — Le chlorure mercureux sert de purgatif (*calomel*) ; c'est un médicament dangereux qui ne doit être pris qu'avec les précautions voulues.

Le chlorure mercurique (*sublimé corrosif*) est employé pour la conservation des pièces anatomiques et pour la préparation de solutions antiseptiques. Il sert, ainsi que l'iodure mercurique, pour le traitement des maladies syphilitiques. Leur caractère toxique n'en permet l'emploi qu'avec une extrême prudence.

Le cyanure est utilisé pour la préparation du cyanogène et de l'acide cyanhydrique.

Le sulfure forme le *vermillon*.

L'azotate mercurique est utilisé pour amalgamer la surface des cuivres destinés à la dorure ou à l'argenture galvaniques.

On emploie le sulfate mercureux dans certaines piles, comme dépolarisant.

677. Formation et électrolyse des sels; amalgamation des zincs par le courant. — On a vu (**672** et **673**) comment on pouvait fabriquer les oxydes de mercure; les sels solubles se font en les dissolvant dans l'acide correspondant, les autres par double décomposition avec les premiers. Au **667**, nous avons même pu produire directement l'azotate mercureux, si facile à transformer en azotate mercurique, les carbonates, le chromate et le sulfure.

La décomposition ou la volatilisation des sels de mercure à chaud leur enlève tout intérêt, et à froid nous avons à peu près épuisé le sujet.

Le temps considérable qu'il faut employer à l'amalgamation des zincs des piles avec une eau légèrement acidulée, où on les fait tremper pour dissoudre les sous-sels de zinc, ou de chrome pour celles qui sont montées au bichromate, et le gratte-bosse pour étendre le mercure, m'ont amené à étudier l'amalgamation par l'azotate mercureux ou mercurique, ou le cyanure double de mercure et de potassium, pour le rendre conducteur, soumis au courant. L'opération réussit avec les trois, à condition que les zincs soient bien décapés; encore faut-il les frotter avec un papier-filtre pour que le mercure, qui se dépose en petites gouttelettes, s'étende. Mais le décapage est précisément la partie difficile de l'opération. Le temps passé pour faire les sels, attendre que le dépôt soit suffisant, et la dépense d'électricité seraient en pure perte. A noter aussi que par précipitation du mercure contenu dans les sels, soit au moyen du courant, soit au moyen du zinc seul, on ne l'a jamais qu'en petites gouttelettes, qui n'adhèrent au zinc que par la friction. C'est donc, dans les deux cas, une modification inutile.

Roseleur signale un *sel à amalgamer* les zincs. C'est un sel à trois acides : sulfurique, azotique et chlorhydrique, obtenu en faisant bouillir les trois sels, en laissant refroidir et en ne conservant que la partie claire pour les opérations. Je l'ai essayé à chaud : un vieux zinc, chargé de dépôts, y fut complètement amalgamé en trois immersions, mais il fut fortement attaqué, et précipita une masse de gouttelettes de mercure. A froid, il fallut plus de temps, mais le résultat fut le même. Il conseille de le mettre dans les vases des éléments Bunsen, et reconnaît qu'ils font des dépôts insolubles sur les charbons et qu'ils arrêtent le courant.

Il y a longtemps que j'ai renoncé à ce genre de piles (*Voir la réalisation de la pile parfaite*, **13** *à* **16** *inclus*), et le mieux est de monter cette dernière

avec le zinc pur et l'acide sulfurique pur, si facilement obtenus par les moyens électrolytiques, comme nous l'avons exposé à l'ELECTROMÉTALLURGIE DU ZINC (505).

678. Piles au sulfate mercureux. — La conception de ces piles provient de cette idée que l'amalgamation des zincs est la clef d'une bonne marche des piles. On choisit donc comme dépolarisant un sel qui produit du mercure par le courant et régénère l'amalgame, en supprimant le vase poreux. De cet ordre d'idées est la pile Marié-Davy, en ébonite, contenant du sulfate mercureux, rendu acide, qui sert à actionner les petites bobines à induction, avec une force très restreinte ; la pile-étalon Latimer Clark, tellement faible qu'il ne faut lui demander que de fournir une différence de potentiel, qui est de 1v,438, et pas de courant, et plus récemment l'étalon au cadmium, formé d'amalgame de cadmium, de cristaux et d'une solution de sulfate de cadmium, de sulfate mercureux et de mercure, doué d'un potentiel de 1v,019 à 0° et ne subissant que des variations excessivement faibles par les changements de température.

Le sulfate mercureux est peu soluble ; la première, la seule où le sulfate est acide, ne donne qu'un très faible courant, et les deux autres seulement un potentiel, quelque chose comme le *la* normal en musique.

679. État naturel du mercure. — A part quelques gouttelettes de mercure trouvées, à l'état natif, dans les schistes bitumineux, presque tout le mercure naturel est à l'état de *cinabre* ou sulfure de mercure. On le rencontre à Almaden et à Almadenejas, en Espagne, où il était exploité déjà dans l'antiquité, à Idria, en Autriche, où il fut découvert au xve siècle, et dans un si grand nombre de localités, en Bavière, en Westphalie, en Bohême, en Serbie, Hongrie et Transylvanie, Vénétie, dans la Russie méridionale, la Chine et le Japon, au Mexique, au Pérou, en Californie, etc., que je renonce à les décrire. On les trouvera dans les livres spéciaux.

OR :

$$\frac{Au^2}{6} = 65,4.$$

1 ampère-heure = 2^gr,44465.

680. Qualités exceptionnelles de l'or. Son équivalent. — L'or, le plus beau et le plus précieux des métaux ! Le plus cher, jusqu'au jour où les chimistes parvinrent à en extraire de nouveaux, dont la rareté et la difficulté d'extraction faisaient tout le prix ! L'or, réservé au service des

Temples à l'origine, que pendant longtemps les prêtres seuls eurent le droit de frapper, et dont l'ordre ne pouvait être donné à Rome que par le Sénat romain et les empereurs à la suite, ailleurs par les rois indépendants, ordre dont ont pu seuls s'affranchir les généraux vainqueurs, salués du titre d'*Imperatores* au moment de leurs victoires, et comme plus commode à transporter en temps de guerre que les *asses* et les *denarii*, pour le paiement des troupes! L'or, dont la frappe fut considérée depuis comme un droit régalien ou d'impériatat, exigé comme tribut des peuples vaincus, pour qui l'on fit tant de conquêtes, et qui servit d'appât à tant de crimes, dont certains de nos jours ont fait une divinité, à laquelle ils immolent de temps en temps, dans l'arcane du Temple, leur conscience et leur honneur, au point qu'on pourrait s'écrier, comme le poète de l'*Enéide* :

> « A quoi n'astreins-tu pas de pauvres cœurs mortels,
> Maudite soif de l'or! »

L'or est aussi la source du bien-être matériel, des grandes constructions industrielles et des travaux d'art. Malgré sa rareté, il est partout, depuis le dôme des Invalides jusqu'à la simple étiquette du marchand. Réduit en feuilles, qui peuvent atteindre jusqu'à $\frac{1}{25.000}$ de millimètre, il sert à donner du relief à nos reliures, à nos cadres, à nos papiers et à nos tentures.

Ce qui en fait le prix, c'est son inaltérabilité, son inoxydabilité, qui lui permettent de conserver son éclat, et qui sont plutôt des propriétés négatives en chimie, car elles indiquent un manque d'affinité, une difficulté particulière de le faire entrer en combinaison; et pourtant nous produirons par l'électricité tous ses composés, et nous montrerons encore que, pour la dorure des métaux, l'électrolyse des sels d'or en a permis toutes les merveilles, en a pu réaliser tous les tons, et que l'électrolyse en plus a pu produire jusqu'aux nuances si variées et si jolies de l'Art nouveau.

Équivalent de l'or. — L'*Annuaire des Longitudes*, en 1896, suivait les équivalents chimiques, donnait, comme équivalent de l'or, 98,3 et formulait le chlorure d'or : Au^2Cl^3, ce qui faisait en monovalent $\frac{2}{3}$ ou 65,53; celui de 1902 et 1906 : 197,2; l'or avait été doublé comme la plupart des métaux, et la formule du chlorure d'or devenait : Au^2Cl^6, dont les $\frac{2}{6}$ = 65,73; *Troost* en 1897 indiquait 196,61 ; il avait simplement doublé le chiffre de 1906, cité plus haut, ce qui nous obligerait aussi en électrochimie à en prendre les $\frac{2}{6}$ au lieu des $\frac{2}{3}$. Enfin, MM. *Riban* et *Cornu*

adoptent 196,2, et, comme équivalent électrochimique : 65,4, comme nous l'avons mis en tête de ce chapitre.

681. Force contre-électromotrice de polarisation des sels d'or. — La thermochimie donne 54^{c},6 pour Au^2Cl^6, soient les $\frac{2}{6}$ par monovalent = 18^{c},2, qui, divisées par 23,04, font 0^{v},79. Effectivement le courant d'une pile Lalande passe; il est excessivement réduit, et ce procédé, qui a fait tomber le courant au point que je n'ai pu l'évaluer, ne pourrait servir pour le séparer des autres métaux. Nous verrons bientôt, au CH. DES ANALYSES, comment il faut s'y prendre pour cette séparation.

682. Résistance des sels d'or. — Je dissous du chlorure d'or, dans la proportion d'un équivalent électrochimique :

$$65^{gr},4 + 35^{gr},5 = 100^{gr},9 \text{ par litre,}$$

soit 6^{gr},054 pour 60 centimètres cubes, dans l'eau distillée, puis je verse dans l'appareil qui sert à mesurer les ohms-centimètre. La résistance trouvée est à 15° C. de 23,02 ohms-centimètre.

Je recommence avec le bain d'or à froid, tel qu'il est indiqué *dans Roseleur* (2e *formule*), et qu'il est rappelé plus loin (697), contenant par litre 6^{gr},67 de cyanure de potassium pur, et 3^{gr},33 d'or pur transformé en chlorure = 5^{gr},14 de ce sel. J'opère avec 87 volts, dont j'ai décompté en premier 0^{v},79 pour la force contre-électromotrice de polarisation du chlorure. Ici, elle est augmentée de ce que, dans le cyanure d'or et de potassium, elle est plus élevée, et diminuée de ce que l'anode en platine est attaquée par le cyanogène. Je mesure donc cette force directement : j'obtiens 2^{v},25 environ. Je transporte dans le même appareil, et je trouve 63,91 ohms-centimètre à 15° C. L'avantage d'opérer sous un grand nombre de volts, qui diminue les erreurs du quotient, est tel que, si je n'avais rien décompté du tout, j'aurais eu 64,95 ohms-centimètre, c'est-à-dire le résultat, à $\frac{1}{60}$ près, et, si j'ai pu me tromper tout au plus d'un cinquième, je l'ai à $\frac{1}{300}$ près, ce qui est largement suffisant dans la pratique.

683. Son rang de dépôt dans la séparation des métaux. — L'or se dépose avant le mercure, comme je l'ai prouvé au 664; l'or et l'argent avant le platine (641).

Nous n'avons donc plus à nous occuper que de la séparation de l'or et de l'argent par le courant, afin de leur assigner le rang qui leur convient.

Objection. — *L'or et l'argent se déposent ensemble.* — Ceci ressort de toutes les données. *Roseleur* indique, comme moyen d'obtenir la dorure verte, de mêler les bains d'or et d'argent au cyanure. Essayons toutefois; il y a peu de sels d'or; il est encore plus difficile d'en trouver qui soient solubles en même temps pour l'or et pour l'argent, car le chlorure d'argent est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'ammoniaque, et l'ammoniaque précipite le chlorure d'or, en donnant lieu à l'or fulminant.

2. *Dans le cyanure de potassium.* — Je dissous de l'azotate d'argent et du chlorure d'or dans le cyanure en excès, et je fais passer un courant de $0^a,04$ par décimètre carré. Il y a du jaune et un produit verdâtre sur la cathode; *c'est l'or qui les forme*, et l'eau régale à froid redissout le tout sur le platine, en formant un précipité de *chlorure d'argent*.

3. *Dans le sulfite de potasse.* — Je mêle du chlorure d'or et de l'azotate d'argent. Il se précipite du chlorure d'argent et de l'acide aurique; je lave pour enlever l'acide azotique, puis je dissous les précipités dans le sulfite de potasse, et j'électrolyse au moyen d'un courant de $0^a,02$ du décimètre carré. Il se forme un dépôt jaune sur la cathode : *or*. L'acide chlorhydrochlorique l'enlève en formant un précipité blanc, que l'ammoniaque redissout : *chlorure d'argent*.

4. *Dans l'hyposulfite de soude.* — J'opère de même; je reprends les précipités par l'hyposulfite de soude, et je fais passer un courant de $0^a,02$ par décimètre carré. Le dépôt est blanc jaunâtre sur la cathode. L'acide chlorhydrochlorique le dissout, en laissant un précipité blanc, que l'ammoniaque enlève : *argent*.

L'hyposulfite, comme on le sait, dépose son supplément de soufre à l'anode, en même temps que son acide sulfureux s'oxyde. Le bain ayant pu être maculé par des dépôts de soufre, que l'acide chlorhydrochlorique oxyde, je reprends par le chlorure de baryum : il ne se forme aucun précipité, il n'y avait donc pas de soufre, *et la couleur jaune était bien due à un dépôt d'or*.

Solution du problème posé. — 1° *Le palladium se dépose avant l'or.* — Je reprends l'expérience du 641, 1°, où j'avais mêlé du chlorure d'or et du chlorure de platine, où l'or s'était déposé en premier, et j'y ajoute du chlorure palladeux.

J'obtiens un dépôt gris, que l'acide chlorhydrochlorique dissout en brun rouge, et qu'après neutralisation par du carbonate de soude le cyanure de mercure précipite en blanc : *palladium*. L'ammoniaque, dans une seconde opération, y forme un précipité couleur chair qui se redissout : *donc pas d'or ni de platine*.

2° *L'argent se dépose avant le palladium.* — J'électrolyse, avec un courant de $0^a,12$ du décimètre carré, de l'azotate d'argent et du chlo-

rure palladeux, dissous dans l'ammoniaque. J'ai cette fois un dépôt blanc, que l'acide azotique dissout en restant incolore, et que l'acide chlorhydrique précipite en blanc : *argent et pas de palladium.*

L'ordre des dépôts, grâce à l'interposition du palladium, nous est donc maintenant connu : *argent, palladium, or.* Nous n'avons pu séparer l'or de l'argent, à cause de leurs affinités. Nous sommes parvenus quand même à connaître leur ordre de dépôt. J'ai parlé d'un trompe-l'œil, parce que le chlorure d'argent est à l'état solide, et que la thermochimie, outre l'affinité du chlore pour l'argent, avait ses calories augmentées par le changement d'état physique. En effet, AgCl a comme calories 29 calories, il est monovalent, l'argent étant un des rares métaux qui n'ont pas été doublés dans l'établissement des formules atomiques ; on serait donc tenté de lui attribuer 1v,26, et de le remonter au-dessus de l'or, du mercure et du platine, tandis qu'à l'état d'azotate il ne forme que 8v,7, correspondant à 0v,37, ce qui le place au dernier rang. Et c'est si bien parce que le chlorure d'argent est à l'état solide que le chiffre est trop élevé, que je n'ai pas hésité à opérer en mêlant à l'azotate d'argent un chlorure, sachant qu'il devait le précipiter, mais en dissolvant le tout dans l'ammoniaque.

Quant au liquide qui a servi, précipité par l'acide chlorhydrique, il a donné un précipité de chlorure d'argent, et le liquide filtré était d'un rouge brun ; neutralisé, il précipitait en blanc par le cyanure de mercure. Il contenait bien les deux.

Il est à peine utile d'ajouter qu'ayant mêlé le liquide palladeux à du chlorure mercurique acide, le palladium, même à 0a,16 par décimètre carré, s'est déposé en premier ; l'acide chlorhydrochlorique l'a dissous en rouge intense, et le dépôt ne contenait aucun produit volatil par la chaleur : donc pas de mercure.

L'expérience a été reprise par les azotates d'argent et de palladium. Jusqu'à 0a,08 du décimètre carré, tout l'argent se redissout, et je n'ai aucun dépôt ; à 0a,2, j'ai un dépôt blanc, les conclusions sont les mêmes ; mais, avec l'azotate au lieu du chlorure, il y a du peroxyde d'argent sur l'anode.

684. Électrométallurgie de l'or et les procédés anciens.

« Je suis venu trop tard dans un monde trop vieux ! »

disait Alfred de Musset. Comptez, pour ce métal, qui est presque toujours à l'état natif, en petites paillettes ou en grains dans le sable des rivières aurifères, ou enfermé dans le cristal de roche et les pyrites, dans les filons des montagnes, et dont les procédés d'extraction sont si

simples et furent connus de tout temps, ce qui s'est extrait depuis l'origine de l'humanité. Nous devons même nous féliciter de ce caractère sacré de l'or dans l'antiquité, de ce droit régalien que s'attribuait l'impérialat romain, qui alla jusqu'à en interdire aux peuples son extraction dans les mines. Et, quand de nouvelles contrées furent ouvertes à l'activité humaine, sans remonter jusqu'à la découverte de l'Amérique et de l'Australie, on se souvient de ces richesses fantastiques amassées par les *chercheurs d'or* en Californie sous le second Empire, en même temps que se découvraient des *mines d'or* en Australie, qu'on bâtissait des villes avec les richesses sorties du sol d'une contrée, que le reste du monde avait plutôt accueillie de son mépris, et qu'on en débâtissait le lendemain, parce que la mine principale était sous ces villes.

Aujourd'hui les belles pépites sont recueillies; quelques rivières charrient encore des lamelles d'or dans leurs sables, et la plus grande activité règne au Transvaal, où des machines industrielles puissantes broient le quartz aurifère, le réduisent en poudre, d'où l'on extrait ensuite le précieux métal par des moyens divers.

Voilà le lot légué à notre siècle par les âges antérieurs, là même où l'on a cru trouver des vestiges d'extractions anciennes, qui remonteraient à Salomon et auraient servi à l'embellissement du Temple de Jérusalem ; mais, comme on n'avait pas les moyens d'extraction modernes, ils avaient été abandonnés.

Procédés anciens. Amalgamation. — L'or était extrait des sables d'alluvions par des lavages qui enlevaient les matières terreuses et les sables; retenu par sa densité, il était aggloméré avec du mercure, qu'on enlevait ensuite par la distillation. Mais l'or retenait de l'argent.

Les roches étaient broyées, soumises au grillage, passées au moulin d'amalgamation, ou fondues dans des mattes plombifères, d'où l'on retirait l'or par coupellation.

L'amalgamation ne donnait pas cependant des résultats aussi bons qu'on eût pu le prétendre; il fallait multiplier les points de contact de l'or et du mercure; pour les roches, tout broyer ensemble; lorsque l'or est combiné au tellure, à l'argent, au plomb, etc., il faut des moyens perticuliers pour l'extraire.

Procédé au cyanure. — Quand l'or est très pur et qu'il n'y a qu'à le séparer de sa gangue, on a recommandé la dissolution de cyanure de potassium, qui, grâce à l'oxygène de l'air, peut dissoudre l'or à l'état de cyanure double, d'où le zinc ou l'électrolyse sert ensuite à le retirer. Ce procédé est employé au Transvaal.

J'ai donc fait macérer de l'or en poudre réduit, dans une dissolution de cyanure de potassium pendant trente-six heures, sans que l'or ait paru diminuer. Pourtant un zinc s'y est doré. Cette dissolution doit être

considérée comme très lente. Aussi a-t-on préconisé une masse de substances oxydantes pour en hâter la dissolution. Le cyanogène attaque toutes les anodes : on le reconnaît. Le cyanure de potassium est un produit éminemment dangereux pour la vie des ouvriers ; son meilleur antidote est la respiration du chlore, dont il ne faut pas abuser. Enfin le cyanure ne purifie pas l'or, et l'enlèverait difficilement à certaines combinaisons.

Extraction au moyen du chlore. — Ce procédé marque une nouvelle étape très heureuse. Le chlore précipite l'argent, oxyde le soufre, le tellure, le fer, l'antimoine, le plomb : on en précipite l'or par le sulfate de fer, c'est-à-dire à l'état pur.

Mais, que j'aie dégagé du chlore par l'électrolyse ou que je l'aie amené à l'état de gaz, malgré une légère coloration du liquide où j'avais déposé la poudre d'or réduit, elle n'a pas sensiblement diminué en une heure. Aussi emploie-t-on le chlore sous pression dans des cylindres en fer garnis de plomb, puis on les soumet à un mouvement de rotation prolongé.

Ce procédé m'a paru trop lent ; il vaut mieux le chlore à l'état naissant, et retirer l'or par électrolyse.

Extraction au moyen du brome. — Le brome a précisément ce qui manque au chlore à la température ordinaire : il est liquide, et possède toutes les propriétés du chlore.

J'ai donc versé du brome sur la poudre d'or dans l'eau. Tous deux occupaient le fond du verre et, malgré une affinité un peu moindre dans le brome que dans le chlore pour s'unir à l'or, pour la première fois, je trouvai ma poudre complètement dissoute.

Mais le brome est plus cher que le chlore ; bien que j'aie couvert le bain et pris des précautions contre ses vapeurs, j'ai dû aérer sérieusement le laboratoire à la suite. Il avait bien justifié son nom de βρῶμος, odeur infecte, et, pour le but que je poursuivais, m'a fourni un bain plus délicat pour l'électrolyse.

L'industrie le prend à l'état naissant, tiré du bromure et du bromate de potassium par l'acide sulfurique, et le récupère au moyen du chlore.

685. Ma méthode : par le chlore à l'état naissant. — Voilà des années entières que j'ai préparé l'acide chlorique, que je redissous tous les dépôts de la cathode dans une petite capsule de verre, où je verse quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide chlorique. Toujours ce mélange a nettoyé instantanément la lame de platine, dont je me suis servi comme cathode. L'or s'y dissout en un clin d'œil. Il y a loin de là au cyanure de potassium, au chlore et au brome, que je viens de citer. Pour le brome, je me suis absenté trois

jours, j'ai trouvé la dissolution finie, je ne sais exactement le temps qu'il a mis, mais je garantis qu'au bout d'une heure le travail était imperceptible, et instantané dans ma nouvelle eau régale.

Quand mon acide chlorique était épuisé, j'essayais de remplacer par le chlorate de potasse. Comme il est presque insoluble, il donnait un dégagement tumultueux du chlore et de ses composés oxygénés, parmi lesquels domine le peroxyde de chlore, autour des cristaux, mais ne faisait pas l'œuvre que je lui demandais.

Quand la dissolution était facile comme pour l'or, une dissolution de chlorate de soude saturée (20 0/0) à la température ordinaire se comportait aussi bien. On l'obtient par électrolyse du chlorure de sodium à 100° (64). A cause du chlore à l'état naissant, il faut opérer dans des vases en poterie et fermés. Quand l'attaque est finie, on neutralise par une dissolution étendue de carbonate de potasse. On a composé un excellent bain d'électrolyse.

Observons toutefois qu'en opérant avec l'acide chlorique et en neutralisant avec le carbonate de potasse, nous obtenons avec l'acide chlorhydrique du chlorure de potassium, qui forme avec le chlorure d'or un excellent bain à 0g,08 par décimètre carré, mais qu'en employant le chlorate de soude la présence du chlorure de sodium oblige à descendre à 0g,04.

A ce moment-là seulement, on peut découvrir la cuve, car les odeurs sont tombées. On fait passer un courant avec une cathode en or ou en platine, et tout l'or vient se réunir sur la cathode.

Cas des sulfures, tellurures et autres métalloïdes. — Tous les métalloïdes sont portés au maximum d'oxydation dans ce mélange d'acides. Que l'on opère au moyen du chlore électrolytique ou de cette méthode, le sulfure, le séléniure, le tellurure d'or ne laissent plus voir qu'un liquide jaune orangé, qui est le chlorure d'or, dans lequel il y a des acides sulfurique, sélénique, tellurique, qui sont sans action sur lui. L'arsenic est transformé en acide arsénique irréductible par le courant.

Seul l'antimoine est à craindre. Si donc on ne l'a pas fait passer à l'état d'antimoniate insoluble, soit par le grillage, soit par des précipitants dans ce traitement, il peut, pour les rares minerais où il se trouve, donner lieu à un affinage au feu de l'or produit.

Cas des autres métaux. — L'argent, passé à l'état de chlorure, a disparu comme insoluble dans ce mélange; le platine et l'iridium ne sont pas attaqués, et, le fussent-ils, l'or se dépose avant ces métaux et ceux qui peuvent rester, sauf le mercure; mais, si on ne l'a pas mis, la nature ne le mêle pas à ses minerais. Seul le palladium se déposerait avant, mais il vaut la peine d'être recueilli par un courant préalable, s'il s'y trouvait.

686. Métaux précieux recueillis dans la boue des anodes. — L'or fait partie de ces métaux réduits à l'anode, dans l'affinage des métaux d'une affinité supérieure. Je fonds au chalumeau du cuivre, de l'argent et de l'or, ou, si l'on préfère, je fonds une petite lame d'or dans le lingot dont il est question au chapitre suivant, où j'ai allié 3gr,3 de cuivre et 1gr,25 d'argent, puis je m'en sers comme anode successivement dans l'acide sulfurique étendu, puis dans l'acide azotique étendu et chlorhydrique étendu. Dans les trois, j'ai eu sur la cathode de platine un beau dépôt rouge, que l'acide azotique redissout; l'acide chlorhydrique n'y précipite rien : *donc il n'y a pas d'argent dans le dépôt;* l'acide sulfureux n'y précipite pas de poudre violette à l'ébullition, et le chlorure stanneux n'y forme pas de pourpre de Cassius : *donc pas d'or non plus.* L'or et l'argent sont restés à l'état de poudre sur l'anode.

Cette poudre, dissoute dans mon mélange acide, ne déposerait que de l'or, l'argent y étant insoluble.

687. Caractères de l'or. — L'or est un métal jaune qui fond à 1.045°; c'est le plus ductile et le plus malléable des métaux : il est inaltérable à l'air et par les acides isolés, et n'est attaqué et dissous que par ceux qui produisent du chlore ou du brome, comme le mélange d'acides azotique et chlorhydrique même à froid, le mélange d'acides chlorhydrique et chlorique à froid, qui n'attaquent pas le platine et peuvent servir à le nettoyer. Il se dissout dans le mercure, et forme facilement des alliages avec les métaux, comme le cuivre, l'argent, le plomb, le zinc, etc.

688. Manière dont se comporte l'or dans les différents bains. — J'ai dissous un alliage d'or et de cuivre dans l'eau régale, j'ai filtré pour séparer un peu de chlorure d'argent, qui s'y trouve généralement, puis, au moyen du protochlorure d'antimoine et d'acide chlorhydrique, j'ai précipité l'or à chaud à l'état pur. Le précipité, lavé à l'eau mêlée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure et séché, a été fondu au chalumeau sur le charbon et transformé en lame d'or pur. Un fil de cuivre, posé sur l'une des extrémités, avec un peu de borax, sous l'influence d'un jet de chalumeau, s'est soudé et a servi de conducteur, sans aucune soudure que l'alliage qui se forme entre les deux métaux et qui fond en premier. Elle m'a servi d'anode pour tous les essais qui vont suivre.

Dans l'acide chlorhydrique étendu, elle laisse dégager un peu de chlore et forme du chlorure d'or qui jaunit le liquide. Le dépôt sur la cathode, selon le courant, est une poudre noire ou un mélange d'or et de protochlorure vert. Mêmes réactions dans le chlorure de potassium et de sodium. Dans des essais très soignés pour l'électrométallurgie, le chlorure de potassium rendu alcalin a mal travaillé; rendu acide, avec

un courant de 0ᵃ,08 par décimètre carré, il a donné sur la cathode une dorure magnifique. Le chlorure de sodium, dans les mêmes conditions, n'a donné un bon dépôt qu'en faisant tomber le courant à 0ᵃ,04.

Dans le chlorure d'ammonium, il se fait un composé d'or fulminant (combinaison d'acide aurique et d'ammoniaque), que la présence du chlore et de l'acide chlorhydrique tend à priver partiellement de son ammoniaque.

Dans l'acide bromhydrique étendu, il se forme un bromure gris noirâtre, qui dépose de l'or sur la cathode. Mêmes réflexions que ci-dessus pour le bromure neutre, alcalin ou acide. Le meilleur est le bromure acide de potassium, qui, pour un courant très réduit, 0ᵃ,08, fournit une belle dorure. Sinon il y a du noir et du vert sur la cathode ; le vert est un sous-bromure.

Comme l'hyposulfite de soude contient l'or à l'état de sous-oxyde, par macération, ce sel a dissous les sous-chlorures et les sous-bromures verts indiqués.

Dans l'acide iodhydrique, il n'y a que de l'iode, soluble dans l'alcool, qui se dépose en partie sur l'anode, et en partie se dissémine de là dans le liquide, car il est sans adhérence et, à la cathode, de l'hydrogène seulement. L'iodure de potassium travaille un peu mieux. L'iode est presque sans action sur l'or, mais à la longue en dissout un peu et m'a donné la première fois une dorure magnifique, et la seconde fois un dépôt d'iode sur l'or : l'iodure, étant très instable, s'est décomposé. Mais il n'y a pas de parties vertes, car le sous-iodure d'or est jaune, et les iodures alcalins en excès le transforment en periodure soluble.

Dans le cyanure de potassium, il se dégage un peu de cyanogène à l'anode, le liquide jaunit et forme une belle dorure sur la cathode. C'est le meilleur bain de dorure ; il supporte un courant plus élevé que les précédents, mais le platine, mis à l'anode, serait attaqué, et le charbon s'y désagrège.

Dans le bisulfite de potasse, probablement impur, l'anode en or a noirci avant le passage du courant : sulfure d'or. Après un temps très prolongé, il y a quelques traces de dorure sur la cathode. L'anode, traitée par les sulfures alcalins, se nettoie, et le liquide, surtout porté à l'ébullition, se décompose et dépose de l'or métallique, comme les aurosulfites, mais il doit se trouver aussi un peu de sulfure d'or et de potassium comme impureté. Ce bain est mauvais ; le sulfite neutre n'a pas travaillé, pas plus que l'hyposulfite de soude : tous deux ont simplement produit les réactions ordinaires sur anode insoluble, le premier en absorbant l'oxygène, et le second en déposant en plus son excès de soufre.

Le sulfure de potassium ne produit rien d'abord, mais bientôt, se persulfurant à l'air, il forme une raie rouge sur le haut de l'anode, et

une ligne noire correspondante à la cathode. J'y mêle un peu de sulfure d'or précipité, et j'obtiens une belle dorure, mais il y est peu soluble, à froid comme à chaud. En dissolvant du soufre à 100° dans la dissolution de sulfure de potassium, je le change en polysulfure jaune. L'anode en or se sulfure dans ce bain, mais ce produit ne s'y dissout pas, et je n'obtiens rien sur la cathode.

Dans les acides sulfurique, azotique, fluorhydrique, dans le pyrophosphate de soude à 100°, dans l'hydrate de potasse, il ne se fait aucune réaction. L'oxygène se dégage seulement à l'anode et l'hydrogène à la cathode.

Conclusion. — Le vrai bain de dorure est le cyanure double; mais, comme il est peu conducteur, qu'il y a inconvénient à augmenter trop la dose de cyanure de potassium, et que le chlorure de potassium forme le bain qui a le plus de qualité après lui, il n'y a aucun inconvénient à y mêler du chlorure d'or, qui produit, par double décomposition, du chlorure de potassium dans le bain. Le bisulfite est un mauvais bain, qui se décompose spontanément et ne donne pas de résultat tangible. Le phosphate est peu soluble, peu conducteur, et de plus ne travaille pas. L'action de l'ammoniaque est plutôt mauvaise, et n'est guère à conseiller, je crois.

689. Actions secondaires de l'or. — L'action secondaire la plus remarquable pour ce métal, qui manque d'affinité, est que tous les corps qui ont des facultés réductrices le réduisent à l'état métallique, dans ses composés. Il en est ainsi avec les acides sulfureux, phosphoreux, hypophosphoreux, le sulfate de protoxyde de fer, l'acide oxalique. Plus ou moins, les matières organiques le réduisent. Les chlorures antimonieux, arsénieux, cuivreux, en opèrent aussi la réduction. Le chlorure stanneux y produit un précipité de pourpre de Cassius, et l'ammoniaque, d'or fulminant.

A chaud, l'or est réduit de presque toutes ses combinaisons; les substances oxydables se brûlent et le laissent presque toujours à l'état de pureté, comme dans la coupellation, où il peut retenir de l'argent, du platine, etc.

L'or se dépose sans arsenic. — J'essaye le chlorure d'or et le chlorure arsénieux acide, mais un précipité jaune rougeâtre se forme de lui-même : ce mélange est critiquable. Le dépôt redissous, après neutralisation par l'ammoniaque, ne donne pas les réactions de l'arsenic, ni avec les sels de cuivre ou d'argent, ni avec l'appareil de Marsh, ni avec les sulfures alcalins, tandis que l'acide sulfureux à chaud dépose une poudre violacée : *or pur*. Je recommence en milieu alcalin : le bain neutralisé manque de qualité, mais, avec excès de potasse, il fonctionne bien,

et les résultats sont les mêmes ; puis dans un bain sulfo-alcalin (dissolution des deux sulfures dans un sulfure alcalin), et les conclusions sont identiques. A plus forte raison n'ai-je pas eu d'arsenic, en remplaçant l'acide arsénieux par l'acide arsénique, qui, là comme partout où je l'ai essayé, s'est montré irréductible.

L'OR SE DÉPOSE AVEC L'ANTIMOINE. — J'essaye le chlorure d'or et le chlorure antimonieux, mais ce mélange donne de l'or réduit. L'anode, le vase, tout se recouvre de jaune rougeâtre ; le dépôt sur la cathode est d'un beau bleu. Ce dernier, redissous et neutralisé, traité par le sulfure de potassium, donne un précipité noir : *or*, et un liquide rouge : *antimoine*. La poudre, déposée en dehors du courant, dans une première expérience, *donne surtout la réaction de l'or*, mais elle s'amoncelle pendant la nuit ; le lendemain, je la lave et la redissous dans l'acide chlorhydrique bouillant, et, versée dans une grande quantité d'eau, elle trouble l'eau : *antimoine*.

L'OR SE DÉPOSE EXEMPT DE SILICIUM. — Le chlorure d'or, mêlé de mon chlorure d'aluminium et de silicium, si riche en ce dernier, électrolysé à raison de 0ᵃ.12 par décimètre carré, a donné un dépôt que j'ai dissous dans l'acide chlorhydrochlorique. L'ammoniaque, puis l'acide acétique, versé goutte à goutte jusqu'à la neutralisation, ne m'ont donné qu'un peu d'amas jaunâtre d'or fulminant, et pas de flocons de silice : *or seul*. Le chlorure d'or, rendu alcalin par excès de potasse, pour éviter le précipité, et mêlé de silicate de soude, a formé un dépôt qui, redissous de même et neutralisé par le carbonate de soude, puis l'acide acétique versé goutte à goutte, n'a formé aucun précipité de silice dans le liquide clair. *Donc or seul*.

Les persulfures alcalins et les sulfures alcalins, en se persulfurant à l'air, produisent un sulfure au contact de l'or. Nous en avons eu un exemple au paragraphe précédent, ainsi qu'avec le bisulfite, dû sans doute, dans ce dernier, à une impureté.

690. Dosage à l'état métallique. — L'or est toujours dosé à l'état métallique. On peut opérer au moyen de substances réductrices versées dans ses sels, comme le sulfate ferreux, l'acide oxalique, le nitrate de protoxyde de mercure. Ce dernier précipite l'or à l'état de sous-oxyde : il faut chauffer pour le réduire, et pour chasser quelques gouttelettes de mercure, qui peuvent s'y trouver. S'il ne s'agit que de le reconnaître, le moyen le plus rapide est de chauffer à l'ébullition avec de l'acide sulfureux : il se dépose à l'état de poudre violette.

Si l'or est allié à des métaux non précipitables en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, on peut, après dissolution dans l'eau régale, les séparer par ce moyen ; mais, quand il est allié en forte proportion au

cuivre ou à l'argent, on recourt à l'acide sulfurique chaud et concentré pour dissoudre ces métaux, ou mieux on le coupelle avec addition d'argent, qui en rend l'alliage ultérieurement attaquable par l'acide azotique; l'argent peut toujours être récupéré par les chlorures, et le *cornet*, qui forme la partie métallique non attaquée par l'acide azotique, donne le poids de l'or. S'il y avait du platine, il deviendrait soluble dans l'acide azotique, par suite de la présence de l'argent, mais il pourrait en rester dans l'or, et l'opération devrait être reprise à nouveau pour un bon résultat.

Les orfèvres estiment le titre d'un bijou au moyen de la pierre de touche, sur laquelle il laisse, en le frottant, une trace, qui, traitée par quelques gouttes d'eau régale, prend une teinte verte plus ou moins prononcée, selon la quantité de cuivre qui s'y trouve contenue.

Par voie d'électrolyse, l'or, dissous dans l'eau régale, ne peut plus contenir d'argent; l'or commercial, comme l'or naturel, ne contiennent pas de mercure. On peut neutraliser partiellement la dissolution avec du carbonate de potasse, s'il n'y a pas de platine; ou de soude, si par hasard il y en a, mais alors on doit opérer avec un courant moindre. Tant qu'il reste de l'or en solution, il se dépose seul pour un courant ménagé.

691. Emplois de l'or. — L'usage de l'or comme monnaie remonte à une très haute antiquité, et paraît venir, comme beaucoup de choses, d'Orient, où elle avait un caractère sacré. La République romaine l'adopta vers l'an 280 avant l'ère chrétienne; elle profita même de ce que la relation de l'argent et de l'or aux Indes et en Chine était de 1 à 5 ou 6 pour y échanger les tributs qu'elle se faisait payer en argent des peuples conquis, et maintenir de 1 à 7 ou 8 la valeur des pièces romaines. Jules César, parvenu à l'Empire, fit frapper des *aurei* et des *denarii*, où il éleva le rapport de valeur de 1 à 12, puis s'empara de l'Égypte qui servait de canal pour cet échange, et assura un système monétaire qui rapportait 100 0/0 à la frappe romaine, et dura douze siècles. Tel était le prestige de ce privilège de l'impérialat romain, punissant comme sacrilège et comme une révolte tout essai de frappe de ce métal, que les rois barbares, qui avaient triomphé de l'Empire romain, tant qu'il y eut des empereurs à Constantinople, et jusqu'à ce que l'Europe fût affranchie de leur domination intégralement, ne firent jamais frapper d'or. Les premières pièces frappées par eux, dans les collections qui en existent en Europe, et d'après toutes les études de numismatique, datent du commencement du XIIIe siècle. (*Les systèmes monétaires; histoire monétaire des principaux États du monde, par Alexandre Del Mar, ex-chef du bureau des statistiques des États-Unis.*)

En 1803, quand la France régla, à la suite du système métrique, son

régime monétaire, qui s'imposa au reste du monde, la relation de valeur adoptée fut de 1 à 15 $\frac{1}{2}$.

Depuis 1873, et surtout 1878, ce rapport, qui avait duré soixante-dix ans, fut altéré. Tous les grands peuples civilisés suivirent les règles de l'étalon d'or anglais, et, par leurs demandes d'or et la répudiation du métal-argent, contribuèrent, plus encore que par le travail des mines, à lui assurer une surélévation de prix, qui le place aujourd'hui à trente et une fois le prix de l'argent, avec des fluctuations de change de quelques deniers de l'once anglaise d'argent, estimée en or, tantôt en plus, tantôt en moins.

On comprend alors avec quelle ardeur les Sociétés minières se jetèrent sur le Transvaal, pour exploiter des mines, dont beaucoup n'auraient pas rapporté, quand le rapport était de 1 à 5 ou 6, même si les Indiens avaient eu autrefois les moyens industriels modernes, dont la vapeur, la métallurgie et la chimie nous ont dotés.

L'or a donc un cours légal et forcé, qui lui assure une valeur de 3.437 francs le kilogramme, tel que l'achète l'Hôtel de la Monnaie, c'est-à-dire 3.100 francs pour l'or à 9 dixièmes d'or pur et 1 dixième d'alliage, contre l'argent au cours légal de 200 francs le kilogramme au même titre : mais l'argent ne suit plus le cours légal que dans les pièces de 5 francs, dont la frappe est suspendue depuis 1876, et était coté, le 11 juillet dernier, 113fr,75 pour l'argent pur. Les quelques francs de différence que donne le calcul, au lieu de 3.444fr,44 pour l'or pur, proviennent des droits de fonte et de frappe du métal.

L'or est allié au cuivre dans la monnaie française, dans la proportion de 900 millièmes. Le cuivre lui donne un peu de raideur pour le préserver de l'usure. *La loi accorde une tolérance de 1 millième en plus ou en moins.*

Pour la bijouterie, le titre le plus employé est à 750 millièmes. Il y en a deux autres à 840 et 920 millièmes beaucoup moins employés.

Le titre des souverains anglais est à 916,66 millièmes.

Le cuivre rehausse la couleur de l'or, le rend plus fusible et moins malléable. Le cuivre et l'argent ajoutés à l'or forment les soudures d'or. L'étain, à moins d'être saturé d'or, rouge l'or et ne doit jamais être employé.

L'*or pâle* est un alliage d'or et d'argent ; 70 parties d'or et 30 d'argent forment l'*or vert*. L'argent doré donne le *vermeil*, et le cuivre doré le *doublé*.

L'or a reçu, grâce à la beauté et à l'éclat de ce métal, comme nous le disions au début de ce chapitre (680), un grand nombre d'applications, d'autant plus que ses qualités le prêtent à tous les emplois.

On peut le cuire à la surface des verres et des porcelaines. Le précipité que forme son chlorure avec les sels d'étain, qui se réduit et donne de l'or en poudre par la cuisson, permet de colorer en rose la porcelaine et les cristaux.

On peut aussi, comme l'explique *Roseleur*, délayer, dans un mortier, du chlorure de platine avec de l'essence de lavande rectifiée, s'en servir pour peindre les porcelaines et les verreries, réduire le platine par la cuisson, et l'employer comme surface conductrice, pour déposer ensuite de l'or dans les bains galvaniques.

La quantité d'objets dorés de nos jours, comme les suspensions, les statuettes, les candélabres, les lustres et les pendules, par voie galvanique, nous amènera à en faire une étude à la fin du CH. DE L'OR.

Toutefois les dorures les plus belles et les plus solides se font toujours par le mercure. Il est vrai qu'en déposant l'or par voie galvanique, en amalgamant et faisant recuire, on les imite de bien près.

692. Production de l'acide aurique. — Si l'on attaque une lame d'or par le chlorure de magnésium, il se forme du chlorure d'or et de la magnésie, qui, en excès, après avoir saturé l'acide chlorhydrique contenu implicitement dans le chlorure d'or, précipite de l'aurate de magnésie. Pour l'avoir en excès, j'ajoute un peu de potasse, mais la magnésie elle-même peut être préparée par le courant (352). Cette base est peu soluble, et je chauffe à 100° pour lui donner un peu plus d'activité et provoquer les réactions par une agitation continue. Le liquide refroidi est parfaitement incolore, et je constate un précipité jaune verdâtre d'aurate de magnésie. Filtré sur de l'amiante et lavé, pour le débarrasser de l'eau mère, puis traité de l'acide azotique au $\frac{1}{10}$, il donne de l'azotate de magnésie et de l'acide aurique. La potasse peut en faire de l'aurate de potasse, et les acides chlorhydrique et bromhydrique des chlorures et des bromures parfaitement neutres.

J'avais d'abord songé à attaquer l'or par du chlorure d'ammonium, qui donne du chlorure d'or et de l'ammoniaque. Il me manquait l'excès de base, qui doit reprendre l'acide chlorhydrique d'une part et saturer l'acide aurique de l'autre, et puis l'aurate d'ammoniaque, qui forme l'or fulminant, est un composé mal défini, sujet à des transformations spontanées, qui lui font adopter diverses formules, selon la variété des opérations qui l'ont produit. Mais je pensais que le chlore, qui se dégage toujours un peu, et l'acide chlorhydrique, qui est virtuellement contenu dans le chlorure d'or, agiraient même de concert pour lui enlever son ammoniaque. Il n'en fut rien, car, en ayant desséché sur du papier-filtre, et l'ayant ensuite présenté à une flamme, je constatai qu'il était détonant.

Ayant fabriqué l'acide aurique, je le combinai à la potasse et le soumis à l'électrolyse. De même que les chlorures et bromures d'or, pour un courant trop fort, m'ont donné de la poudre d'or et une dorure en partie verdie par des sous-chlorures et des sous-bromures, j'ai eu, même en faisant tomber le courant, du vert de plus en plus; mais, à l'inverse de ces sous-sels que j'ai pu dissoudre dans l'hyposulfite de soude, si c'est un sous-oxyde, je n'ai pu le dissoudre dans la potasse, pas même à 100°. D'ailleurs, la couleur du sous-oxyde serait brune ou violette. Ces composés de réduction des sels d'or ou de l'acide aurique n'ont pas assez d'importance pour que j'en cherche une préparation. Je constate seulement que l'aurate de potasse forme un bain sans qualité.

693. Production et électrolyse des sels d'or. — Le nombre de ces sels est très limité et ne se compose guère que des sels binaires. Nous les avons à peu près tous passés en revue, au cours de ce chapitre, pour leur production ou leur électrolyse. Mais si, au lieu des eaux régales, on préfère les produire par voie électrolytique, nous avons l'acide aurique, et pouvons le dissoudre dans les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, en ajoutant pour le dernier de l'iodure de potassium, qui empêche la décomposition de l'iodure formé.

La dissolution de l'acide aurique dans la potasse et la soude nous donne les aurates de potasse et de soude. On a les autres par double décomposition.

La production de tous les acides, qui peut être faite par électrolyse, et de l'acide aurique par la même voie, fait qu'un laboratoire électrolytique peut tout se procurer.

Je ne vois guère que l'hyposulfite d'or et de soude qu'il faille faire absolument par double décomposition, car si une préparation nouvelle ne satisfaisait pas les photographes, il y aurait là un sérieux inconvénient, et une chimie n'est pas une gageure.

Quant à l'électrolyse de ces sels, elle a été suffisamment examinée, surtout au 688, pour n'avoir pas à y revenir.

694. État naturel de l'or. — L'or se rencontre presque toujours à l'état natif, quelquefois pur; généralement il contient de l'argent et même du fer; celui de Californie renferme de plus de l'iridium, qui le déprécie, et qu'il serait bien utile de traiter, à cause des qualités exceptionnelles de ce métal[1]. Dans un certain nombre de mines, il est associé au tellure.

1. Rien ne serait plus facile que de raffiner l'or de cette provenance, au moyen d'un bain d'électrolyse, composé d'un bain de chlorure de potassium acidulé, dans lequel on le placerait en anode, avec un courant de 0ᵃ,08 par décimètre carré de dépôt. On en retirerait aisément de l'or pur, et un métal de très haute valeur : l'iridium.

Tantôt on le trouve désagrégé dans le sable des rivières, qu'on lave et qu'on reprend par les moulins d'amalgamation, comme en Australie, en Sibérie, en Californie; tantôt enfermé dans le cristal de roche, comme au Transvaal; dans les pyrites, le sulfure de cuivre, la galène, la blende, le mispickel, le cobalt gris, la malachite, l'argent sulfuré, l'argent rouge, le sulfure d'antimoine, comme en Hongrie, dans l'Amérique du Nord, etc.

M. *de Foville*, membre de l'Institut, ancien directeur de l'Administration des Monnaies, vient de faire paraître un livre, *la Monnaie*, où il rend compte des mines exploitées dans l'antiquité, de l'état de stagnation et de gaspillage où vécut à ce sujet le Moyen Age, jusqu'à la découverte de l'Amérique par Christophe Colomb, époque où il restait tout au plus un milliard d'or et d'argent en Europe; puis, il montre l'élan que produisit la découverte simultanée des mines d'argent du Pérou, du procédé d'amalgamation et du voisinage trouvé tout à coup d'une mine de mercure. De 1493 à la moitié du XIXe siècle, 16 milliards d'or et 33 d'argent furent extraits. De 1850 à 1875, à la suite de la découverte des mines d'or de Californie et d'Australie, l'or prend le dessus sur l'argent : on extrait 16 milliards d'or et 7 d'argent. Aujourd'hui, c'est le Transvaal qui nous a déjà fourni 4 milliards d'or. Le total des métaux extraits de 1493 à 1905 est de 66 milliards et demi d'argent et 60 milliards et demi d'or.

L'Economiste européen, où je trouve ces extraits de son livre, et qui en montre tout l'intérêt, termine par des tableaux de la production mondiale de ces dernières années. Rien ne peut faire mieux comprendre l'importance que l'extraction de l'or a prise de nos jours. Les documents proviennent des États-Unis, le pays renseigné par excellence. Le premier tableau a été donné par M. *de Foville*, et est exprimé en kilogrammes; les deux autres l'étaient en dollars : je les ai traduits en kilogrammes pour rendre comparables, à raison de 3.444 francs du kilogramme et de 5 fr. 34 du dollar, soit 644,94 dollars du kilogramme.

	1904 — kilogrammes
États-Unis	121.000
Canada	25.000
Mexique	19.000
Australie	132.000
Afrique	129.000
Empire russe	37.000
Inde anglaise	17.000
Chine et Japon	12.000
Autres provenances	30.000
TOTAL	522.000

	1905 — kilogrammes	1906 — kilogrammes
États-Unis	137.000	156 000
Canada	22.000	18.000
Mexique	23.000	24.000
Australie	133.000	128.000
Transvaal	158.000	184.000
Russie	34.000	33.000
Inde anglaise	18.000	16.000
Rhodésia	11.000	16.000
Autres provenances	53.000	52.000
TOTAL	589.000	627.000

Y a-t-il de l'or dans l'eau de mer? J'avoue que j'ai toujours été un peu sceptique sur cette question, d'autant que l'indication vient d'un habitant de la Nouvelle-Galles du Sud, là où les rivières charrient des paillettes d'or qui vont forcément à la mer, et le fouettement des vagues peut bien en faire remonter à la surface sur les côtes. De là, en comptant ce qu'il y a de mètres cubes dans l'Océan, à déclarer qu'il en contient 100.000.000 de tonnes, il y a un pas qu'il est difficile de ne faire franchir.

L'or n'est pas soluble; le chlorure est décomposé presque instantanément par les matières organiques; je ne vois guère qu'une forme admissible: c'est à l'état de sulfure, et toutes les immondices qui sont déversées dans la mer fourniraient des sulfures alcalins capables de le dissoudre. Malheureusement encore, l'oxygène et l'acide carbonique font bientôt justice de ces composés, de manière que, s'il y a de l'or, c'est à l'état de paillettes dans le lit de l'Océan, où des sondages seraient un peu plus difficiles que dans le lit des rivières, et où elles sont un peu plus disséminées.

DORURE GALVANIQUE

695. Remarque préalable. — Il est entendu ici que, pour tout ce qui concerne la dorure au trempé, au sauté, au pouce, par l'or de coquille, la préparation des pièces, la mise en couleur, le polissage, la dorure mate, les épargnes, la dorure au mercure, je renvoie tout simplement au livre de *Roseleur: Guide pratique du doreur, de l'argenteur et du galvanoplaste*. Il en est de même de la production de l'or rouge (or et cuivre), de l'or vert (or et argent), de l'or rose (les trois, *et tous en bains de cyanure*). Ce que je me réserve, c'est la partie chimique, où j'ai fait de nombreux essais, absolument contrôlés, où je peux apporter des lumières utiles, et c'est tout.

Rien n'est plus facile que la dorure de l'argent, du cuivre et de ses alliages, sauf à éviter trop de cyanure, qui dissout le cuivre avec dégagement d'hydrogène. Le fer et le zinc doivent être cuivrés préalablement; *Roseleur* dit qu'on peut également les étamer par le courant. J'ai essayé et réussi, mais je crois que, pour un alliage entre les métaux, le cuivrage vaut mieux.

696. Bain a froid, a l'ammoniure d'or. — Roseleur le compose ainsi: eau, de préférence distillée, 30 litres; cyanure de potassium, à 70 de pureté, 300 grammes; or vierge transformé en chlorure, 100 grammes; ammoniaque, 500.

Je prends de l'eau distillée; je n'ai pas de cyanure impur; je mets

70 0/0 de cyanure pur et 30 0/0 de carbonate de potasse ; l'or doit être transformé en chlorure. Je prends du chlorure d'or selon l'équivalent, et je précipite par l'ammoniaque, puis je lave sans dessécher, car il est fulminant, et je fais bouillir le tout pendant une demi-heure, pour chasser l'ammoniaque, comme il est recommandé.

Discussion scientifique de cette formule. — Après le départ de l'ammoniaque, il ne doit rester que le cyanure double, s'il ne se forme ni urée, ni formiate d'ammoniaque, mais les essais que j'ai faits précédemment pour chasser l'ammoniaque n'ont pas réussi (692) ; je me méfie un peu de son départ, et les 30 0/0 d'impuretés sont là, dans le cyanure, pour assurer la conductibilité du bain par la présence de carbonate de potasse, sel malheureusement peu conducteur (*Voir le tableau du* 265). Quant au cyanure, il est en quantité suffisante, car tout se redissout.

Essai de ce bain. — Il se dégage sur l'anode en or un peu de cyanogène, et d'hydrogène à la cathode. Il reste sur le cuivre une place où l'or n'a pas pris ; je recommence et trouve un second endroit où l'or ne s'est pas déposé. Je me suis servi de produits purs, et pourtant il s'est fait un dépôt vert d'un sous-oxyde quelconque. Ce bain n'est donc pas de première qualité.

697. Bain à froid de chlorure d'or et cyanure de potassium. — La seconde formule est ainsi conçue :

Eau distillée	30 litres
Cyanure de potassium pur	200 grammes
Or (*transformé en chlorure*	100 gr. de métal

soit environ 154 grammes de chlorure pur. Je le compose ainsi : le bain se décolore complètement et se fait avec la plus grande facilité. A la simplicité il unit la qualité, car le chlore est resté sous forme de chlorure de potassium, qui est un sel très conducteur (265), et c'est le bain qui m'a donné le meilleur dépôt après le cyanure (688). Aussi ai-je dû faire jouer le rhéostat, dont je n'ai pas eu besoin pour le premier ; je règle le courant à $0^{a},15$ par décimètre carré, ce qui est le courant indiqué, et j'ai d'un seul coup une dorure magnifique.

698. Les bains de dorure à chaud ; ma formule. — Les autres formules pour la dorure à chaud ont aussi des défauts, au point de vue scientifique. Je compose la première formule dont le sel conducteur est le phosphate, qui ne l'est pas beaucoup (265), et qui est en outre peu soluble. Effectivement, ayant préparé ce bain la veille avec plus d'eau qu'il ne convient, le phosphate a cristallisé. Il y a peu de cyanure, et le dissol-

vant est le bisulfite de soude, dont je me méfie, car je n'ai trouvé aucun réactif qui réduisît mieux l'or dans les bains, surtout en chauffant, et c'est un bain à chaud. Effectivement, parvenu à 80°, il recouvre d'or, réduit même sans courant, le vase et tout ce qu'il contient. De plus, il est acide, et le peu de cyanure qui s'y trouve dégage de l'acide cyanhydrique. Je passe la seconde formule, à laquelle on peut faire des objections semblables. La troisième supprime ces produits critiquables par leurs défauts, mais elle s'adresse, pour augmenter la conductibilité, au cyanure, ce qui ne peut se faire sans danger d'attaquer la cathode.

Alors je reprends la formule du **697**, qui a si bien fonctionné à froid, mais à chaud elle ne réussit pas. Pensant que tous les sels qui ont été ajoutés ont pour but d'augmenter la conductibilité plus nécessaire encore à chaud, j'y rajoute l'équivalent de 100 grammes de chlorure de potassium, qui est de beaucoup le sel de potassium le plus conducteur d'après le tableau du **265**, et qui forme le meilleur bain après le cyanure (**688**), et j'ai tout de suite un excellent résultat, plus beau même et plus parfait que dans l'essai à froid du **697**.

699. Renseignements pratiques pour l'usage des cyanures. — *Peut-on se servir de platine comme anode, et que produit l'anode en or?* L'anode en or est incomplètement attaquée, dégage du cyanogène, ce qui oblige à remonter les bains en or, et, comme le cyanure attaque les métaux supérieurs avec dégagement d'hydrogène et production correspondante de cyanure métallique de cuivre, de zinc, de nickel, etc., et de potasse, il se forme en plus du cyanure et du cyanate de potasse qui retiennent le cyanogène, en altérant la composition des bains. Quant à l'anode de platine, dans un bain de cyanure de potassium incolore, elle le teint en brun clair; en chauffant, de 50° à 80°, le liquide est devenu jaune verdâtre, et à 80° le dégagement du cyanogène était imperceptible. Le réactif le plus sensible des platinocyanures est le nitrate de protoxyde de mercure. Je l'essaye, et j'ai aussitôt le précipité bleu caractéristique. Le platine est donc attaqué; son prix est aujourd'hui double de celui de l'or. On doit l'éviter. Il n'y a qu'une anode inattaquable dans les cyanures : c'est celle en iridium (**647**).

Peut-on remonter les bains, qui se sont carbonatés à l'air par l'acide cyanhydrique? Outre les dangers que présente cet acide et son instabilité, *Pelouze* et *Frémy* affirment qu'il ne décompose pas les carbonates. C'est exact. J'ai indiqué (**344**) le moyen de remonter ces bains par le cyanure de calcium, et de le préparer par l'électricité.

Mais tout a une fin, et il faut prévoir le moment où le bain sera chargé de cyanures de cuivre, de zinc, de fer, etc., et alors il faut le revivifier, ce qui peut se faire par électrolyse, à condition de purifier le dépôt

obtenu, en le dissolvant dans l'acide chlorhydrochlorique ou l'eau régale, et en l'électrolysant, par une seconde opération, après l'avoir fait bouillir, pour détruire les composés oxygénés du chlore, et partiellement neutralisé ensuite par le carbonate de potasse.

700. Art nouveau; comparaison des deux méthodes. — On a vu, au CH. DE L'ARSENIC (180), les effets d'irisation que j'avais obtenus, en réduisant au pôle négatif, par un courant très faible, de l'arsenic, provenant d'un arsénite alcalin, sur un métal précieux. D'autre part, nous avons montré ceux qu'on obtient, dans les mêmes conditions, au pôle positif d'un bain de plombite de potasse ou de soude, en traitant du PLOMBAGE (576); il se dépose du bioxyde de plomb, en couche très faible, qui produit également des phénomènes successifs d'irisation. Ce second procédé, décrit dans *Roseleur*, avait déjà été signalé par *Nobili*, qui avait produit par là le phénomène des *Anneaux colorés*, par imitation de ceux de Newton, dus à des actions d'interférences et obtenus en interposant un liquide entre deux plaques de verre, l'une plane et l'autre courbe à très long foyer.

Que valent, au point de vue pratique, ces deux procédés d'irisation des métaux? Ont-ils l'un et l'autre les mêmes qualités?

Je prends comme cathode une lame de cuivre dorée, plongeant de 5 centimètres carrés dans un bain formé d'une dissolution faible d'arsénite de soude, et que j'actionne au moyen d'un courant de $0^{a},004$. J'obtiens de belles couleurs où je surprends successivement le rouge, le violet, le bleu, le vert, le jaune, le rose. Sur le platine, je réussis moins bien : j'ai une couleur d'un rouge brun peu agréable et des taches bleues. Sur l'argent, un brun d'aspect peu flatteur à la vue, et du noir. Sur le cuivre, un arséniure blanc, qui finit par prendre la teinte grise de l'antimoine.

Je recommence, en employant comme anode une lame de cuivre dorée, semblable à la première, dans un bain de plombite de potasse. J'ai eu successivement du brun, du vert, du jaune pâle, du rouge écarlate, du violet, un bleu douteux, du vert, de l'indigo. Sur le platine, j'ai eu du brun, du rouge, du bleu, du vert, de l'indigo. Sur l'argent, tout a bruni. Sur le cuivre, du jaune pâle, du rouge vif qui ne change plus, et, en forçant le courant, du vert sans adhérence.

CONCLUSION. — C'est sur le cuivre doré que j'ai eu les effets les mieux réussis; aussi l'ART NOUVEAU passe-t-il pour l'un des attributs des doreurs. Les nuances sont aussi belles et aussi variées dans les deux procédés; mais, comme je n'ai pas toujours obtenu ces couleurs dans un ordre immuable, venant au rang qui leur est assigné, que j'ai eu des résultats variables et inattendus, selon la force du courant ou la proximité de l'élec-

trode opposée, pour présenter au public des objets d'une nuance appropriée et d'un goût exquis, comme on en voit de nos jours, l'ART NOUVEAU restera quand même un art, pour lequel il faudra s'exercer, avoir du flair et du goût, et acquérir les tours de main propices au succès.

Mais j'ai cru devoir donner les deux méthodes, sur lesquelles les doreurs pourront s'exercer, et dont la première, connue pourtant au Japon, n'avait pas encore été, je crois, signalée.

ARGENT :

Ag = 107,67.

1 ampère-heure = 4gr,025.

701. Rôle joué par l'argent dans le monde. — Ce n'est pas sans raison que le nom de ce métal a été employé si souvent pour désigner la richesse. L'emploi des métaux précieux comme monnaie remonte à la plus haute antiquité.

Il est dit dans la *Bible*, au ch. XXIII de la Genèse, qu'Abraham acheta à Éphron, au pays de Canaan, un champ pour enterrer Sara, et paya par 400 *shekels* d'argent en monnaie publique ayant cours, ce qui suppose que la monnaie d'argent était l'objet de règlements déjà à cette époque, et le mot *shekel* correspond au *sicca* hindou, qui veut dire couteau, et qu'ils donnaient à l'une de leurs monnaies d'argent, pour montrer qu'elle avait été coupée, mise au poids, et peut-être avait reçu déjà une empreinte. Le Lévitique distingue les différentes sortes de shekels.

Les livres hindous les plus anciens, comme les Institutions de Manou, les Védas, attestent déjà la constitution de monnaies, dont l'existence est confirmée par des poinçons qui servaient à faire les empreintes, et par des pièces même d'or, d'argent et de cuivre, citées par un très grand nombre d'auteurs de l'antiquité.

Les campagnes de Darius et d'Alexandre aux Indes, dont ils rapportèrent de grandes richesses, avaient eu pour effet de priver l'Inde de métaux précieux et de les acculer à la seule monnaie de cuivre pour un temps. Nous avons vu comment les Romains profitèrent d'une relation différente de prix entre les deux métaux pour écouler aux Indes leur argent et en soutirer l'or.

Tous les livres anciens concordent avec les collections conservées dans les cabinets de numismatique, pour montrer le rôle qu'ils ont joué concurremment comme monnaie.

Le rôle de l'argent n'était pas moindre que celui de l'or, et, pour juger

sur une époque où nous avons plus de renseignements précis, reprenons les tableaux d'extraction que nous avons cités (694).

	Milliards d'or	Milliards d'argent
De 1492 à 1850	16	33
De 1850 à 1875	16	7
De 1875 à 1905	28 1/2	26 1/2
TOTAL ...	60 1/2	66 1/2

Si l'or domine aujourd'hui, l'avantage a été longtemps, et est encore à l'argent. Et la frappe suivait ces proportions. Au commencement du XIXe siècle, on voyait encore des notaires ranger, sur de lourdes tables en chêne, des pièces de 5 francs empilées pour l'achat d'une propriété, les mettre dans des sacs, qu'on emportait sur des charrettes. 20.000 francs pesaient 100 kilogrammes, tandis qu'en or ils n'auraient pesé que 6kg,451, et qu'en billets aujourd'hui on les range dans son portefeuille, et on n'en sent pas même le poids. Mais ces billets n'ont de valeur, au dehors de nos frontières, que parce qu'on peut les rembourser en espèces sonnantes et trébuchantes.

Quand fut édictée la loi monétaire française, les 18 germinal et 28 thermidor an III (1795), l'argent avait encore une telle importance que la loi ne reconnut que l'étalon d'argent, et, pendant huit ans, le cours de l'or s'étant maintenu environ à 15 fois et demie celui de l'argent, on autorisa, le 7 germinal an XI (1803), à frapper des pièces d'or sur cette base. Le monde entier nous suivit.

Le 23 décembre 1865, nous signions une convention avec la Belgique, l'Italie et la Suisse, à laquelle la Grèce adhéra en 1868, pour mettre nos pièces d'or et d'argent à l'unisson et permettre la circulation entre les États contractants.

Mais l'Angleterre, en 1816, s'était mise à l'unique étalon d'or, l'Allemagne l'imita après la guerre en 1873, les États-Unis en 1878, et la France, qui craignait de manquer d'or, dont elle avait encore le plus grand besoin, refusa l'échange des monnaies au pair en 1873, suspendit la frappe des pièces de 5 francs par décret du 6 août 1876, et, en renouvelant la *Convention monétaire*, le 5 novembre 1878, y inscrivit l'interdiction de la frappe des pièces de 5 francs pour les cinq puissances signataires, et, au second renouvellement, pour les pièces de 0 fr. 50, de 1 franc et de 2 francs, le 6 novembre 1885, en limita la frappe à 6 francs par habitant. Craignant d'être inondée d'argent et de donner son or, elle avait virtuellement établi l'étalon d'or dans cinq puissances. D'autres grands États nous ont imités, et le rôle de l'argent comme monnaie, dans les grandes puissances européennes, n'est plus que celui d'une monnaie

d'appoint, à frappe limitée ou suspendue, et ce qui est maintenu est pour l'utilité des habitants de chacune d'elles, n'ayant pas cours au dehors des frontières, mais accepté par eux parce qu'on peut toujours se procurer de l'or en échange dans les Banques. Aussi ces monnaies y circulent-elles au pair.

Mais n'allez pas croire, d'après cela, qu'on ne frappe plus d'argent; presque toute l'Amérique et la majeure partie de l'Asie sont encore à l'étalon d'argent, et continuent à en frapper, indépendamment de ce qui se frappe en Europe d'une manière limitée. Les tableaux du monnayage annuel des deux métaux sont les suivants; les quatre premiers, estimés en dollars, ont été établis en francs, pour permettre de les mieux apprécier; le dernier a été pris tel qu'il figure dans *l'Economiste européen*, où je les ai puisés; les chiffres sont encore provisoires et passibles de légères retouches pour l'année 1905.

En millions de francs	1901	1902	1903	1904	1905
Monnayage de l'or....	1.325	1.177	1.284	2.432	1.500
Monnayage de l'argent.	741	1.034	1.113	920	838

Dans ce tableau comme dans les précédents, l'argent est compté au pair. D'ailleurs, on ne le frappe jamais autrement; seul, l'argent en barre subit les lois de l'offre et de la demande, et la monnaie des nations qui ne peuvent racheter leur argent avec de l'or, et dont la monnaie d'argent subit une baisse dans les pays à étalon d'or. Au lieu de valoir 200 francs le kilogramme pour l'argent à 900 millièmes de métal pur, soit 222 fr. 22 pour l'argent pur, le cours, en juillet 1907, où j'écris ces lignes, est de 113 francs le kilogramme.

Mais cet exposé manquerait d'intérêt si je ne le faisais suivre du tableau suivant, qui projette une lumière incomparable sur l'importance dont ce métal précieux jouit encore dans le monde.

En millions de francs	1901	1902	1903	1904	1905
Production de l'argent.....	1.195	1.124	1.160	1.163	1.185
Monnayage de l'argent	741	1.034	1.113	920	838
Reliquat non frappé 20 0/0.	454	90	47	243	347

Ainsi, sur cinq années, la production s'est élevée à 5 milliards 827 millions, sur lesquels 4 milliards 646 millions ont été convertis en monnaie, 1 milliard 181 millions seulement sont restés pour les besoins du public, et, dans un monnayage total de 12 milliards 364 millions, ce métal, repoussé comme monnaie des grandes puissances, figure encore pour 37 0/0 du total.

Indépendamment du rôle que joue l'argent comme monnaie, au point que, dans tous les temps antérieurs, son nom a été souvent employé pour signifier la fortune et la richesse, l'argent est employé en bijouterie, et surtout pour les services de table. Il sert même aux œuvres d'art qui en font la décoration, comme les jardinières, les statuettes et les candélabres.

Toute famille aisée tient à avoir ses couverts en argent, et ceux dont les ressources sont plus limitées peuvent aujourd'hui les avoir en ruolz, depuis l'invention du chimiste français de ce nom, et que la maison Christophe a produit tant de merveilles en objets argentés de tout genre. Ces procédés, qui sont électriques, seront passés en revue dans cette étude.

L'argent est le plus blanc des métaux, et celui qui a le plus d'éclat. Il sert aujourd'hui à argenter les glaces, les miroirs de télescope, et, depuis que son rôle monétaire a un peu diminué, l'orfèvrerie en a tiré un grand parti pour fabriquer des objets artistiques de tout genre en argent, qu'il est de bon ton d'offrir aux familles dans les grandes cérémonies : les jeunes mariés ne s'en plaignent pas. Comme puissance tombée, il a conservé encore de belles relations.

Il a cependant un défaut. Bien qu'inoxydable à l'air, il noircit par les émanations putrides, sous l'influence du soufre qu'elles contiennent; une cuillère d'argent brunit rapidement dans les œufs. Aussi le vieil argent est-il toujours noir, et ce métal a-t-il été réservé spécialement aux services qui ont l'habitude d'être frottés.

Nous sommes redevables aussi aux composés de l'argent de progrès comme la photographie et tout ce qui en dérive. Nous en parlerons plus loin.

702. Équivalent de l'argent. — *Pelouze* et *Frémy* le donnaient correspondant à 107.92 en 1865, ce qui n'a pu être obtenu que par des précipités. Si *Troost*, en 1897, le porte à 108, dans son *Traité élémentaire de Chimie*, on peut croire qu'il l'a fait pour arrondir le chiffre, comme l'*Annuaire des Longitudes* de 1896; le même *Annuaire*, en 1902 et 1906, revient à peu près au chiffre primitif : 107.93. Mais, comme M. *Riban* le calcule d'après le *Congrès d'Électricité de Chicago*, qui a défini qu'un ampère par seconde réduisait 0gr,001118 d'argent, ce qui fait 4gr,025 à l'heure, et, par rapport à l'hydrogène, dont on isole 0gr,03738, une proportion de 107,67 pour l'équivalent de l'argent, chiffre transcrit également par M. *Cornu* en 1906, je l'ai adopté.

Toutefois je ne puis omettre de remarquer que, depuis que nous avons quitté les métalloïdes et les métaux alcalins, voilà la première fois que l'ancien équivalent chimique n'a pas été doublé et qu'il retombe

avec le poids atomique et l'équivalent électrochimique, qui est 107,67 dans les trois formules.

Ainsi, dans quarante études poussées à fond, sur vingt-deux corps devenus bivalents, j'ai dû diviser par 2 pour savoir ce que j'obtenais dans un bain galvanique; sur quatre, diviser par 3, parce qu'ils étaient devenus trivalents; sur un, devenu tétravalent, diviser par 4, et, dans les formules plus compliquées, comme Al^2O^3, à cause de Al^2, diviser par 6, la formule étant hexavalente, et, Al^2O^3 s'unissant à $3SO^3$, j'ai dû diviser $3SO^3$ par 6 également. Le phosphore étant bivalent, lorsqu'on le formulait P^2O^5 devenait tétravalent pour la quantité de base et d'acide qu'on isolait par le courant, et l'anhydride phosphoreux P^4O^6, à cause de P^4, devenait octovalent.

S'il s'agissait de calculer la force électromotrice de polarisation, qui ne s'exerce que selon les éléments déplacés, ou la quantité des anions ou des cathions à recueillir, il fallait prendre comme base les monovalents et en opérer la correction sur les autres.

Lorsque l'*Annuaire des Longitudes* de 1896, qui suivait les équivalents, nous donnait dans les tables thermochimiques $ZnCl = 56^c,5$ pour le chlorure de zinc fissous et 68 grammes du sel anhydre étudié, je divisais par 27.04; j'avais, pour la force électromotrice de polarisation, $2^v,45$ et je déposais, par équivalent d'électricité qui libère 1 gramme d'hydrogène, quelles que soient les petites décimales modifiées pour le zinc, 32,7; le même *Annuaire*, en 1906, me donne, en formule atomique, $ZnCl^2 = 113^c$, non plus pour 68 grammes, mais pour 136 grammes de sel anhydre. Il est évident que je dois tout diviser par 2; ailleurs, c'est par 3, par 4, par 6, quand les livres le donnent, et, quand ils ne le donnent pas, il faut le deviner, et vérifier si c'est par action secondaire ou directe, car dans le premier cas il y a une partie qui échappe, et on n'a pas l'équivalent calculé pourtant avec tant de soin dans ces livres.

Mais ici l'argent retombe. Que ce soit AgCl dissous dans l'ammoniaque, AgF soluble et électrolysable, AgCy dissous dans KCy, ou AzO^3Ag, aucune correction à faire : c'est ce qui s'engage ou se dégage par le courant, et les calories de combinaison sont en relation parfaite avec la force électromotrice de polarisation du bain.

703. Force contre-électromotrice de polarisation des sels d'argent. — Malheureusement, pour l'estimer, le chlorure est insoluble, et nous sommes obligés de nous adresser à l'azotate, comme nous l'avons fait pour celle du plomb (561), bien que le chlorure de plomb fût de solubilité faible et non insoluble, comme le chlorure d'argent, et, comme pour le plomb, il se fera sur l'anode de platine du peroxyde d'argent, qui renverra le courant avec une force de $0^v,85$, et for-

mera, avec l'argent déposé à la cathode, un élément d'accumulateur.

Si donc je prends les calories de l'oxyde d'argent $Ag^2O = 7$ calories, ici Ag est monovalent, mais il est combiné à un bivalent O; c'est pourquoi le chiffre qui figurait en 1896 est doublé, car il portait 3c,5, qui est le chiffre en monovalent. Pour se combiner à l'acide azotique, il dégage 5c,2. Total : 8c,7. Divisons par 23,04, nous aurons 0v,37. Ceci, c'est la résistance intrinsèque des volts d'un sel d'argent opposé au voltage de la source d'électricité qui doit l'actionner, et tellement que, dans la séparation des métaux, l'argent s'est toujours déposé en premier; il est avant l'or et le palladium (Voir **683**). Or, son chlorure AgCl donne 29 calories, qui correspondraient à 1v,25, et le rejetteraient après l'or 0v,79, le platine, et le mercure 1v,09; mais, qu'on le prenne en chlorure dissous dans l'ammoniaque, il occupe la même place et n'oppose pas un voltage supérieur. Il y a donc, dans la combinaison de Cl et de Ag, environ 21 calories dégagées pour faire passer un sel d'argent soluble à l'état insoluble, ce qui explique que Cl précipite si facilement Ag, et qu'il y ait si peu d'affinité qu'un rayon de soleil les sépare.

Il y a de plus un nouveau cas, et que je n'ai trouvé que pour le plomb et l'argent : la décomposition qui se fait dans l'azotate d'argent, avec anode insoluble, dépose le métal à la cathode et du peroxyde à l'anode; si on interrompt le courant, et qu'on relie l'électrolyte à un voltmètre de précision, le courant est renvoyé avec une force de 0v,85, et l'appareil travaille en accumulateur. Je vais mesurer la résistance du sel dissous par la loi d'Ohm : $\omega = \frac{V}{A}$, mais le voltage de la source V doit être diminué de la force électromotrice de polarisation de l'azotate d'argent. Combien dois-je décompter? L'accumulateur au plomb oppose un voltage de 2v,5 pour ne rendre, au coup de fouet, que 2v,1, et 2 volts ensuite. Il est probable qu'il faut un peu plus de 0v,85. Par essai direct, je trouve 1 volt. D'ailleurs, j'opère avec 99v,5, comptés pour 98v,5, et un rhéostat de 14 ohms; si je me trompe de 0v,10, cela ne fait qu'une erreur de 0v,05, qui est bien négligeable sur 13v,08, qui est le chiffre trouvé.

704. Résistance des sels d'argent. — Je prépare donc de l'azotate d'argent fondu, blanc, sans résidu, et je le dissous dans l'eau distillée, à raison d'un équivalent électrochimique par litre = 169gr,67. La résistance à 15° C. est de 13,08 ohms-centimètre. Je recommence avec $\frac{1}{4}$ d'équivalent électrochimique par litre; elle est cette fois de 39,92 ohms-centimètre.

J'essaye alors la résistance du bain d'argent, signalé au **716**, et j'obtiens 14,95 ohms-centimètre.

705. Électrométallurgie de l'argent et les anciens procédés. — Si l'extraction des métaux précieux était une opération facile et rémunératrice en même temps, tout le monde y chercherait volontiers sa carrière; mais ce qui fait le prix de ce métal, c'est d'abord sa rareté, les minerais n'en contenant guère, en général, que 0,005 à 0,011 ou même 0,002, comme à Freiberg (Saxe), et, lorsqu'il faut traiter jusqu'à 998 kilogrammes de gangue pour en retirer 2 kilogrammes, vendus au cours du jour 226 francs, il y a d'abord un travail considérable à rémunérer, avant d'en supputer le profit.

Et pourtant ce fut une véritable révolution, au moment où le Moyen Age était appauvri, décimé par des guerres, où les richesses antérieures, dont on se disputait la possession, avaient été plutôt gaspillées qu'on n'en avait produit de nouvelles, quand un Indien découvrit, dans cette Amérique encore inexplorée, le riche minerai du Potose, dans le Haut-Pérou, qu'un mineur à la suite trouva le procédé d'amalgamation à froid, et qu'une mine abondante de mercure fut également découverte à proximité. Il en est sorti 8 milliards d'argent, on s'est remis au travail des mines, et cet événement a transformé le monde.

Le procédé américain, encore employé en Amérique, et qui a l'avantage, comme au Pérou, d'éviter le combustible, qu'il fallait transporter sur des hauteurs couvertes de neiges, consiste à broyer finement le minerai avec de l'eau, à y dissoudre du sel marin, du sulfure de cuivre transformé par le grillage en sulfate, et à y ajouter du mercure. Les sels réagissent l'un sur l'autre, de manière à former du chlorure de cuivre, qui lui-même transforme le sulfure d'argent en chlorure, soluble pour quelques dix-millièmes dans le chlorure de sodium, et que le mercure réduit. On fait piétiner tous les deux jours par des chevaux ou des mulets, et l'opération dure de deux à cinq mois pour se procurer un amalgame d'argent, dont on peut retirer le mercure par distillation : l'argent reste. Ce procédé entraîne des pertes assez considérables de mercure, et exige beaucoup de temps. Aussi, en Bolivie, grille-t-on le minerai avec du sel marin, puis on active la formation de l'amalgame par l'ébullition. D'autres méthodes font intervenir l'affinité du fer, du cuivre ou du zinc pour la réduction plus rapide de l'argent.

Dans l'ancien procédé employé en Europe, comme à Freiberg, on grillait le minerai avec du sel marin, pour le transformer en chlorure, puis on le mêlait avec de l'eau, du fer et du mercure, dans des tonnes, auxquelles on imprimait un mouvement de rotation. On formait ainsi un amalgame qu'on séparait ensuite. Aujourd'hui, on se sert du procédé *Augustin* : le chlorure d'argent qui provient de la calcination précédente, est repris par une dissolution bouillante de sel marin, et réduit par du cuivre. Il y a encore le procédé *Ziervogel*, qui consiste à griller avec

soin, sans aucune addition, de manière à décomposer les sulfates de fer et de cuivre, sans décomposer celui d'argent; le procédé *Dewey Walter*, qui fait bouillir les sulfures avec de l'acide sulfurique, et décompose le sulfate d'argent par le cuivre.

Le produit de toutes ces opérations donne de l'argent, qui peut être affiné au feu, où les matières oxydables se brûlent et où l'argent se purifie, mais aucune ne peut nous permettre d'intervenir, pour y substituer un traitement électrochimique. Il n'en est pas de même de la suivante, qui consiste à traiter la mine d'argent par le plomb fondu.

Il y a trois méthodes :

1° Lorsque la mine est très riche, il suffit de la soumettre directement à l'action du plomb fondu, le plomb réduit l'argent, s'oxyde, la litharge coule; on opère dans un fourneau de coupellation, à un moment donné l'argent est resté seul, projette un éclair brillant : il est pur. Mais les mines ne sont pas assez riches, et le procédé n'est presque plus employé.

2° Lorsque la mine est pauvre, on la traite encore par le plomb fondu, mais en écumant le plomb, à une température où il commence à se solidifier en refroidissant; l'alliage de plomb et d'argent étant plus fusible que le plomb pur, on enlève le plomb pauvre et on laisse par le fait le plomb riche; l'un s'appauvrit assez, après un certain nombre d'opérations, pour qu'on n'ait pas le regret d'y laisser de l'argent; l'autre devient le *plomb d'œuvre*, assez riche pour être passé à la coupelle. Le premier ne contient plus que 0,00001 à 0,00003 d'argent; le second en contient 0,005 à 0,015.

3° Cette méthode, à laquelle l'Anglais *Pattinson* a donné son nom, s'est perfectionnée en refroidissant la surface du bain par un jet de vapeur à chaque opération, puis on eut l'idée d'employer le zinc, qui, fondu dans le *plomb d'œuvre*, et ensuite refroidi, y forme une écume entraînant tout l'argent et même l'or qui y serait contenu. Le zinc est enlevé ensuite par distillation ou par électrolyse.

Wagner, *Fischer* et *Gautier* détaillent alors trois méthodes d'électrolyse : la première pour les zincs argentifères, la seconde pour le *plomb d'œuvre* traité par l'électricité, la troisième pour l'affinage de l'argent.

Pour les premiers, ils indiquent le sulfate de zinc comme électrolyte, et ailleurs plus justement le chlorure de zinc et de magnésium, qui est meilleur, car les chlorures, comme nous l'avons vu, après de nombreux essais de tout genre, travaillent mieux, et les sels doubles sont plus conducteurs. Mais le sel double de zinc et de sodium aurait suffi. L'argent reste dans les *schlamms* des anodes.

Pour séparer le *plomb d'œuvre* de l'argent qu'il contient, ils indiquent l'acétate de plomb et de soude. Les acétates conduisent mal, les vrais dissolvants du plomb sont les chlorates, qu'il est si facile maintenant de

se procurer par l'électricité. De plus, ils donnent le plomb en petits cristaux, sans emploi sous cette forme. Avec le chlorate de soude, qui est très conducteur et dissout bien le plomb, trois cas : si ce sel est seul, on a l'oxyde de plomb ; si l'on y mêle du chlorate de plomb, on a le plomb en petits cristaux ; si, au moyen d'un diaphragme, on maintient alcalin par de la soude le compartiment cathodique, à 0ᵉ.25 par décimètre carré, on a un dépôt de plomb parfait, mais ce procédé est trop compliqué ; il vaut mieux le second cas, et refondre le plomb. L'argent reste également dans les *schlamms* des anodes.

Pour l'affinage de l'argent, on se sert, d'après eux, d'anodes en argent impur et, comme électrolyte, d'azotate d'argent. Ce sel est très conducteur, attaque bien l'argent à l'anode, le dépose dans de bonnes conditions. Le procédé est excellent. L'or reste dans les *schlamms* des anodes.

706. Le triomphe de l'électrolyse pour les métaux précieux. — Il y a, dans les *Fables* de *La Fontaine*, un père qui dit à ses fils qu'un trésor est caché dans son champ : ils le cherchèrent assidûment, ne trouvèrent pas le trésor ; mais, comme la terre avait été travaillée, elle rapporta beaucoup plus à la suite. Il se passe en ce moment quelque chose de semblable pour l'électrolyse.

L'Europe, fière de ses mines de charbon, de ses chimistes, qui ont tout défini par le feu et par l'eau, cherche avidement ces métaux précieux, pour lesquels le monde s'est passionné de tous temps, les trouve environnés d'une gangue considérable, fait la guerre à cette gangue, et n'y parvient qu'au prix de terribles efforts.

Pendant ce temps, des pays moins bien favorisés, où l'on ne trouve que des montagnes inaccessibles, couvertes de neiges, aux pieds desquelles coulent des torrents, emploient l'eau qui coule pour actionner des machines électriques, affinent les métaux usuels par l'électricité, les obtiennent très purs par ce moyen, et ont par surcroît, dans le *schlamm* des anodes, l'argent, l'or et le platine, qu'ils ne cherchaient pas.

Faites un pas de plus : au lieu d'en faire l'affinage, faites-en la préparation électrolytique elle-même, vous trouverez, dans le sulfure de cuivre, plus d'argent même que dans le sulfure de plomb, si péniblement traité ; vous en trouverez dans le sulfure de zinc ; vous aurez des résidus d'or et de platine, d'iridium et de tant de corps, si difficiles à obtenir aujourd'hui ; vous fabriquerez des produits très purs, vous pourrez presque tout faire déposer à son rang ou reprendre par des réactifs tirés de la nature elle-même, que vous aurez scrutée dans ses plus petits détails.

Et voilà pourquoi j'ai tenu, à chaque chapitre, à étudier les bains qui convenaient pour attaquer le mieux l'anode, déposer le mieux à la

cathode, éliminer les impuretés, les reprendre pour les travailler à leur tour, et leur donner la forme que le public désire.

Et c'est ainsi que nous avons distingué, pour le zinc, le chlorure, le zincate de soude, purifiés tous deux à l'absolu, et examiné ce traitement au chlore électrolytique, qui peroxyde l'arsenic et ne lui permet plus de se déposer, perchlorure l'antimoine si on n'a pas eu la précaution de l'éliminer dans le grillage, de le précipiter par l'oxyde ferrique ou l'oxyde de plomb, le fait disparaître en grande partie dans l'atmosphère, oxyde les sulfures et les change en sulfates, et, avec l'acide chlorhydrique, assure dans les derniers métaux presque toujours leur solubilité. Nous avons appliqué cette méthode au cuivre, car elle est générale; mais, pour le zinc, il faut opérer en liqueur neutre; pour le cuivre, nous pouvons opérer en liqueur acide ; nous avons indiqué pour le plomb, le chlorate de plomb et de soude qui l'attaque le mieux, sauf à le refondre, ce qui est facile, en sorte que nous avons tout étudié, afin qu'on trouve la réponse à toutes les questions qu'on se poserait, parce que c'est la science de l'avenir.

Je fais, comme confirmation de ce qui précède, trois expériences :

1° Je fonds au chalumeau 80 de plomb et 20 d'argent, puis je les traite par du plombite de soude, additionné de chlorate de soude, à raison de 0ᵃ.25 par décimètre carré ; j'obtiens un plombage excellent, un peu de poudre blanche sur l'anode, que la soude redissout ; celle-ci, lavée, est chargée de dépôt noir ; traitée par l'acide chlorhydrochlorique, la poudre noire se dissout, et forme un précipité de chlorure d'argent. Le plomb est très soluble dans ce mélange d'acides ; il s'y colore en jaune: perchlorure de plomb. Je lave et recommence : je n'ai plus de précipité. Tout l'argent, déposé sur l'anode, avait été dissous et avait disparu.

2° Je fonds ensuite 56 de zinc et 44 d'argent, puis je les attaque par l'acide chlorhydrique étendu, que je neutralise, quand il y a du zinc dans la liqueur, avec l'ammoniaque. Par un courant bien réglé, j'ai un dépôt de zinc excellent, et l'anode s'est recouverte de poudre noire. Celle-ci, redissoute dans l'acide chlorhydrochlorique, m'a donné la réaction du chlorure d'argent également déposé entièrement sur l'anode.

3° Je forme une nouvelle anode avec 73 de cuivre et 27 d'argent. J'attaque tour à tour par les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique étendus, et, dans les trois, l'anode s'est argentée : les réactions sont, dans les mêmes conditions, celles de l'argent.

Dans aucune des trois expériences le dépôt de plomb, de zinc ou de cuivre, redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, n'a produit de chlorure d'argent. Nous avons vu, au chapitre précédent, que la troisième expérience avait été reprise, en faisant fondre une lame d'or dans l'alliage de cuivre et d'argent, et le résultat a été le même pour l'or.

Tous les jours, nous apprenons que des usines, qui opèrent par l'électrolyse l'affinage de leurs métaux, ont des résidus d'argent, d'or et de platine dans le dépôt des anodes. Elles les auraient également si, au moyen des acides appropriés, elles en faisaient la préparation. C'est ce que j'ai voulu démontrer.

Quant à l'attaque directe des minerais pauvres, dont j'ai parlé plus haut, par des moyens chimiques, pour en faire l'électrolyse ensuite, après avoir pulvérisé au mortier d'Atwid, et porphyrisé, ni l'eau régale, ni l'acide fluorhydrique, ni le carbonate de soude, en fusion ignée, ne m'ont permis d'y déceler la présence de l'argent, ni la macération dans le bisulfite de soude (vingt-trois jours) avec électrolyse ensuite, ni dans l'hyposulfite ; mais, dans le cyanure de potassium, j'ai isolé 1 0.0 d'argent impur, avec un rendement de 0.016 maximum du courant employé.

Le meilleur résultat a été en faisant bouillir d'abord avec l'eau régale, dont l'acide chlorhydrique a toujours dissous le mieux, dans mes essais, les oxydes métalliques, et dissous de plus les carbonates de chaux, de magnésie, de fer, de manganèse, de zinc, de cuivre et même de plomb surtout à chaud, et, avec addition d'acide azotique, les sulfures, arséniures, antimoniures, et n'a laissé comme insolubles que le quartz, le sulfate de baryte, le chlorure d'argent, et en général les produits insolubles, qui sont connus et reviennent souvent comme moyens de dosage dans nos analyses; puis j'ai fait macérer la partie non dissoute, qui avait l'apparence d'un précipité, après avoir été creusée par les acides, dans le cyanure de potassium, et j'ai eu, à l'électrolyse, un beau dépôt d'argent. Toutefois, je ne crois pas que ce procédé de laboratoire puisse être avantageusement exploité dans la grande industrie. Tout au plus peut-il servir à reconnaître la présence du métal précieux.

707. Caractères de l'argent. — L'argent est un métal blanc, qui ressemble à du biscuit de porcelaine quand on le fait déposer dans un bain de cyanure, et qui prend, par le poli, un magnifique éclat. Il est, après l'or, le plus malléable et le plus ductile des métaux, fond à 954°, et est inoxydable à toutes les températures. Sa densité est 10.5.

C'est un métal mou à l'état pur; il résiste aux alcalis et même au nitre en fusion; aussi en fait-on des creusets et des capsules pour l'attaque des minerais par les alcalis. Mais le commerce ne l'utilise guère qu'allié au cuivre, qui lui donne de la dureté et de la rigidité.

Ses véritables dissolvants sont l'acide azotique chaud et l'acide sulfurique concentré et bouillant. Il est très sensible aux vapeurs sulfureuses et à l'action du soufre, qui le noircissent rapidement. Dans les essais qui vont suivre, dans les bains qui dégagent de l'oxygène à l'anode, il se formera du peroxyde d'argent.

Le meilleur dissolvant du dépôt cathodique est l'acide azotique, qui réduit et dissout le peroxyde lui-même, déposé sur l'anode, au contact de l'argent ou du cuivre.

Sa propriété caractéristique est, quand il est dissous, de donner avec l'acide chlorhydrique et les chlorures un précipité blanc noircissant à la lumière, soluble dans l'ammoniaque, les cyanures, les sulfites et hyposulfites alcalins.

708. Manière dont se comporte l'argent dans les différents bains. — Une anode en argent pur, mise dans l'acide sulfurique au dixième, laisse dégager de l'oxygène; il se forme en même temps du sulfate d'argent, sel peu soluble surtout à froid, qui dépose de l'argent à la cathode. Ce dépôt est très pur, se dissout en entier dans l'acide azotique, et l'azotate de baryte ne le trouble pas : il ne contient donc pas de soufre. Le peroxyde d'argent déposé sur l'anode et l'argent sur la cathode renvoient le courant, et, sur un voltmètre de haute précision, la force électromotrice est de $0^v,9$. Elle est moindre qu'avec le plomb, et l'argent est plus cher : il n'y a donc rien à changer aux conclusions émises dans l'étude des accumulateurs.

Dans l'acide sulfurique concentré, il se mêle du soufre à l'hydrogène, et on perçoit l'odeur d'hydrogène sulfuré. L'anode s'attaque mieux, mais l'argent qui se dépose noircit, se redissout mal dans l'acide azotique, même à l'ébullition, et mieux dans l'acide chlorhydrique bouillant : caractères du sulfure d'argent. Il y a du peroxyde sur l'anode.

Dans l'acide azotique au dixième, l'argent s'attaque bien, et se dépose sous une forme cristalline et blanche, avec quelques reflets miroitants, très pur, si l'on a soin d'employer un produit pur et l'eau distillée. Si l'on remplace par l'azotate d'argent, on ne doit pas, dit *Hospitalier*, dépasser $0^a,3$ à $0^a,5$ par décimètre carré. A $0^a,3$, très beau dépôt; quelques cristaux se détachent aisément, visibles à la loupe; à $0^a,6$, *idem*; à $0^a,7$, le papier-filtre peut en détacher aisément quelques traces d'argent; à $0^a,8$ commence une apparence de végétation, et, au-dessus, on n'a plus que de l'argent en éponge. Ce métal est donc, comme le cuivre, impropre aux mesures variables de courant, et rien ne vaut pour cela l'hydrogène, que nous avons recommandé plus haut (515) comme seul donnant des résultats satisfaisants. Si l'on remplace l'anode d'argent par une de platine, il se forme du peroxyde d'argent sur l'anode, en même temps qu'il se dépose de l'argent à la cathode, et le courant est renvoyé avec une force de $0^v,85$.

La dissolution d'azotate de soude semble indiquée pour faire de l'oxyde d'argent; elle dissout bien l'anode, et la soude se reforme par combustion du sodium dans l'eau en dégageant de l'hydrogène, mais aussi en

réduisant l'azotate de soude pour le changer en azotite, même en dissolution très étendue d'eau. Effectivement, en recueillant les gaz dans un voltamètre, une partie de l'hydrogène a disparu. le dépôt refuse de se dissoudre dans l'acide azotique au $\frac{1}{10}$, si ce n'est à chaud, et alors dégage du bioxyde d'azote ; le sulfate ferreux, en dissolution étendue, y brunit : *caractères des azotites*. Comme il y a excès de soude, cet azotite est polybasique. L'acide chlorhydrique le change en chlorure, en brunissant le sulfate ferreux qu'on y ajoute. J'ai recommencé avec l'azotate de potasse, à 100°, où les azotites se décomposent ; l'azotite avait disparu, mais l'argent s'était réduit.

Je me suis alors adressé au chlorate et au perchlorate de soude ; l'anode est parfaitement attaquée, et il se précipite, dans les deux cas, à la cathode, de l'oxyde d'argent, soluble en entier dans l'acide azotique au $\frac{1}{10}$ et très pur. *J'avais désormais ma préparation d'oxyde d'argent.*

Dans l'acide chlorhydrique, il se forme sur l'anode un dépôt blanc, insoluble, noircissant à la lumière, et que l'ammoniaque redissout. En y ajoutant celle-ci en léger excès, le chlore, qui part en premier, attaque l'anode, le chlorure se dissout dans l'ammoniaque, et l'argent se dépose jaune à la cathode : ce bain est mauvais.

Dans l'ammoniaque seule, l'anode s'attaque bien, sans trace de peroxyde, car l'ammoniaque le détruit. Le bain est très résistant. L'ammoniaque dissolvant l'oxyde d'argent, il y a un dépôt d'argent à la cathode ; mais elle se sature vite, et il y a aussi de l'oxyde d'argent qui s'y trouve mêlé. L'ammoniaque dissout le second, sans dissoudre le premier ; l'acide azotique étendu et froid opère de même et sans dégagement de gaz. Si l'on chauffe, l'argent se dissout aussi et dégage du bioxyde d'azote. Donc il y avait les deux dans le dépôt.

L'acide cyanhydrique conduit à peine. Mêlé d'acide azotique, il forme sur l'anode du cyanure d'argent, qui se détache aisément, et l'anode blanchie est instantanément nettoyée dans le cyanure de potassium. *Il est donc possible de faire le cyanure d'argent par électrolyse.*

Dans le cyanure d'argent et de potassium, l'anode est bien attaquée, et il se fait un dépôt d'un blanc mat, analogue au biscuit de porcelaine sur la cathode, et auquel le brunissoir et la peau garnie de colcothar communiquent un brillant extraordinaire. *C'est le vrai bain d'argenture.*

Le cyanure alcalin partage avec l'hyposulfite et le sulfite la propriété de dissoudre les précipités formés dans les sels d'argent ; le premier dissout l'argent lui-même, avec le concours de l'oxygène de l'air. Que valent ces nouveaux bains?

L'hyposulfite, comme on le sait, abandonne, au pôle positif, du soufre

dont une partie flotte dans le liquide, et une autre se combine à l'argent de l'anode et forme un sulfure noir, soluble dans ce milieu; celui qui flotte noircit la cathode, l'autre l'anode; puis l'hyposulfite, si on arrête le courant, les nettoie peu à peu.

Le bisulfite de soude, en grande partie neutralisé, à 0°,2 du décimètre carré, donne une poudre noire à la cathode, immédiatement soluble dans l'acide azotique; de plus, un peu de soude est isolé. Ce n'est donc pas un sulfure, mais de la poudre d'argent. L'anode produit du sulfite d'argent, qui tombe au fond du bain; un excès d'acide la nettoie, et le sulfite d'argent se dissout en agitant; mais on a vu, en cas d'excès d'acide sulfureux, qu'il se réduisait au pôle négatif; d'abord il a dissous le sulfite d'argent, puis il sulfure l'argent qui se dépose; ces résultats sont très fugitifs, car le sulfure est soluble dans le sulfite; cependant j'ai pu constater que la partie noire déposée sur l'anode se dissolvait bien dans l'acide chlorhydrique bouillant, et résistait à l'acide azotique à l'ébullition : *caractères du sulfure*. J'en ai retrouvé également à la cathode.

En somme, ce sont de mauvais bains, et de plus de sulfuration de l'argent.

Le fluorure d'argent jouit de la propriété d'être assez soluble. L'acide fluorhydrique dissout bien l'argent, en formant du fluorure à l'anode, et donne un dépôt cristallin d'argent à la cathode, analogue à celui de l'azotate d'argent.

Dans le phosphate de soude, il se forme du phosphate jaune à l'anode qui n'intercepte pas le courant; ce phosphate est toujours tribasique, et, par équivalent d'argent dissous, enlève $\frac{2}{3}$ d'équivalent électrochimique d'acide phosphorique (*Voir* 161). Le bain devient alcalin, et doit être remonté en acide phosphorique, ou en renouvelant le phosphate de soude, quand il est épuisé, si l'on veut préparer ainsi du phosphate d'argent.

Dans l'arséniate de soude, le précipité est rouge brique. Ce bain opère de même. Pour les $\frac{2}{3}$ d'équivalent électrochimique d'acide arsénique enlevé par l'argent, voir 177 également.

Ces deux produits, repris par l'acide chlorhydrique, peuvent servir à doser ces deux acides, quand il n'y en a pas d'autres pouvant produire des dépôts qui les contamineraient.

Dans l'arsénite de soude, on obtient sur l'anode un dépôt jaunâtre; le bain travaille bien, mais il se forme à la cathode un dépôt d'arsenic qui voyage, et, s'il n'y a pas de vase poreux, peut souiller le produit.

Dans le carbonate de soude, pas de gaz à l'anode, l'acide carbonique étant retenu pour faire un bicarbonate; l'oxygène a été transformé en peroxyde d'argent. Dans le bicarbonate, l'acide carbonique se dégage,

et l'oxygène forme également du peroxyde d'argent. En mêlant du chlorate de soude au bicarbonate, *j'obtiens sur l'anode*, par double décomposition, *du carbonate d'argent* : la préparation se fait bien, mais elle est accompagnée, à la cathode, de production d'oxyde très pur, se dissolvant très bien, sans dégagement de gaz dans l'acide azotique, et qu'il faut séparer par un vase poreux, si l'on veut faire la préparation du carbonate par ce moyen.

Le bichromate de soude donne un produit d'un rouge brun ; il ne passe qu'un faible courant, et il n'y a rien sur la cathode. Dans l'eau régale, ce produit forme un précipité de chlorure d'argent, et la liqueur de rouge devient verte : le sel contenait donc de l'oxyde d'argent et de l'acide chromique rouge, qui s'est transformé en chlorure de chrome vert : c'est un chromate, et probablement un bichromate, d'après sa couleur.

Le chlorate de soude, mis dans les bains de phosphate ou de chromate, ne les améliore pas. Quant aux acides organiques, ils donnent des sels altérables, conduisant peu, sans qualité. Plusieurs sont explosifs au-dessus de 100°. Sans intérêt.

Conclusion. — De cette étude, il ressort que le nitrate forme un excellent bain de dosage pour des courants réglés selon la surface de dépôt, le cyanure d'argent et de potassium est excellent pour l'argenture. Le protoxyde d'argent peut être produit au moyen du chlorate de soude et d'une anode d'argent, le peroxyde au moyen de l'azotate d'argent sur une anode de platine. Il est facile d'obtenir les sels suivants par le courant : le cyanure d'argent, le sulfite qui tombe de l'anode et ne se redissout que par l'agitation et la présence de la soude pour faire le sel double, le phosphate, l'arséniate, l'arsénite, l'azotite basique et le carbonate.

709. Actions secondaires de l'argent. — L'arsenic est réduit, et peut, selon les cas, se déposer avec l'argent. — Je dissous de l'acide arsénieux et de l'azotate d'argent dans l'ammoniaque. A 0°,6 par décimètre carré, selon le dissolvant employé pour nettoyer la cathode, j'ai, avec l'acide chlorhydrochlorique, un précipité de chlorure d'argent tout rouge, coloré par l'arséniate d'argent, et, avec l'acide azotique, un précipité jaune d'arsénite, devenant rouge en chauffant. A 0°,04 ou 0°,1, ces caractères disparaissent ; le sulfure de potassium, nouvellement préparé, précipite en noir ; filtré et traité par un acide, il n'a donné aucune trace de sulfure d'arsenic, et les précipités formés par l'acide chlorhydrique sont blancs cette fois, mais toujours l'électrolyte noircit par de l'arsenic qui y flotte.

L'argent se dépose, exempt de silicium. — Je prépare nouvellement de l'acide fluosilicique dans du platine, pour l'avoir absolument pur, et

je le filtre dans du papier-filtre, soutenu par un triangle de platine ; puis, j'y dissous de l'oxyde d'argent. Le dépôt d'argent est très beau, comme avec l'azotate ou le fluorure (708) ; dissous dans l'acide azotique, puis neutralisé par l'ammoniaque, il ne donne aucun dépôt de silice, même en ajoutant de l'acide acétique goutte à goutte, pour avoir la neutralisation absolue. Le courant essayé fut tour à tour de 0ᵃ,66, puis 0ᵃ,08 par décimètre carré.

Mais le liquide ayant passé la nuit dans du verre, le lendemain il y a un dépôt blanc sur l'anode, que l'acide chlorhydrique dissout : silice, et il s'y forme un dépôt noir, que l'acide sulfureux enlève instantanément : bioxyde de manganèse ; le verre a déjà été attaqué, mais le dépôt à la cathode est toujours de l'argent pur.

Cette dernière expérience montre toutes les difficultés qu'il a fallu tourner pour les dissoudre tous deux dans le même bain, là où les chlorures et les dissolutions sodiques échoueraient à cause de l'argent, et l'ammoniaque à cause de la silice. Les difficultés ne sont pas moindres vis-à-vis de l'antimoine. Le but de ce paragraphe est de voir, pour les analyses ou l'affinage, les impuretés qui peuvent se trouver dans les dépôts métalliques. Or, avec l'arsenic, toujours au maximum d'oxydation il s'est montré irréductible ; pour le silicium, j'ai dû prendre généralement un liquide qui est, à lui seul, une découverte faite au cours de mes travaux sur l'aluminium, et qui en contenait des masses ; ce que j'ai obtenu était impondérable ; je ne pouvais souvent le juger qu'en le laissant passer la nuit, pour se rassembler en un petit flocon. Pratiquement, il n'y en a jamais. L'antimoine, étant insoluble dans l'acide azotique, ne peut être cherché que dans les fluorures, ce qui lui enlève beaucoup d'intérêt en pratique. Je l'ai essayé cependant : L'ANTIMOINE ET L'ARGENT SE SONT DÉPOSÉS ENSEMBLE.

L'électrolyse de l'azotate d'argent ne donne aucune coloration avec le sulfate ferreux ; pourtant il est certain que le séjour prolongé de l'argent en poudre dans l'azotate donne de l'azotite basique ; mais, dans le peu de temps que j'ai soumis ce sel à l'électrolyse, il ne s'en est pas fait. L'acide sulfurique n'en a pas dégagé non plus de bioxyde d'azote. Donc pratiquement il ne s'en fait pas.

Ajoutons que l'argent est très sensible à l'action du soufre, de l'hydrogène sulfuré, des polysulfures alcalins, et ses sels à celle de la lumière et des matières organiques. Il forme une masse de composés insolubles comme les chlorure, bromure, iodure, cyanure, sulfate, phosphate, arsénite et arséniate, carbonate, silicate, chromate, etc.

Quant à son rang de dépôt, nous l'avons assez étudié, dans les chapitres précédents, pour n'avoir pas à y revenir. Rappelons seulement qu'il se dépose avec l'or et le mercure.

710. Dosage à l'état métallique. — L'argent est généralement dosé, pour les monnaies, par la coupellation, ou mieux par la méthode de Gay-Lussac : par une dissolution de chlorure de sodium et la pipette graduée, jusqu'à l'absence de précipité. Mais, dans les laboratoires, pour oxyder complètement le mercure, dissoudre le chlorure de plomb et de bismuth, il vaut mieux l'acide chlorhydrique, ou une eau régale, qui est encore meilleure, et on a un résidu de chlorure d'argent insoluble. Cette méthode tranche la question pour la séparation du mercure et de l'or avec l'argent ; mais le chlorure d'argent est assez difficile à calciner et à peser ensuite. On le lave donc, et on le dissout dans le cyanure de potassium, puis on l'électrolyse, avec une anode en iridium, ce qui simplifie considérablement cette fin d'opération. On pourrait aussi, avec le zinc pur et l'acide sulfurique, le réduire à l'état métallique ou même par le courant, comme pour le phosphate et l'arséniate (**161** et **177**).

711. Emplois de l'argent. — L'argent, nous l'avons dit plus haut, remplit, depuis un temps immémorial, un rôle monétaire, concurremment avec l'or, le bronze et, depuis quelque temps, le nickel et ses alliages.

La loi du 18 germinal an III a institué, en même temps que le système métrique, l'unité monétaire portant le nom de *franc* ; celle du 28 thermidor de la même année, en répétant les termes de la première, que le titre de la monnaie d'argent serait de 9 parties de métal pur et 1 partie d'alliage, que la pièce de 1 franc serait à la taille de 5 grammes, celle de 2 francs de 10 grammes, et celle de 5 francs de 25 grammes.

Huit ans plus tard, la loi du 7 germinal an XI (28 mars 1803), en confirmant les deux premières, ordonna de frapper des pièces d'or de 20 francs, au même titre, à raison de 155 au kilogramme. 1.000 grammes, divisés par 155, font $6^{gr}.451$ pour le poids d'une pièce de 20 francs et portent la valeur de l'or à $155 \times 20 = 3.100$ fr. le kilogramme, dans la monnaie à 9 dixièmes de métal pur, soit 3.444 fr. 44 pour l'or à $\frac{1.000}{1.000}$. L'argent, étant compté à 1 franc les 5 grammes, y vaut 200 francs le kilogramme, et porte l'argent pur à 222 fr. 22. La relation de valeur des deux métaux est de $\frac{1}{15.5}$.

Comme ils avaient été frappés à leurs prix, toutes les nations frappèrent l'or et l'argent dans les mêmes proportions respectives, mais avec des différences, comme poids et comme titre, qui tiennent surtout à ce que le système décimal et le système métrique, d'où est venue l'unité de poids, le *gramme*, n'avaient pas encore été adoptés par les autres pays, qui avaient chacun leurs mesures locales.

Nous avons rappelé (**701**) la *Convention monétaire* passée entre la

France, la Belgique, l'Italie, la Suisse et la Grèce, en 1865, et 1868 pour la dernière de ces puissances, où, ces Etats, mettant leurs pièces au même poids et au même titre, les pièces originaires de l'un circulaient librement chez les autres. D'ailleurs, nous acceptions les pièces de tous les pays, selon leur titre et leur poids, moyennant un léger droit de frappe ou de change. Nous venions d'abaisser le titre dans les monnaies d'argent inférieures à 5 francs à 835 millièmes; la *Convention* adopta cette réforme. De plus, on démonétisa les anciennes pièces de cette catégorie.

D'autres pays, comme l'Espagne, la Bulgarie, la Roumanie, la Serbie, la plupart des Républiques de l'Amérique du Sud, sans avoir de convention qui en permette l'échange, ont adopté le même système monétaire.

Mais la relation des deux métaux, qui était de $\frac{1}{15,5}$ en 1803, ne se maintint pas au même taux après 1873. L'Angleterre, en 1816, avait adopté l'unique étalon d'or ; l'Allemagne l'imita en 1873, les États-Unis en 1878 ; ces États avaient bien une monnaie d'argent comme monnaie d'appoint à l'intérieur de leurs frontières, mais, pour les monnaies d'argent venues du dehors, les prenaient au cours de l'argent métallique à la Bourse de Londres. De là la limitation de la frappe de l'argent en 1873, sa suspension pour les pièces de 5 francs en 1876, l'interdiction de les frapper, reprise dans la *Convention* au renouvellement de 1878, et la réglementation à 6 francs par habitant, dans celui de 1885, pour les pièces d'argent inférieures à 5 francs.

De manière que, dans toutes les grandes puissances, qui sont surtout les puissances européennes, l'argent a perdu son rôle monétaire, et ne l'a conservé que pour les besoins du public, où l'on met à sa disposition des pièces d'argent, de bronze, de nickel ou du papier, qu'il accepte parce qu'on les lui garantit, et qu'elles ont l'estampille de l'État, bien que de valeur intrinsèque inférieure à leur titre.

Les nations américaines et asiatiques, en un mot toutes celles qui ne se sont pas ralliées à l'étalon d'or, continuent de frapper des pièces d'argent dans les mêmes conditions que par le passé, mais leurs monnaies ne sont acceptées qu'au cours du jour, pour l'argent métallique qu'elles contiennent, dans les pays ralliés à l'étalon d'or; elles ne varient pas dans les autres. Les poids et les titres sont les mêmes et n'ont pas changé.

La réforme monétaire du Japon, en 1897, en abaissant le poids du yen d'or de 1gr,667 à 0gr,833, n'a fait que consolider l'argent à sa valeur, en supprimant l'écart des métaux, et en frappant l'or à son prix en argent. Celle de la Russie, à la même époque, en amenant la pièce d'or de 10 roubles à 8gr,602 au lieu de 12gr,903, l'a frappée au cours où il était en rouble-papier sur les marchés européens.

Mais l'argent est toujours resté dans les pièces des États, au même poids et au même titre, selon la relation ancienne de 1 à 15,5 ou 1 à 16,47 au Japon et 1 à 15,98 aux États-Unis, ce qui ne fait pour ces deux peuples qu'une très légère variante (consulter pour la partie technique l'*Annuaire des Longitudes*, où l'on trouvera tous les renseignements à ce sujet).

Ajoutons, pour être complet, que l'Italie, en 1894, s'est retirée de la *Convention* pour les pièces d'argent divisionnaires, qui ne circulent plus en France, mais continue à en faire partie pour les pièces d'or et pour les pièces de 5 francs en argent.

Indépendamment de son rôle monétaire, l'argent est employé comme métal de luxe pour la confection d'une masse d'objets qui servent à la décoration des tables et des buffets. Comme il exige des soins de nettoyage quand il a noirci, il est moins indiqué pour les objets qu'on ne déplace pas, tels que pendules, suspensions ou candélabres. La bijouterie en fabrique des montres, des chaînes et des objets de parure, d'un prix moins élevé que ceux en or, pour les bourses qui n'y pourraient atteindre. Pour tous ces usages, il est allié au cuivre.

La tolérance, pour les pièces d'argent de 900 millièmes, est de 2 millièmes et, à 835 millièmes, de 3. Dans la vaisselle et les médailles, le titre est de 950 millièmes, et la tolérance de 2 millièmes. Celui de la bijouterie est de 800 millièmes, et la tolérance de 5.

L'argent, allié à l'or, lui communique des nuances pâles ou vertes, souvent recherchées. On le dore également pour faire le vermeil.

Au lieu de déposer sur le revers des glaces un amalgame d'étain, pour leur donner la faculté miroitante, on les argente aujourd'hui. Il y a le procédé Petitjean, au moyen de l'acide tartrique et de l'azotate d'argent ammoniacal, mélangés et chauffés à 40° sur la glace bien nettoyée, et le perfectionnement Lenoir, qui traite ce dépôt par le cyanure de mercure et de potassium, le saupoudre de zinc en poudre, et provoque la formation d'un amalgame d'argent très adhérent.

712. Oxydes d'argent; leur production. — On obtient le protoxyde d'argent, AgO autrefois, Ag^2O aujourd'hui dans les nouvelles formules, en attaquant une anode d'argent dans une dissolution de chlorate ou de perchlorate de soude (708). Si l'on craint que le chlorate de soude, produit par électrolyse, ne contienne quelques traces de chlorure de sodium, qui formerait des dépôts de chlorure d'argent insoluble sur l'anode, on le purifie par deux ou trois cristallisations. On a un oxyde d'argent très pur, mais qu'il faut préserver de la lumière, avant de le redissoudre dans les acides, pour la fabrication des sels d'argent.

Le peroxyde d'argent, que nous avons obtenu dans l'électrolyse de

l'azotate d'argent, avec anode de platine, en beaux cristaux, et qui s'est retrouvé à l'état de poudre, dans l'électrolyse, avec anode d'argent, des sulfates ou carbonates solubles, est un composé mal défini, qui entraîne une partie des sels où il se forme. Ce n'est donc pas un produit de dosage ou de fabrication; au contraire, c'est une impureté qu'il faut éviter, en choisissant des acides qui attaquent bien l'anode, ou, en cas d'électrolyse avec anode insoluble pour dosage, en évitant les sels oxygénés, qui peuvent seuls le produire. Ce procédé est plus sûr que de recourir aux substances qui le détruisent : acides à chaud, ammoniaque, acide sulfureux, etc.

713. Caractères et emplois des sels d'argent. — Le caractère dominant de ces sels est leur grande instabilité.

Tous les corps avides d'oxygène les réduisent : sulfate de protoxyde de fer, acides phosphoreux, hypophosphoreux, fer, zinc, cuivre, et le mercure, qui le retient à l'état d'amalgame, les matières organiques. Ceux qui contiennent dans leurs éléments des matières combustibles déflagrent ou détonent à une température déterminée. Explosifs : l'oxalate à 140°, le cacodylate à 210°, l'aconitate à 148°. L'oxyde d'argent forme avec l'ammoniaque, en le desséchant ensuite, de l'argent fulminant, et l'argent forme un fulminate, comme le mercure, que l'on prépare de même.

La lumière décompose le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent, principe de la photographie, qui, en concentrant sur une plaque de verre, garnie de gélatino-bromure, une reproduction des objets extérieurs, au moyen d'une lentille, dans une chambre noire, forme des clichés ou négatifs, où les parties lumineuses sont remplacées par des ombres et réciproquement. Un second tirage sur du papier albuminé et sensibilisé par l'azotate d'argent donne le positif ou la reproduction exacte. Ses sels les plus stables, comme l'azotate, se décomposent en présence de la lumière et des matières organiques.

Le caractère le plus saillant des sels d'argent est de former avec l'acide chlorhydrique ou les chlorures un précipité de chlorure d'argent. Cette propriété s'étend même au chlore, qui les transforme en chlorure, mais alors il est mêlé de chlorate qui se dissout.

Emplois des sels d'argent. — La propriété des sels d'argent d'être décomposés par la lumière les fait employer en photographie, et pour le cinématographe, qui en est un dérivé. Dans la photogravure, on remplace par le bitume de Judée sur une plaque de zinc ; partout où la lumière l'a actionné, il laisse passer l'acide, mis ensuite pour creuser le zinc, et ainsi l'encre d'imprimerie ne prend pas où la lumière a donné. On a d'un seul coup des positifs.

L'azotate d'argent fondu forme la pierre infernale, pour cautériser les plaies, le cyanure sert pour les bains d'argenture galvanique, l'azotite pour préparer les azotites purs par double décomposition, le fulminate pour les jouets d'enfants, le sulfate pour séparer et réduire l'argent par le cuivre en métallurgie.

En outre, le chlorure d'argent, fondu sur un ruban d'argent, forme le dépolarisant de la pile Warren de La Rue, qui est peu employée. Son voltage est de 1v,02, mais elle est chère et très résistante.

714. Production de ces sels. — Les sels solubles s'obtiennent en dissolvant l'oxyde, que nous avons produit (**712**), dans les acides correspondants : azotique, chlorique, perchlorique, fluorhydrique ; les sels insolubles par double décomposition : cyanure, sulfure, sulfate, phosphate, arséniate, etc. Cependant on peut en produire un certain nombre directement, tels que le cyanure, le sulfite, le phosphate, l'arséniate, l'arsénite, le carbonate, comme nous l'avons vu (**708**).

Au **149**, nous avons étudié la production des azotites de potasse et de soude par le courant, reconnu l'utilité d'éviter complètement l'intervention de l'acide carbonique de l'air dans cette opération. Ils ne restent donc mêlés que de l'azotate restant et d'un excès de base presque inévitable dans cette préparation. Au moyen de la burette graduée, on y verse de l'acide azotique goutte à goutte et en agitant, jusqu'à l'apparition du dégagement de bioxyde d'azote. Il suffit de traiter par l'azotate d'argent, en liquide aussi concentré que possible, pour avoir un précipité d'azotite d'argent, qu'on lave et qu'on décompose ensuite par le chlorure correspondant à l'azotite que l'on veut produire : on l'obtient dans un grand degré de pureté.

L'électrolyse à froid a été suffisamment étudiée au **708** et dans le reste de ce chapitre. L'électrolyse à chaud est très restreinte et ne donnerait rien de remarquable.

715. État naturel de l'argent. — L'argent se trouve dans un grand nombre de localités, quelquefois uni au chlore, au brome, plus souvent à l'état de sulfure, dans des sulfures naturels. La proportion où il y figure est toujours très restreinte. Citons notamment les galènes argentifères, qui en contiennent de 0,0001 à 0,0003, quelquefois 0,005, rarement 0,01, le sulfure de cuivre de 0,0002 à 0,011 ; la blende, la calamine en renferment quelquefois des traces. On le signale comme uni non seulement au soufre, mais en sus à l'arsenic, à l'antimoine, et formant un grand nombre de composés, qui dérivent des sulfures.

Les statistiques américaines donnaient, pour la production des divers pays en 1904, en milliers de kilogrammes :

Mexique	1.892
États-Unis	1.795
Australie	453
Bolivie	189
Allemagne	180
Espagne	152
Canada	116
Japon	100
Pérou	94
Autres provenances	268
TOTAL	5.239

ARGENTURE

REMARQUE PRÉALABLE. — Je tiens à déclarer, comme pour la dorure, que, pour tout ce qui concerne le plaqué, l'argenture à la feuille, à la pâte, au trempé, comme pour la préparation et l'achèvement des pièces, la nécessité de les remuer pendant le dépôt, pour la balance argyrométrique, la désargenture, le niel, l'oxydé, etc., on trouvera tous ces détails dans le *Guide pratique du doreur, de l'argenteur et du galvanoplaste*, par *Roseleur*, auquel je renvoie purement et simplement. Ce que je me réserve, c'est uniquement la discussion scientifique des formules.

716. Théorie du bain. — L'argenture est une science tellement entrée dans nos mœurs, dont les merveilles de tout genre ont pris un caractère de généralité si grande, que j'aurais mauvaise grâce à discuter des procédés qui ont partout fait leurs preuves. Comme nous l'avons vu (708), le cyanure d'argent et de potassium est le bain qui nous a fourni les meilleurs résultats. C'est celui qu'on emploie de temps immémorial, et celui qui est indiqué dans *Roseleur*.

Il le compose donc en mettant :

Eau distillée	10 litres
Cyanure de potassium, première qualité	500 grammes
Cyanure d'argent provenant de 250 grammes d'argent vierge.	

Il y a 2,32 équivalents d'argent ; il semble donc qu'il suffise de 4,64 équivalents en cyanure, soit 300 grammes, pour faire le sel double, car le cyanure d'argent est fait à part, et dissous ensuite. Pourquoi donc cette quantité surabondante, qui, dans un bain de cuivre, de nickel ou de zinc, redissoudrait tout le métal à la cathode ? Il est vrai que l'argent et l'or ne s'y dissolvent pas, comme les précédents, en dégageant de

l'hydrogène, mais ont besoin du concours de l'oxygène de l'air, et c'est moins à craindre.

Il condamne l'emploi de l'azotate ou du chlorure, qui eussent laissé, par leur décomposition avec le cyanure de potassium, de l'azotate de potasse ou du chlorure de potassium dans le bain, et son bain risquerait de n'être plus conducteur, absolument comme le bain fait avec l'ammoniure d'or, puis il dit assez souvent qu'il se méfie de la pureté des cyanures du commerce; enfin, il s'adresse à la grande industrie, il s'agit d'un bain qui se décompose par l'acide carbonique de l'air, et il craint l'accumulation des sels qui viendraient cristalliser sur les dépôts, et les altérer. Mais il reconnaît que, pour des amateurs et des opérations de courte durée, il n'y a aucun inconvénient à dissoudre l'azotate ou le chlorure d'argent dans le cyanure de potassium. Effectivement, car nous pouvons opérer ainsi dans les analyses et pour des travaux de laboratoire.

Mais, si nous voulons argenter des objets en fer, en zinc, en plomb, préalablement cuivrés légèrement à la surface, et dont la mince pellicule de cuivre serait attaquée, nous sommes obligés, il le reconnaît, de saturer d'abord le bain de sels d'argent. Il faut même éviter l'amalgame qui enlèverait le cuivre et transporter directement du bain de cuivre au cyanure dans le bain d'argent au cyanure. Exception est faite seulement pour les forts dépôts au sulfate de cuivre, dont on se sert pour produire les beaux mats.

Il fait fondre les 250 grammes d'argent vierge dans l'acide azotique pur à 40°, évite les gaz délétères qui se dégagent, dessèche, calcine légèrement pour détruire un peu d'azotate de cuivre inévitable dans l'argent le plus pur, redissout, puis précipite par l'acide cyanhydrique. Pourquoi pas par le cyanure ?

On en aurait, puisqu'on dose ainsi l'acide cyanhydrique contenu dans le cyanure ; mais un excès ferait perdre des sels d'argent dans le lavage, trop peu ne précipiterait pas tout, et on en perdrait également. Sans doute on peut recourir à l'acide azotique, mais on s'exposerait à faire dégager un gaz éminemment toxique, et, si le cyanure est impur et contient des carbonates, l'acide carbonique se dégagerait à son tour, en entraînant ces vapeurs très dangereuses avec lui.

Si l'on préfère produire son cyanure d'argent par électrolyse, on a vu (708) qu'en attaquant une anode d'argent par l'acide azotique mêlé d'acide cyanhydrique, on en obtiendrait.

Je le prépare, comme l'indique *Roseleur*, en n'employant que des produits purs, mais le cyanure d'argent est altérable à la lumière; j'ai un résidu brun, en le dissolvant dans le cyanure de potassium ; je filtre : la liqueur est redevenue incolore, mais, au bout d'un an, je la retrouve noircie dans l'armoire où je l'ai rangée ; l'acide cyanhydrique s'est de

même altéré. Excellent bain, mais altérable, ainsi que les produits qui servent à l'obtenir.

717. Essai de ce bain d'argent. — J'ai opéré avec un courant de 0ᵃ,3 du décimètre carré sur du laiton et sur du cuivre rouge. J'ai obtenu une très belle argenture, qu'il m'a été facile de polir avec le brunissoir et le colcothar. *Hospitalier* conseille 0ᵃ,15 à 0ᵃ,50, et *Roseleur* 0ᵃ,25. Ce dernier courant m'a paru excellent.

Toutefois je préviens le lecteur que l'argenture, comme la dorure et tous les dépôts métalliques de ce genre, exige une certaine pratique, des tours de main qu'on n'apprend bien qu'en s'exerçant, soit qu'il s'agisse du décapage, soit du passage à l'azotate mercurique; la moindre négligence, la moindre erreur empêcheraient le succès de l'opération. L'argenture est un art.

718. Essai du cyanure de calcium au lieu du cyanure de potassium. — On conseille quelquefois les cyanures de calcium ou de baryum, qui n'ont pas l'inconvénient, comme celui de potassium, de se charger de carbonate de potasse au contact de l'acide carbonique de l'air; l'acide carbonique y forme des précipités de carbonates insolubles et inertes, et il suffit de décanter et de renouveler le cyanure de calcium ou de baryum pour avoir un bain neuf. Ces cyanures conduisent un peu moins, le courant est gêné par les dépôts de carbonates insolubles. J'ai indiqué (**344**) le moyen de préparer par l'électricité le cyanure de calcium, et sa véritable utilité, qui est de revivifier les bains de cyanure de potassium, en précipitant leur acide carbonique, et leur restituant l'acide cyanhydrique qu'ils avaient perdu.

Toutefois, quand ils contiennent trop de métaux étrangers, ou qu'ils se sont décomposés spontanément, il faut quand même les renouveler intégralement.

719. Derniers essais. — On produit souvent, à la surface de l'argent, une légère sulfuration, que l'on appelle improprement de l'*argent oxydé*, en plongeant les objets dans un sulfure alcalin, auquel on a fait absorber un excès de soufre : polysulfure. Peut-on le reproduire par le courant? Je l'ai essayé ; l'acide sulfureux, réduit au pôle négatif, donne du soufre qui flotte dans le liquide, et l'argent y a à peine noirci. Les sulfures alcalins donnent du soufre à l'anode, tachent l'argent et le salissent, mais ne lui communiquent pas une teinte agréable.

L'ART NOUVEAU ne réussit pas mieux pour l'argent. L'arsénite de soude, au pôle négatif, le noircit, l'arsenic flotte dans le liquide : je n'obtiens rien de pratique. Le plombite de potasse, au pôle positif, lui communique une teinte brune uniforme, et rien de l'irisation ordinaire des métaux.

L'ARGENT DANS LA MER

720. — Si l'or, qui se trouve à l'état de paillettes dans le lit de l'Océan, n'est pas extractible, en est-il de même de l'argent ? La solubilité des sels d'argent, utilisée en métallurgie, dans le chlorure de sodium, dont la mer a reçu déjà des quantités dans le tribut des rivières, qui s'alimentent auprès de mines de sel gemme et de mines d'argent, lui a permis d'emmagasiner une proportion de ce métal, estimée à 0,00000001, sous forme de chlorure d'argent et de sodium. Dans quelles conditions peut-on l'extraire ?

Cette quantité, qui correspond à un cent-millionième, si elle est exacte, serait d'un kilogramme dans 100.000 mètres cubes. Comme le courant d'une pile ou d'une dynamo serait annulé, en lui faisant traverser un conducteur aussi parfait, qui laisse à peine parvenir en Amérique quelques fractions de celui qui est envoyé par les câbles, si bien isolés pourtant, qui transmettent les dépêches au travers de l'océan Atlantique, il faudrait un bassin de cette contenance, bien isolé avec de l'asphalte, le construire de 100 mètres de longueur sur 100 mètres de largeur, dans un endroit où la différence entre la haute et la basse mer soit d'environ 10 mètres.

Le courant devant être de 25 ampères par mètre carré, et déposant 100 grammes, il faudrait, pour avoir le temps d'opérer entre deux marées, viser 250 grammes de l'heure, ce qui correspond à 62ᵃ.5, et exigerait une surface de dépôt de 2,5 mètres carrés, et on devrait s'attendre, à cause de l'énorme dilution, à des pertes de rendement qui obligeraient vraisemblablement à décupler ces deux derniers chiffres.

La composition connue de l'eau de la mer ne peut donner au pôle négatif que du potassium, du sodium, du magnésium et autres métaux avant lesquels l'argent se dépose, du silicium, et nous avons vu que l'argent s'était déposé exempt de ce métalloïde, et de l'hydrogène, qui le réduit. L'argent serait donc très pur; c'est la conséquence de toutes les expériences précédentes. A vrai dire, je ne vois que deux écueils théoriques : 1° le chlore s'y rendrait et l'iode, qui se trouve dans l'eau de la mer, sous l'influence des acides et du chlore, pourrait produire de l'acide iodique, qui donnerait de l'iode à l'endroit même où l'argent se dépose ; 2° l'extrême dilution de l'argent ne l'empêcherait pas de se déposer, mais pourrait amener des mécomptes dans le temps de l'opération.

Quant à diminuer l'étendue du bassin, il n'y faut pas songer. Un bassin de 10 mètres de côté ne contiendrait que 10 grammes, soit 1 fr. 13 en argent pur, et de 10 mètres sur 100 mètres, 100 grammes, soit 11 fr. 30. Ce ne serait plus rémunérateur.

Encore faudrait-il des essais en petit avant de lancer des actions.

La solution sera dans l'un des chapitres suivants (727).

CONCLUSION

POUR LES MÉTAUX QUI SE DÉPOSENT A L'ÉTAT MÉTALLIQUE DANS LES BAINS ACIDES

---

721. Caractères nouveaux de cette électrolyse; difficultés à vaincre; succès complets. — A peine sera-t-il question encore, dans cette étude, des fours électriques; pourtant les procédés Goldschmidt, comme pour le cuivre chromé, pourraient encore être employés. Toutefois le cuivre est volatil à cette température, et on en perd une partie à l'état de vapeur.

Il n'y a plus de nécessité de neutraliser, ce qui, pour les analyses, permet une séparation électrolytique absolue avec les métaux précédents. L'ordre des dépôts n'est plus celui de la classification Thénard, et y sera étudié avec le plus grand soin.

L'ÉTAIN ouvre la série de cette longue et dernière étude. Avec les bains acides, dans les sels stanneux, il ne laisse pas dégager d'hydrogène, et se dépose selon l'équivalent électrochimique. Le chlorure stannique anhydre ne conduit pas, les sels stanniques hydratés conduisent, mais ne doivent leur conductibilité qu'à la présence de l'eau; ce sont, en quelque sorte, des dissolutions de bioxyde d'étain dans les acides ou les bases, que l'hydrogène réduit toujours imparfaitement, et je ne leur ai pas donné d'équivalent, parce qu'ils n'équivalent jamais.

La *cassitérite*, ou bioxyde naturel, est insoluble dans les acides, et difficilement soluble dans les alcalis. Il n'y a qu'un traitement électrochimique rationnel, et qui réussit très bien : en la chauffant avec du charbon au four électrique. Ce dernier n'intervient que comme moyen de chauffage : est-ce bien utile d'y recourir?

Ayant le métal, je peux faire les oxydes; mais les sels d'étain sont décomposables par l'eau, il y a dans ce précipité spontané une partie de l'acide entraîné; puis-je, par ma méthode, obtenir un oxyde pur? Je m'adresse pour cela au sulfate de potasse, qui forme avec l'étain un sel double qui résiste à cette action, attaque bien l'anode, et me donne un

oxyde stanneux pur, sans trace de l'acide précédent, ni de bioxyde (551).

Pour le bioxyde, je profite au contraire de cette décomposition par l'eau, pour attaquer une anode d'étain par un mélange de chlorure de sodium et de chlorate de soude, qui isolent de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorique ; j'opère à 100°, où ces deux acides dégagent immédiatement du chlore, qui porte le sel produit à l'état stannique, et que la soude, formée équivalent pour équivalent, précipite. Un peu d'acide chlorhydrique, versé dans ce mélange, dégage du chlore, s'il reste une trace d'oxyde stanneux qui précipite le chlorure d'or ; un peu de soude ramène la neutralité. Ce procédé m'a parfaitement réussi.

Comme tour de force, j'ai fait même l'acide métastannique, pour prouver que rien n'était impossible.

Avant les oxydes, je les dissous dans l'acide correspondant, et j'ai les sels ainsi.

Par une étude complète sur tous les sels, je n'en trouve qu'un seul qui opère bien, le bain au pyrophosphate. C'est aussi celui de *Roseleur*.

L'*antimoine* a été rejeté dans les métalloïdes pour des raisons électrolytiques, et le *bismuth*, pour son rang de dépôt, se dépose avant le cuivre et le plomb.

C'est donc le PLOMB qui vient immédiatement après. Son électrométallurgie a donné lieu à des difficultés particulières : difficultés de suivre les indications de certains savants pour la fusion du sulfure et sa compression, car il est peu fusible, se réduit pour la moindre cause, et il est de plus très cassant, tandis que sa réduction par les moyens ordinaires est si simple.

Au lieu d'azotate de soude ou d'acétate, l'essai de tous les sels m'a fait conclure au chlorate double de plomb et de soude ; c'est le plus conducteur et celui qui attaque le mieux l'anode, mais le dépôt à la cathode ne se fait bien qu'en redissolvant l'oxyde de plomb dans un excès de soude. De là la nécessité d'un sel neutre à l'anode, alcalin à la cathode. Dans ces conditions, il est difficile d'en faire l'affinage.

N'est-il pas plus simple de réduire le plomb, et de traiter seulement le métal, s'il est argentifère ? L'opération pour séparer ces deux métaux réussit très bien ; l'un reste à l'anode, l'autre se dépose à la cathode. Nous ne l'avons qu'en petites paillettes par un sel neutre ou acide, et l'anode ne s'attaque pas très bien par un alcali. Mais il est si facile de le refondre que je n'ai pas hésité à le conseiller.

Dans mes essais d'électrolyse des sels de ce métal (565), j'ai montré la possibilité, dans les analyses, de déposer tout le plomb à l'anode ou à la cathode à volonté, ce qui sera excessivement précieux pour les séparations de métaux dans les dosages. Au 568, le plomb se déposant à son rang à la cathode, je fais ressortir tous les avantages de cette méthode,

car, à l'anode, il n'est jamais pur dans l'essai des produits industriels, exposés à contenir du bismuth, de l'argent, du manganèse, etc.

La fabrication du protoxyde est encore une nouveauté parfaitement réussie, et, pour que rien ne manque à l'appel, celle du minium lui-même (571). Quant à celle du bioxyde, elle était connue de tous.

Ayant l'oxyde, nous avons les sels, mais plusieurs peuvent être produits directement (574).

Le plombage est sans intérêt, mais l'irisation des métaux nous a permis de savourer toutes les merveilles de l'ART NOUVEAU. Au plombite alcalin, qui les produit, j'ai donné un succédané dans l'arsénite de soude.

Puis vient une étude de tous les accumulateurs passés et présents, et des perfectionnements qu'on pourrait encore en attendre. Cette étude est aussi complète que possible, et, malgré la netteté des conclusions, aucun démenti n'y est apporté par les découvertes qu'une activité fiévreuse amène tous les jours dans cette partie.

Du plomb, nous passons au CUIVRE, qui a des propriétés remarquables, par ses reproductions galvanoplastiques, pour le cuivrage des candélabres et monuments de fonte, la fabrication des tuyaux sans soudure, la pureté du métal déposé, et la confection d'objets de tout genre et de toute forme. C'est grâce au cuivre que le fer et le zinc peuvent se dorer, s'argenter, se nickeler convenablement.

Dans l'électrométallurgie du cuivre, je l'extrais à froid du minerai, je le purifie, je le moule et lui donne les qualités commerciales. Quatre minerais y sont étudiés (594). Ces méthodes économisent un temps considérable. On trouvera (595) des indications sur l'obtention du cuivre pur par ces procédés, des métaux précieux recueillis à l'anode, et une abondance de produits résiduaires qui rappelle l'électrométallurgie du zinc.

Des essais d'électrolyse de tout genre nous donneront l'oxyde cuivrique à l'état pur, propre à être dissous dans les acides pour faire les sels, et l'oxyde cuivreux pur, par action secondaire; un procédé d'analyse qui le sépare dans les bains, avec ses caractères propres, le rendant immédiatement reconnaissable, grâce à sa couleur particulière, puis la fabrication de plusieurs de ses sels obtenus directement.

Le chapitre se termine par une étude complète de la galvanoplastie, celle des piles où le cuivre entre dans leurs éléments, les bains de cuivrage et la théorie des dépôts de laiton.

Le BISMUTH vient ensuite, à son rang de dépôt dans les bains galvaniques, comme un métal mal soumis, qui a des tendances à émigrer dans le camp des métalloïdes. Que de précautions il faut pour empêcher l'eau de décomposer ses sels! Et puis, nous arrivons à la limite d'affinité; faut-il une métallurgie nouvelle pour un métal qui se rencontre généralement à l'état natif? Et pourtant ce chapitre sera intéressant quand même. Du

minerai de Tourtemagne, dans le Valais (Suisse), qui contient du cobalt, du nickel, du bismuth et de l'arsenic, et, comme impureté en plus de l'arsenic, du sulfure de fer, je retire du bleu royal, 1re qualité du bleu d'azur, des lames de nickel pur pour le nickelage, puis le bismuth, en me débarrassant des impuretés : fer, soufre, arsenic.

Pour lui aussi, je prépare son oxyde ; il est très pur, et, pour que rien n'y manque, l'acide bismuthique et le bismuthate de potasse. Par l'oxyde, j'ai tous les sels.

Quant au bismuthage, je ne le conseille pas. Il salit les métaux, sur lesquels on l'a déposé, à la longue.

Il est extraordinaire que les Espagnols aient donné le nom de l'argent dans leur pays : *la Plata*, au pays d'Amérique presque le seul qui n'en ait pas produit. En revanche, ils ont trouvé le petit argent, *platina*, qu'ils n'espéraient pas y trouver. Le prix du petit argent est aujourd'hui plus de soixante-dix fois celui du grand. C'est à qui se le disputera, des chimistes et des électrochimistes, qui ne peuvent s'en passer, et des grandes dames, qui font monter leurs diamants sur platine.

Le PLATINE nous causera une déception très grande. Il est inattaquable dans presque tous les bains à froid, ce qui m'obligera à vous donner une préparation du platine pur, tirée de la chimie ordinaire. Seul le cyanogène l'attaque, et il ne le rend pas par le courant. Je serai obligé de lui donner un remplaçant dans l'iridium. Aussi ai-je dû faire tout ce chapitre par la chimie ordinaire, puis, quand ce métal a été mieux connu, j'ai, à la fin, rajouté une méthode par l'électrochimie.

Je termine par le bain de platinage.

Et si vous me demandez pourquoi il est là ? Il y est parce que c'est le rang où il se dépose dans les dépôts électrolytiques des métaux. Ce métal m'a présenté une nouvelle difficulté, pour le redissoudre, chaque fois que je voulais savoir à quel métal j'avais affaire : il n'y avait pour lui que l'eau régale à chaud ; mais sur quel autre assez inattaquable pour résister à l'eau régale pouvais-je le déposer pour en redissoudre les dépôts ? J'ai pris une lame de platine iridié à 25 0 0, sur laquelle le dépôt se redissolvait, qui n'était nullement attaquée, mais retrouvait dans l'eau régale toute sa beauté et tout son éclat.

Du platine, nous passons au PALLADIUM, et au bain dont on se sert à Besançon pour recouvrir les pièces d'horlogerie et les rendre inoxydables, puis à la famille du platine : chacun de ses membres nous a fait voir des propriétés remarquables, mais je n'ai pu aisément les décider à se séparer de leur famille princière.

Après, nous abordons le MERCURE, qui a des raisons spéciales pour se rapprocher de l'or et de l'argent. Le fait est qu'il ne s'en sépare pas dans les bains, et l'or et l'argent ne se séparent pas davantage entre eux.

Mais je suis tenace, et nous verrons bien. Constatant que le chlorure mercurique ne conduisait pas, et que l'eau faisait tous les frais de sa conductibilité, j'ai dissous du chlorure mercurique et du chlorure d'or desséchés dans l'éther anhydre. L'hydrogène de l'eau ou des acides qui réduisait le mercure ayant disparu, et l'or étant de rang inférieur comme affinité, j'ai eu l'or seul ; nous saurons, pour l'argent un peu plus loin, à quel rang il faut le placer ; mais, pour ce qui est du mercure, j'ai réussi à l'en séparer, en déposant l'argent au pôle positif sur l'anode.

Son électrométallurgie est remarquable. Plus de vapeurs mercurielles, mortelles pour les ouvriers. Il se dépose dans un bain froid ; il tombe, goutte à goutte, à la cathode, tandis que le minerai se dissout à l'anode, et, comme *rien n'est impossible en électrochimie*, pour un pharmacien, qui préfère les sels, j'extrais du minerai directement, dans un bain froid, l'oxyde mercurique soluble dans les acides, et pouvant en fournir tous les sels. Trois actions secondaires travaillent ensemble pour l'obtenir.

L'oxyde mercureux n'est pas non plus oublié : on peut l'obtenir très pur dans une chambre noire, car il est impressionnable à la lumière.

De l'étude des amalgames, soumis au courant, et dont les métaux plus oxydables partent en premier, je déduis une méthode de purification du mercure, que je recommande aux miroitiers, et qui donne des résultats remarquables. Au lieu de distiller dans le vide, avec le luxe d'appareils et les soins qu'exige cette opération, 99 0/0 d'un mercure qui contient 1 0/0 d'impureté, j'enlève par électrolyse ce centième en un tour de main, avec des caractères bien tranchés qui m'indiquent si c'est du zinc, de l'étain ou du cuivre, puis je revivifie instantanément sa surface ternie.

Ayant les oxydes, nous pouvons nous procurer tous les sels. Plusieurs sont obtenus directement.

L'OR, qui a été toujours si avidement recherché par l'humanité, qui est à la base de tant de bienfaits et de tant de crimes, vient à la suite ; mais pourquoi son perpétuel associé, l'argent, ne vient-il qu'après ? Je l'ai dit : ils ne se séparent pas ; or, cela tient à leur commune affinité, il faut donc les étudier, sans les mettre ensemble dans le même bain. Dans les sels d'argent et de palladium, l'argent se dépose en premier ; dans ceux de palladium et d'or, c'est le palladium. Donc l'ordre des dépôts est : *argent*, *palladium*, *or*, et l'or est bien ici à sa place. Dans les analyses, je me sers d'eau régale : l'argent est toujours séparé à l'état de chlorure ; ceux qui se servent d'acide azotique ne dissolvent pas l'or ; la vérité est qu'il n'y a que très peu de bains qui les dissolvent ensemble.

Les plus pratiques sont ceux de cyanures ; en mêlant ensemble les bains d'or et d'argent, on a l'or vert ; d'or et cuivre, l'or rouge ; les trois, l'or rose.

Dans la métallurgie de l'or, on se sert du mercure, du cyanure, du chlore ou du brome. Je compare leurs effets un peu lents, et j'indique un dissolvant dont l'effet est presque instantané, et, moyennant une légère addition qui constitue un excellent bain de dorure, fait sortir l'or d'un tas de quartz aurifère et le rassemble sur une petite lame d'or ou de platine, où il est aisé de le reprendre. Aucune combinaison de l'or ne résiste à ce réactif de premier ordre.

Son inaltérabilité nous permet, dans l'affinage électrolytique des métaux, de le recueillir dans les anodes. Elle n'empêche cependant pas de fabriquer l'acide aurique, soluble dans les acides qui donnent des sels avec lui, ou dans les alcalis, et de préparer tous les sels d'or existants.

L'électrolyse de ses sels réussit mieux dans les cyanures. Je donne un bain à froid, déjà connu et employé, et, comme les autres indiqués à chaud ne réussissent pas, je lui ajoute ce qui manquait pour travailler à chaud, de manière que je n'en ai qu'un : le plus parfait de tous, d'après de très nombreux essais. Je termine par une étude sur l'Art nouveau, et un moyen, par des produits d'électrolyse, de revivifier les bains.

L'ARGENT, qui commence les fortunes que l'or termine, vient en dernier comme rang d'affinité, c'est-à-dire qu'il se dépose en premier de ses alliages, si on ne tient pas compte de ceux de mercure et d'or, que l'affinité qui existe entre ces métaux fait déposer ensemble; son importance n'est pas moindre que celle de l'or, comme rôle monétaire exercé dans tous les siècles. Aussi les renseignements les plus complets sont-ils donnés sur les pays où on les extrait, leur production, leur titre dans les monnaies ou dans la bijouterie, et des renseignements sur le rôle qu'ils ont joué dans le monde comme monnaies.

Mais, hélas! si ces deux métaux sont très disséminés à la surface de notre globe terrestre, c'est toujours à l'état imperceptible. La méthode américaine par le mercure à froid est bien lente; la méthode européenne, par le plomb fondu et la coupellation, longue et pénible. Seul l'affinage des métaux par l'électricité donne des métaux très purs, et les métaux précieux par surcroît, dans les *schlammes* des anodes.

C'est pourquoi j'ai donné pour chacun des métaux une méthode de préparation directe par l'électrolyse, fournissant des métaux très purs, et, chaque fois qu'ils en contiennent, livrant le platine, l'or et l'argent enfermés dans leurs minerais. Au lieu de détruire tant de sulfures naturels pour en retirer un peu d'argent, on les utilise par ce moyen qui est certainement celui de l'avenir, et on recueille en plus l'argent.

Pour l'argent, comme pour tous les métaux qui précèdent, j'ai pu, par de nombreux essais d'électrolyse, fabriquer un oxyde irréprochable, soluble dans les acides pour faire les sels, et produire un certain nombre de ces derniers dans mes bains galvaniques; j'ai fait une

étude également sur le peroxyde, qui permet, comme celui de plomb, mais avec moins de force, de constituer des accumulateurs un peu plus chers.

Le caractère des sels d'argent est leur instabilité; nous sommes à la limite d'affinité des métaux, et ses sels se décomposent à la lumière et nous ont dotés de la photographie et de ses applications diverses.

Je termine par le bain d'argenture, altérable, lui aussi, comme tant de composés de l'argent, et qui a rendu déjà tant de services, que tout le monde connaît du reste.

722. Dosage des métaux de cette catégorie. — Le public profane, qui a parcouru toutes les pages qui précèdent, pourrait se demander à quoi bon tant d'expériences de tout genre à chaque métal. Mais, lorsque, après une dizaine d'essais d'électrolyse, j'en ai retiré deux ou trois préparations nouvelles, cela a son importance.

Certaines manquent à l'appel : l'étude des actions secondaires me les donne. Pourtant, de prime abord, beaucoup peuvent paraître inutiles, comme la pureté des produits déposés : elles eurent eu une première pour l'affinage des métaux par des procédés plus parfaits, conseillés à l'électrométallurgie; d'autres sont indispensables à connaître dans les analyses.

C'est ainsi que, pour l'*étain*, il ne m'a jamais, dans les chlorures, donné d'erreur pour les autres dosages, mais son chlorure stannique bout à 120°, le chlore l'entraîne dans son dégagement, et, quand on arrive au niveau de l'étain dans la séparation générale, il a disparu et on ne peut plus le doser.

Le chlorure antimonique bout à 172°, il s'en échappe toujours un peu, il redissout l'antimoine à la cathode, et, pour un dosage d'antimoine, nous échouerions constamment; pour les autres métaux, l'arsenic et l'antimoine se déposent avec ces métaux. On peut encore les reconnaître, mais on ne peut plus les avoir à l'état pur, et, pour le CH. DES ANALYSES qui va suivre, il faut bien que j'aie toutes ces données et que je les compare, pour vous donner une méthode à l'abri de toute critique.

On remarquera qu'au CH. DE L'ÉTAIN (553) j'ai fait un examen des méthodes préconisées par M. *Riban*, puis des modifications introduites par MM. *Hollard* et *Bertiaux*, dans ce but.

AU CH. DU PLOMB (568), je fais la même étude sur les méthodes en cours, je montre les immenses inconvénients qu'on y a rencontrés, avant d'établir la mienne : le plomb se dépose à son rang, à la cathode, séparé de tous les métaux, sauf à le reprendre ensuite à l'état pur, à le déposer à nouveau à l'anode, sous forme de bioxyde.

J'ai donc fait disparaître et reparaître ce dernier à volonté, envoyant le plomb au pôle où je voulais. Il fallait, pour cela, le connaître à fond.

N'est-ce pas ainsi que je suis parvenu à séparer le cobalt du nickel (465) ? Et combien de ces essais spéciaux n'ont eu pour but que de donner le dernier mot sur les accumulateurs?

Au CH. DU CUIVRE (598) et DU BISMUTH (632), je termine l'examen de ma méthode, pour les métaux communs. Toutes réussissent pour le cuivre, la mienne comme les autres (Voir les essais, 596). Or, dans la mienne, par l'acide azotique, j'enlève l'arsenic et l'étain, et je donne ensuite une série de méthodes éprouvées, s'il y a en plus de l'antimoine.

Reprenons maintenant les derniers métaux, en ordre inverse. Ce sont les métaux rares, et l'argent, l'or et le mercure sont exposés à se déposer ensemble. Si je les ai tous trois dans mon bain, l'acide chlorhydrique me débarrasse de l'argent, mis de côté pour être dosé à part; ensuite, c'est le chlorure d'or, sans s'inquiéter s'il contient du mercure. On dose les deux, et on chasse le mercure par la chaleur : l'or reste, et on le pèse seul. Il ne reste que le platine, facile à doser, s'il est seul. Nous n'avons plus à nous occuper ensuite éventuellement que des métaux communs. Mais un examen préalable a dû fixer sur ce que l'on trouve, pour en arrêter la méthode définitive. Je ne puis davantage anticiper sur la méthode d'analyse, puisqu'un chapitre tout entier lui sera consacré bientôt.

Bien des analyses seraient faciles, si on savait d'abord ce qu'il y a, et bien des méthodes réussiraient! C'est donc par là qu'il faudra commencer.

RÉCAPITULATION DES RÉSULTATS OBTENUS

DANS TOUT CET OUVRAGE

723. Abondance et supériorité de ces produits. — Je conseille à mes lecteurs, avant d'aller plus loin, de relire les conclusions qui terminent la série des métalloïdes et les quatre catégories des métaux. Je vous ai dit que tout était possible par l'électricité, et je vous ai indiqué toujours une préparation; je vous ai signalé les précautions pour l'avoir pure, les écueils à éviter, le moyen d'arriver à un excellent résultat. Tout a été analysé, mis au point, contrôlé.

On trouvera les conclusions des métalloïdes, pour les parties les plus intéressantes, **253, 254** et **255**; pour les métaux qui donnent des oxydes solubles à froid, **298** et **299**; pour ceux qui donnent des oxydes insolubles à froid, **416, 417**; pour ceux qui se déposent à l'état métallique dans les bains neutres, **508, 509**, et pour ceux qui se déposent à l'état métallique dans les bains acides, **724, 722**.

Ai-je trompé votre attente? Y a-t-il là une collection complète de découvertes, toutes mises au point? Et qu'est-ce que cela coûte? un peu d'eau qui coule, quelques machines à entretenir, sans dépense de calorique, et j'ai eu la coquetterie de tout extraire des produits de la nature.

Tout est-il avantageux? C'est à chacun de le juger. Celui qui ferait venir des roches aurifères d'Amérique ou d'Asie, et les traiterait loin de tout centre industriel, dépenserait plus d'or qu'il n'en pourrait extraire, et celui qui traiterait dans un pays de montagnes les minerais qu'elles recèlent dans leurs flancs réussirait et pourrait avoir l'or par surcroît. Celui qui extrairait l'iode au Chili ou le brome à Stassfurt y ferait ses frais, ou même qui produirait le bichromate ou l'acide phosphorique au bout de son jardin, auprès d'une chute qui lui appartienne. Les fours électriques de la Savoie réussissent pour les métaux de la famille du fer et leurs aciers, et ceux qui font des produits chimiques avec les chutes des rivières. Les produits de la chimie sont très demandés à notre époque; c'est à chacun de traiter ceux qui sont à sa portée, avec les moyens dont il dispose et selon les besoins de ses voisins, ou pour expédier au loin si le produit a suffisamment de valeur commerciale.

CONCLUSION GÉNÉRALE

724. Forces dont dispose la France. — Le journal *La Nature*, considérant l'importance des travaux exécutés à l'étranger, qui, là comme ailleurs, nous a singulièrement devancés, estimait à 1 million le nombre de chevaux-vapeur dont nous pouvons disposer par nos glaciers, et, en ajoutant les chutes d'eau de nos rivières, de 8 à 9 millions pour les deux réunis, soit de 8 à 9 millions pour la *houille blanche* et la *houille verte*, dont une grande partie n'est pas encore utilisée.

Il nous reste à supputer ce que donnerait la *houille bleue* : le flux et le reflux de la mer. Si l'on consulte l'*Annuaire des Longitudes*, pour savoir la hauteur des marées dans nos ports, on y constate que, faible en Espagne et sur nos côtes de l'Ouest, elle s'élève quand on pénètre dans la Manche. Les chiffres suivants doivent être entendus au-dessus et au-dessous du niveau moyen, pour le flux et le reflux :

Entrée de l'Adour, 2 mètres; d'Arcachon, 1m,80; la Rochelle, 2m,70; Saint-Nazaire, 2m,46; Brest, 3m,21; Saint-Malo, 5m,67; Granville, 6 mètres; le Havre, 3m,50; Boulogne, 3m,90.

Calculons depuis Brest jusqu'à Boulogne, flux et reflux réunis :

6m,42, 11m,34, 12m, 7m, 7m,80, moyenne 8m,9.

L'année 1896, où je trouve ces renseignements, indique ces différences pour l'époque des syzygies (pleine et nouvelle lune) : elles sont moindres aux quadratures (premier et dernier quartier), où l'action du Soleil, au lieu de s'exercer dans le même sens que la Lune, s'exerce en sens rectangulaire, et encore ne sont-elles que des moyennes.

La solution, pour tous les jours de l'année, nous est fournie par l'*Annuaire des marées des côtes de France*. Prenons celui de 1908 pour Saint-Malo, et calculons la différence de hauteur entre les pleines mers et les basses mers, au moment où elle est le plus grande et au moment où elle est le plus petite, sur plusieurs mois :

Le 5 janvier, nouvelle lune, plus grande différence.	$h = 125^{dm} - 11$ [1] $= 11^{m},4$	
Le 28 janvier, dernier quartier, — .	$h = 92^{dm} - 40 = 5^{m},2$	
	moyenne	$8^{m},3$
Le 4 février, nouvelle lune, — .	$h = 126^{dm} - 7 = 11^{m},9$	
Le 11 février, premier quartier, — .	$h = 87^{dm} - 44 = 4^{m},3$	
	moyenne	$8^{m},1$
Le 4 mars, nouvelle lune, — .	$h = 128^{dm} - 4 = 12^{m},4$	
Le 11 mars, premier quartier, — .	$h = 83^{dm} - 48 = 3^{m},5$	
	moyenne	$7^{m},9$
Le 2 avril, nouvelle lune, — .	$h = 126^{dm} - 5 = 12^{m},1$	
Le 10 avril, premier quartier, — .	$h = 82^{dm} - 50 = 3^{m},2$	
	moyenne	$7^{m},65$
Le 1er mai, nouvelle lune, — .	$h = 122^{dm} - 9 = 11^{m},3$	
Le 9 mai, premier quartier, — .	$h = 83^{dm} - 48 = 3^{m},5$	
	moyenne	$7^{m},4$
Le 15 juin, pleine lune, .	$h = 119^{dm} - 13 = 10^{m},6$	
Le 7 juin, dernier quartier, — .	$h = 86^{dm} - 44 = 4^{m},2$	
	moyenne	$7^{m},4$
Le 15 juillet, pleine lune, — .	$h = 122^{dm} - 11 = 11^{m},1$	
Le 7 juillet, dernier quartier, — .	$h = 90^{dm} - 41 = 3^{m},9$	
	moyenne	$7^{m},5$
Le 14 août, pleine lune, — .	$h = 126^{dm} - 7 = 11^{m},9$	
Le 21 août, premier quartier, — .	$h = 88^{dm} - 43 = 4^{m},5$	
	moyenne	$8^{m},2$

La moyenne est pour septembre de $8^{m},05$, octobre $7^{m},9$, novembre $7^{m},55$, décembre $7^{m},2$, et pour l'année $7^{m},75$ ou 0,683 des $11^{m},34$ calculés plus haut, qui sont la différence moyenne de hauteur dans les hautes marées, et que nous avons ainsi pour la moyenne de la marée de tous les jours de l'année.

Les différences de hauteur utiles, comme moyenne de l'année, seraient donc, d'après les mêmes proportions, à Brest de $4^{m},38$, à Saint-Malo de $7^{m},75$, à Granville de $8^{m},20$, au Havre de $4^{m},78$ et à Boulogne de $5^{m},33$; moyenne du littoral, $6^{m},09$.

Et, alors que vous ne trouveriez pas la moitié sur les côtes d'Espagne, voilà ce que produit la poussée des eaux de l'Océan en parvenant à un endroit rétréci comme la Manche ; c'est ce qu'on appelle en mécanique un *bélier hydraulique*. Il y a là plus de 700 kilomètres de côtes qui représentent plusieurs millions de chevaux-vapeur. Peut-on les utiliser ? Si oui, il importe de ne pas nous laisser devancer par l'étranger, qui est déjà beaucoup plus développé que nous pour l'utilisation des forces naturelles.

1. Cet Annuaire comptant en décimètres, j'ai dû rétablir en mètres. La hauteur de la haute mer et de la basse mer est prise sur une échelle dont il faut décompter la partie restante à la basse mer pour avoir la différence de hauteur utile.

725. Une installation fonctionnant par le flux et le reflux de la mer. — Quittons maintenant le port historique de Saint-Malo, et la belle plage de Paramé, et transportons-nous jusqu'à Granville, là où la différence dans les hautes marées atteint en moyenne 12 mètres, à de certains jours 14 mètres, dont la marée moyenne toute l'année est de $8^m,20$; sans doute il y a là des falaises plus gênantes pour les travaux d'art, mais c'est à chacun de choisir son emplacement pour éviter les constructions trop coûteuses. Il y aura quelques jours fériés aux quadratures, où la différence de hauteur sera d'environ 4 mètres, mais on le regagnera le reste du temps, en travaillant avec des forces plus grandes. Les jours lunaires sont de $24^h 50'$ environ, et comprennent deux marées montantes et deux marées descendantes. Un bassin d'un kilomètre carré sur $8^m,20$ de hauteur moyenne emmagasinera :

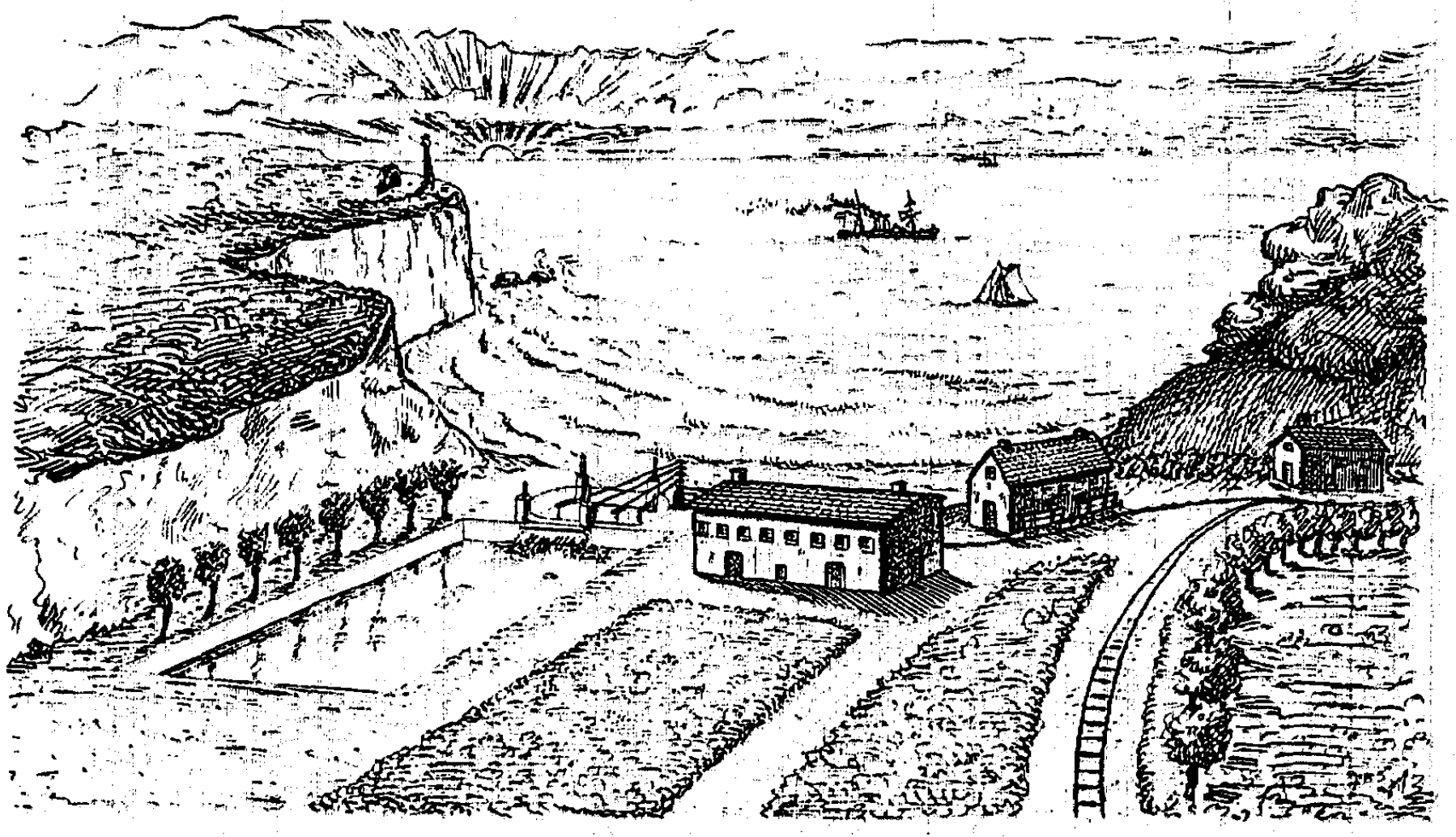
$$1.000 \times 1.000 \times 8,20 = 8.200.000 \text{ mètres cubes ou } 82.000.000 \text{ d'hectolitres.}$$

Les meilleures turbines rendant 75 à 80 0/0, soit 100 kilogrammes, au lieu de 75, tombant d'un mètre de haut, nous aurions ainsi 82.000.000 de fois 75 kilogrammètres utilisables, et, la distance entre une marée haute et une marée basse étant de $6^h 12' 30''$, nous ne les emploierions que pendant quatre heures, pour permettre à l'eau de prendre un peu plus d'énergie : soit donc, en ne comptant qu'un mètre de chute par seconde, pendant quatre heures ou 14.400 secondes, 5.700 chevaux-vapeur, et cela quatre fois par jour, soit pour seize heures de travail. La chute étant en moyenne de 8 mètres et exécutée en quatre heures dans nos appareils, nous pouvons compter sur 2 mètres de chute, et sans inconvénient en doubler le chiffre, avec le genre de turbines que nous conseillerons, soit 11.400 chevaux, c'est-à-dire que, si toute la côte était garnie ainsi sur 700 kilomètres, en ne prenant que la moyenne de $6^m,09$ de tout à l'heure, nous aurions près de 6 millions de chevaux-vapeur.

J'ai commencé mon calcul par un bassin de 1 kilomètre carré ; j'aurais pu le calculer de 1 hectomètre ; j'ai choisi un endroit où la hauteur de l'eau montait de 8 mètres ; j'aurais pu en choisir un où elle ne montait que de 4 mètres ; j'aurais encore eu 28 chevaux. Le premier est une entreprise à faire pour une Société par actions ; la seconde installation peut être faite par un industriel seul : je ne pouvais négliger ni l'une ni l'autre. Il faut creuser jusqu'au niveau de la mer le plus bas, mais on n'est pas obligé de bétonner et de faire des murs artistiques ; il y a des endroits où l'argile suffira comme fond ; quant aux murs, cela dépend de la nature du terrain et de la hauteur (*fig.* 56).

726. Quelle est la meilleure turbine ? — Sachant que les ingénieurs français, en montant une turbine hydraulique de 1.200 chevaux, à Belle-

FIGURE 56.



MOTEUR FONCTIONNANT PAR LE FLUX ET LE REFLUX DE LA MER.

garde, sur la chute du Rhône, avaient examiné les turbines anglaises, françaises et suisses, et déclaré que les turbines suisses étaient supérieures, j'en ai profité, au moment de l'exposition de Vevey, pour visiter les ateliers de la *Société des constructions mécaniques*, qui est dans cette ville de la Suisse.

Le principe en était le suivant :

L'eau, selon sa hauteur de chute, est enfermée dans un conduit en portland s'il y a moins de 10 mètres de chute, ou dans un tuyau en fer ou en acier, s'il s'agit par exemple de 150 mètres. Elle est amenée ainsi sous pression autour d'un cylindre en fer fixe, à l'intérieur duquel est un second cylindre concentrique et mobile, monté sur un axe vertical, appelé à commander le mouvement (*fig.* 57).

Le premier est muni de petites ailettes inclinées A sur sa circonférence ; elles sont destinées à lancer un jet de liquide sur de petites facettes B, qui se présentent perpendiculairement au jet : celui-ci doit les mettre en mouvement et par elles amener la rotation du cylindre intérieur. Un levier central, qui est relié à chacune de ces ailettes, permet de chercher la position exacte, qui donnera le maximum de force, et la construction en est si artistique que le cylindre intérieur, soutenu par les jets d'eau qui l'actionnent, ne pèse pas sur son axe.

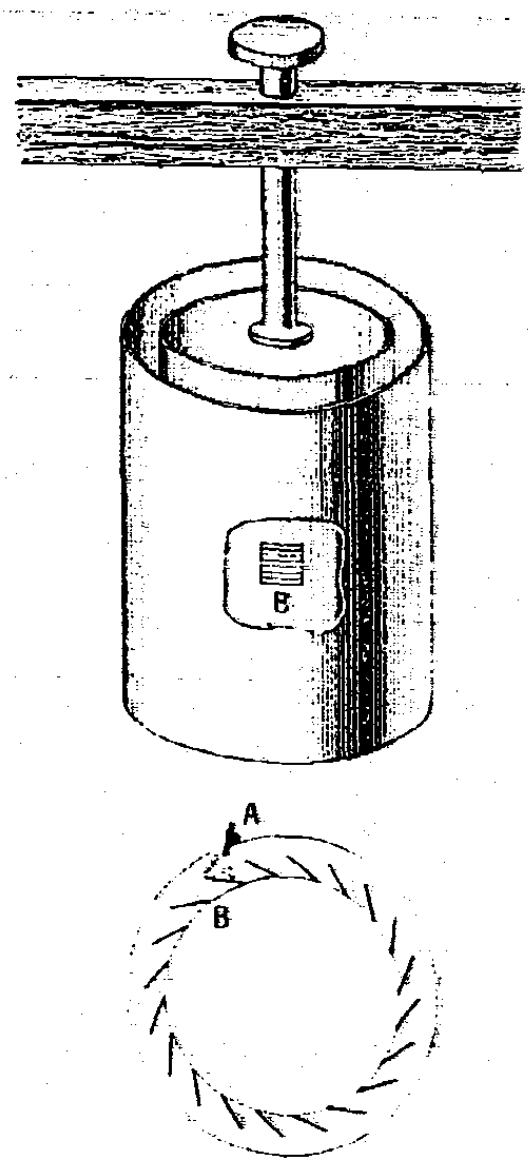


FIGURE 57.

Quelle que soit la perfection de cette construction ingénieuse, il est évident qu'elle est faite plutôt pour des hauteurs, où l'eau peut atteindre 15 kilogrammes de pression par centimètre carré, où le débit est peu abondant, et où l'on ne présente à son échappement que de faibles ouvertures et des surfaces restreintes. Ce n'est pas le cas qui nous occupe.

Tout autre est l'installation des *Forces hydrauliques* à Genève. Le Rhône coule en cet endroit, avec une chute de 4 mètres, et la ville de Genève utilise cette chute pour élever l'eau du lac Léman à 110 mètres de haut et la distribuer à ses habitants. Le mouvement est fourni uniquement par un grand nombre de turbines, dont nous avons reproduit un *fac-simile* (*fig.* 58).

L'eau, qui n'a qu'une pression de 4 mètres (c'est notre cas) débouche

par une vanne D, arrive sous la turbine en A, et tend à la soulever. Celle-ci est garnie sur toute sa circonférence d'ouvertures correspondant à des plans inclinés B, sur lesquels le liquide exerce sa pression, pour leur imprimer un mouvement de rotation. Ce mouvement est communiqué à la turbine, qui est montée sur coussinets, se met à tourner, et actionne les appareils. L'eau s'élève ensuite au-dessus, après son travail accompli, rencontre une nouvelle vanne en E et se déverse en C.

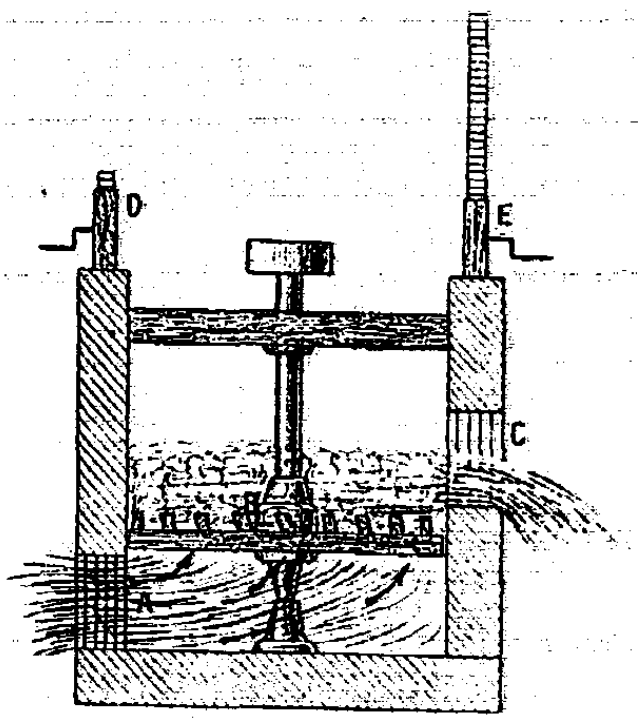


FIGURE 58.

Cet instrument, pour un débit considérable, avec faible pression, est absolument ce qu'il nous faut; mais l'avantage particulier qu'il présente surtout, c'est qu'en construisant les vannes de manière à fonctionner sur toute leur hauteur, on pourrait aussi bien amener l'eau par la vanne E et la laisser écouler par la vanne D. Les fleuves ne remontent pas vers leur source, et la ville de Genève n'a pas besoin de cette modification ; il en est autrement du flux et du reflux de la mer, et l'avantage énorme de cette turbine est qu'elle peut fonctionner sans aucune autre modification, quelle que soit la direction de l'eau.

Elle est du reste très bien construite, et je la recommande.

727. Extraction de l'argent de la mer.— A ce point de nos études, nous avons la connaissance parfaite des produits que nous pouvons faire avec profit : des forces considérables, environ 15 millions de chevaux-vapeur ont été mis à notre disposition pour cela, dont 6 sont empruntés aux forces de cette masse, qui occupe la plus grande partie du globe terrestre, et que les astres balancent sur nos côtes. Que reste-t-il à faire pour une dernière expérience, conseillée à des industries déjà établies et prospères ? Je devance les temps en disant cela, mais qu'a-t-on fait, dans le monde, autrement que de prévoir les faits, de s'assurer de leur possibilité et de les réaliser, quand tout était prêt pour cela ? Christophe Colomb a prévu l'Amérique. Ampère l'électricité des machines, et l'ingénieur prévoit le moteur, qu'un industriel lui commande, avant de l'exécuter. Toute la science est faite de prévisions, quand elles sont justifiées.

Je m'adresse donc à la grande Société, qui a construit un bassin de 1.000 mètres de côté, qui prospère et qui gagne sans cela, et je lui dis :

il y a 11.300 francs d'argent dans votre bassin quand il a 10 mètres d'eau, et pour 9.266 francs à chaque marée moyenne ; voulez-vous essayer de l'extraire ? Je n'y vois qu'un ennui : l'isolement du bassin.

Eh bien ! commençons par celui qui n'a qu'un bassin de 100 mètres de côté, il n'aura que 113 francs d'argent et, si la hauteur n'est que de 4 mètres, 45 fr. 20 à chaque marée, mais l'isolement coûtera un peu moins cher. Que lui faut-il pour cela ? Des électrodes inattaquables ? pas même.

Pour déposer 400 grammes d'argent environ, il faudra 100 ampères-heure ou 25 ampères-heure pendant quatre heures, et, pour que le courant ne dépasse pas 25 ampères par mètre carré de surface de dépôt, nous devrons placer en cathode une feuille de cuivre bien décapée d'un mètre carré. Mais, en raison de l'énorme dilution, il ne serait pas étonnant qu'il fallût dix fois ce débit et cette surface de dépôt.

Mettons que l'eau de mer, à 2,5 0/0 de chlorure de sodium, d'après le tableau du 265 un peu élargi, résiste proportionnellement pour 27,5 ohms-centimètre. La distance est de 100 mètres, et le côté de 100 mètres, ce qui reproduit les conditions des ohms-centimètre, pour 1 centimètre de hauteur, et, pour 4 mètres ou 400 centimètres de hauteur, 100 fois moins, soit :

$$\frac{27^{\omega},5}{400} = 0^{\omega},06875$$

de résistance pour le bassin, s'il était garni d'électrodes sur toute l'étendue du côté positif et du côté négatif. Ce serait trop coûteux, mais adoptons immédiatement la surface dix fois plus grande dont nous avons parlé, soit 10 mètres carrés d'étendue, et échelonnons-les le long du côté, pour avoir le moins de résistance possible, et réaliser les conditions les meilleures déjà examinées (535) entre les lames et les fils, où cette résistance n'est que 1,21 fois celle des lames garnissant entièrement le côté du bassin :

$$0^{\omega},06875 \times 1,21 = 0,0832.$$

Pour produire 25 ampères avec $0^{\omega},0832$ de résistance, d'après la loi d'Ohm :

$$\frac{V}{\omega} = A, \qquad \text{d'où} \qquad V = A\omega,$$

il faut :

$$25 \text{ ampères} \times 0^{\omega},0832 = 2^{v},08,$$

et :

$$2^{v},08 \times 25 \text{ ampères} = 52 \text{ watts}.$$

Mais, s'il est nécessaire de produire dix fois ce courant, à cause des pertes signalées, soient 250 ampères, et 20v.8 pour les faire passer, il faudra 5.200 watts ou 7 chevaux. On obtiendra ainsi 400 grammes d'argent pur.

Si le petit industriel en a, soyez sûrs que la grande Société l'imitera. Mais, après démonstration faite, je serai plus exigeant. Elle n'aura pas seulement l'ennui d'isoler les parois, mais je lui dirai : Vous avez deux cent cinq fois plus d'argent à déposer, il vous faudra 2.050 mètres carrés, et ne nous condamnez pas à raffiner l'argent, déposez-le sur des lames d'argent pur ; vous pouvez avoir des grues pour les soulever et des laminoirs pour les étendre : il vous faut 5.125 ampères.

Le bassin d'un kilomètre de longueur et d'un kilomètre de largeur reproduit également les conditions des ohms-centimètres, pour 1 centimètre de hauteur, et, comme il y a 8m.20 ou 820 centimètres :

$$\frac{27^{\omega}.5}{820} = 0^{\omega},0335,$$

et, avec des lames échelonnées comme plus haut, 1.21 fois autant ou 0ω,0405.

D'après la même loi :

$$5.125 \text{ ampères} \times 0^{\omega}.0405 = 207^{v}.5 \text{ volts.}$$

Il faut une dynamo ou un assemblage de dynamos de :

$$207^{v},5 \times 5.125 \text{ ampères} = 1.063.437 \text{ watts,}$$

qui, divisés par 736, font 1.445 chevaux-vapeur, et, en ne comptant l'hectowatt qu'à 2 centimes, comme à Berlin, feraient 212 fr.60 de l'heure, et, en 4 heures, temps prévu pour l'opération, 850 fr. 40, pour retirer 9.266 francs d'argent au cours de juillet dernier, où l'argent avait monté, et qui, au cours du 12 décembre 1907, ne valaient plus que 7.892 francs.

Encore ce courant, s'il y a des pertes par le dégagement de l'hydrogène dans un sel métallique aussi dilué, peut n'être que le dixième du nécessaire. Si on diminue la grandeur des lames, qui, au point de vue du rendement théorique, n'ont besoin que d'une dimension de 205 mètres carrés, on augmentera par là la résistance du bassin en ohms, et les volts nécessaires pour le traverser.

On peut à la rigueur y mettre plus de temps. Si on opère en 40 heures, au lieu de 4, il faudra 10 fois moins d'ampères, et, la résistance étant la même, conséquemment de volts pour les produire ; il faudra donc 100 fois moins de watts, et, comme on en usera pendant 10 fois plus de temps, la dépense tombera au dixième, mais on aura perdu l'avantage de traiter un grand bassin.

Peut-être est-ce là qu'est la solution, d'en traiter un plus petit, mais il y a une limite aussi.

Un bassin de 10 mètres de chaque côté, à la même hauteur moyenne de 8m,20, n'exigerait plus que 0a,5, et deux piles au bichromate pourraient l'actionner, mais il ne fournirait que 0 fr. 79 d'argent.

Un bassin de 31m,62 de côté, ayant dix fois plus de contenance, exigerait 5a,12 et 0v,207 qui, ajoutés aux volts de décomposition du sel marin, n'exigeraient aussi que deux piles au bichromate, à surface de zinc double de la mienne (46), ou quatre montées en batterie dans le même but, et ce bassin n'en fournirait que pour 7 fr. 89.

Le bassin de 100 mètres de côté semble déjà une moyenne plus acceptable, quoiqu'on puisse encore l'augmenter ; il exigerait 51a,25 et 2v,07, et, en ajoutant ceux nécessités par la décomposition du sel, plutôt 4 volts, soit 205 watts, et en produirait pour 78 fr. 92.

Un bassin de 316m,22 de côté, ayant dix fois plus de contenance, exigerait 512a,5 et 20v,75, soit 10,634 watts, soit 16 chevaux de force, et en produirait pour 789 fr. 20. Si ce n'est pas l'idéal, nous en approchons de bien près.

Enfin un bassin de 500 mètres de côté exigerait 1.281a,25 et 51v,87, soit 90 chevaux de force, et en produirait pour 1.973 francs.

Mais tous ces calculs sont subordonnés à ce fait, c'est que, si, pour une dilution aussi considérable, il faut 10 fois plus d'ampères que ceux qui sont calculés pour opérer dans l'espace d'une marée, il faut 10 fois plus de volts pour les faire passer. Donc 100 fois plus de watts.

La dilution du sel d'argent est trop grande pour que nous puissions être fixés par un essai de laboratoire. Il faut l'essai direct dans le bassin de 100 mètres, qui semble, quant à lui, dans des conditions excellentes pour réussir, et nous fixera pour les autres, car un bassin 100 fois plus grand, contenant 100 fois plus d'argent, exigerait 100 fois plus d'ampères, et 100 fois plus de volts pour les faire passer, soit 10.000 fois plus de watts.

Et la Société qui n'hésiterait pas à traiter le bassin d'un kilomètre carré trouverait déjà 11.400 chevaux dans un bassin semblable sur les 1.445 qui lui sont nécessaires, sauf les pertes de rendement que nous venons d'indiquer, et la production par année lunaire ne serait encore que la cent trente et unième partie de la production mondiale, et ne ferait pas même baisser le métal.

728. Appel à la France. — Je dis aux savants : La science française a fait en général les grandes découvertes scientifiques dont le monde s'est ensuite emparé et a fait son profit. La science électrochimique se développe à pas de géant en dehors de nos frontières : les forces dont

nous disposons sont considérables; aidez-nous à la propager dans notre pays; la plupart y sont encore inutilisées.

Je dis aux jeunes bachelliers : Votre diplôme est suffisant pour comprendre une science que j'ai mise à votre portée; rendez-vous utile à vos semblables, tâchez de gagner votre existence dans une situation indépendante, et en rendant des services sociaux, au lieu de briguer une place plus ou moins aléatoire et si disputée dans des fonctions publiques et des classes libérales déjà encombrées.

Je dis aux capitalistes : Ne comptez pas sur les ingénieurs seuls pour développer les progrès dont vous aimez à jouir; ils ont besoin de vous pour les accomplir. Tandis que vous ne cherchez souvent qu'un placement et un revenu en pays étranger, qui peut-être s'en servira contre nous, cherchez à favoriser ce qui peut donner plus de gloire, de richesse et de bien-être à votre pays; vous en aurez l'honneur et le profit.

Je dis au Gouvernement français : Vos formalités, pour obtenir les autorisations, sont inextricables; elles remontent au temps où la vapeur et l'électricité n'étaient pas encore inventées, et entraînent des pertes d'années d'activité, pour les hommes d'initiative et de progrès, qui veulent être utiles à leur pays. A l'étranger, on ne trouve rien de pareil. Simplifiez les formalités, et permettez au progrès et à la science de se développer plus facilement et plus rapidement en France. Faites plus encore : l'enseignement dans les écoles dépend de vous; mettez, dans les programmes scolaires, l'enseignement de cette science, et faites-nous regagner rapidement tout le terrain que nous avons perdu.

A tous je dis : La France a une position à prendre au milieu du progrès universel; ses richesses sont délaissées, ses forces à peine utilisées. Prenons rang sur ce nouveau *turf*, où le monde nous convie; notre passé nous y donne quelque droit, l'avenir nous y appelle et nous attend, et ne laissons pas les plus beaux fleurons d'une science toute française, qui a transformé le monde, à l'envie et à la rapacité, qui s'en empareront si nous passons indifférents, quand tout avance, progresse et s'étend partout autour de nous.

Et puisse la France ne pas se contenter d'éclairer à l'électricité ses villages et de satisfaire la névrose de la locomotion, mais prendre la place qui lui est due dans la préparation de ces nouveaux métaux, de ces nouveaux alliages, de ces produits si variés, si avidement recherchés de nos jours, et qui fassent estimer dans le monde, comme autrefois, la marque française !

UN DERNIER MOT

SUR LES FORMULES ATOMIQUES

729. L'électrochimie et les équivalents chimiques. — Ce travail fut commencé du temps des équivalents. Si l'on veut bien se reporter au tableau du **22**, tout s'équivalait, aussi bien pour les réactions que pour les préparations électrolytiques, sauf :

1° L'aluminium, le chrome (sels de sesquioxyde), le bismuth et l'or, dont nous avons fait des sesquivalents, pour imiter la formule des sels de sesquioxyde de fer, et, comme on les formulait Al^2, Cr^2, Bi^2, Au^2, la formule de leurs sels était trivalente;

2° Le platine, formulé au double de ce qu'il rendait dans un bain de platinage;

3° Le phosphore et l'arsenic, dont les réactions électrolytiques étaient encore peu connues, qui me rendit moitié, et m'expliqua pourquoi, dans les sels neutres, il lui fallait 2 équivalents de base.

C'était un peu gênant pour les travaux d'électrolyse, mais on nous avait expliqué que les sels d'aluminium et de chrome cristallisaient comme ceux de sesquioxyde de fer; on connaissait bien quelques cas de dimorphisme, mais on en avait pris son parti. Il faut toujours se résigner à quelque chose; il y avait sept corps simples sur quarante qui ne retombaient pas, et les autres éventuellement.

730. L'électrochimie et les poids atomiques. — J'avais étudié avec les anciens livres, mais je fus obligé de suivre les nouveaux. Dans ceux-ci, l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, le carbone, et, si on le range là, l'antimoine, le baryum, le strontium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le manganèse, le chrome, le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, l'étain, le plomb, le cuivre, le bismuth, le platine, le mercure, l'or et le palladium venaient d'être doublés et étaient devenus bivalents. Dans le nombre, l'aluminium, le chrome, le bismuth et l'or étaient déjà sesquivalents; ils devinrent trivalents, et leurs sels, dans lesquels ils entrent

sous la formule Al^2, hexavalents; le platine, déjà bivalent, devenait tétravalent; l'antimoine, réduit par action secondaire de l'hydrogène, puisqu'il est irréductible à l'état anhydre, était compté autrefois pour le tiers ou le cinquième de ce qui s'unit à l'oxygène, désormais pour le sixième ou le dixième dans Sb^2O^3 et Sb^2O^5, mais Cl n'ayant pas été augmenté restait le tiers ou le sixième de $SbCl^3$ et $SbCl^5$, ou lorsqu'on simplifiait comme dans SbO^3H (l'acide métaantimonique).

Le fluor, le chlore, le brome, l'iode, le bore, l'azote, le potassium, le sodium, l'hydrogène et l'argent étaient restés monovalents; quand ils se combinaient avec les autres, ils devaient s'écrire :

$$CaF^2, \quad ZnCl^2, \quad K^2O, \quad H^2O, \quad Ag^2O,$$

et la formule était devenue bivalente; il fallait 2HCl, par exemple, pour neutraliser ZnO, mais entre eux ils redevenaient monovalents :

$$NaCl, \quad HCl, \quad KCy, \quad AgCl.$$

Du reste, on simplifiait volontiers, comme dans $AsCl^3$, AlF^3, en diminuant de moitié la proportion de sel disponible pour sa réduction galvanique.

Enfin, tout l'oxygène était rassemblé, et je devais extraire de SO^4Fe le protoxyde de fer, dont l'oxygène se dégage, SO^4 indécomposable, et y reconnaître FeO (équivalent ferreux), pour savoir ce que j'obtiendrais de SO^4Ag^2, l'acide sulfureux SO^2, qui se réduit au pôle négatif avec l'argent, et donne du sulfure d'argent, ce que l'acide sulfurique étendu ne ferait pas, et, dans un minerai contenant du soufre et de l'arsenic, dont tout le soufre était groupé ensemble, où il y avait du fer (ferreux ou ferrique), du chrome (sesqui), de l'antimoine (antimonieux ou antimonique), du bismuth (sesqui), savoir si l'arsenic était sous la forme de composé arsénieux réductible ou arsénique irréductible. Pour moi, j'avais une clef, et je m'y retrouvais toujours, c'étaient les équivalents chimiques; je n'aurais pas abordé ce travail, si j'y avais trouvé autant de difficultés; je l'ai rédigé en équivalents. On m'a dit que je n'aurais pas de succès; je l'ai refondu, et j'y ai mis les deux formules, en pensant à la nouvelle génération, qui ne me comprendrait peut-être pas sans cela. Mais, comme les formules atomiques ne retombent pas, j'ai mis une page pour les traduire et les adapter, et deux lignes pour ceux qui sont initiés aux anciennes formules. J'en demande pardon à mes lecteurs, mais ces pages sont la seule obscurité de mon livre.

Il y a maintenant des monovalents comme le chlore, des bivalents comme l'oxygène, des trivalents comme l'aluminium, des tétravalents comme le platine, des pentavalents comme le chlorure antimonique,

$SbCl^3$, des hexavalents comme le sulfate d'alumine $Al^2O^3,3SO^3$, qu'on formule ainsi de nos jours : $(SO^4)^3Al^2$, des octovalents comme l'anhydride phosphoreux P^4O^6, des décavalents comme l'acide antimonique Sb^2O^5, et qui donne à la cathode le $\frac{1}{10}$ de l'antimoine contenu dans la formule. On me dira qu'il y a des tables, mais elles ne retombent pas toujours, comme pour l'arsenic, l'étain (stannique), le fer (ferrique).

Tous les jours, pour des questions de cristallisation, de température, d'ébullition ou de congélation, on continue : le glucinium, le gallium, l'indium, l'yttria, les métaux des terres rares ont été érigés en sesquivalents ; souvent pourtant ils ne donnent pas d'alums. Le thallium a des propriétés particulières : il a des sels thalleux où il est monovalent, thalliques où il est trivalent.

Comment voulez-vous qu'on s'y retrouve ? Et quelles raisons avait-on d'opérer de tels changements ?

Première base. — *Les cristallisations isomorphes.* — Mais il y a des sels amorphes, des cas de dimorphisme, des sels qui ne donnent pas d'alums. Comment répondre *a priori* souvent du poids atomique ou moléculaire certain ?

Deuxième base. — *Les chaleurs spécifiques.* — Le poids atomique, dit-on, exige toujours la même quantité de chaleur pour élever uniformément sa température.

Dulong et Petit avaient ainsi formulé leur loi : *Le produit de la chaleur spécifique par l'équivalent chimique, rapporté à l'hydrogène, est un nombre constant et égal à 3c.30 ou à un multiple simple de ce nombre.*

On dirait aujourd'hui : La chaleur absorbée par le poids atomique de tous les corps est un nombre constant, c'est-à-dire qu'au lieu de chercher les calories absorbées par 1 gramme d'un corps simple et de le multiplier pour obtenir le poids atomique, on opère immédiatement sur ce dernier [1]. Selon que les corps sont plus ou moins rapprochés de leurs points de fusion, de condensation, il y a des différences assez sensibles. Mais passons. Divisons maintenant 3,30 par la chaleur spécifique, nous devons trouver l'équivalent :

3,30 divisés par	0,21751	donnent pour	l'oxygène...	15,1	, environ le double de l'équivalent.
—	0,12199	—	le chlore...	27,05	, au lieu de 35,5, mais trop près de son point de liq.
—	0,1164	—	le soufre...	18,7	. L'équiv. était 16.

1. Observation faite que, pour tous ceux dont on a doublé le chiffre, il est le double exactement.

* 3,30 divisés par 0,08140 donnent pour l'arsenic				40,5	. Nous avons vu que l'équivalent 75 était trop fort du double.	
—	0,05077	—	l'antimoine...	65	. L'éq. était	59,98
—	0,21380	—	l'azote.....	13,5	. —	14
—	3,4090	—	l'hydrogène...	0,968	. —	1
—	0,245	—	le magnésium.	13,46	. —	12
—	0,21224	—	l'aluminium ..	15,5	. —	13,5
—	0,112359	—	le fer.....	29,3	. —	28
—	0,0935	—	le zinc.....	35,2	. —	32,7
—	0,09515	—	le cuivre.....	34,67	. —	31,59
—	0,03084	—	le bismuth....	107	. —	103,75
—	0,0323 (0° à 100°) 0,0377 (0° à 1.000°)		le platine ...	87,5 102,17	—	97,2
—	0,03332	—	le mercure ...	99	. —	100
—	0,03244	—	l'or	101,72	. —	98,3
—	0,05701	—	l'argent.....	57	. —	107,67

J'aurais pu continuer ce tableau, mais ce que nous avons fait suffit pour notre thèse. Donc, sur ces 17 corps examinés en équivalents, tous concordent, sauf 3. Quelle raison y avait-il de doubler presque tous les chiffres anciens? Pour l'arsenic, on s'était trompé du double; je l'ai exposé au CH. DE L'ARSENIC (177). Pour l'argent, on nous aurait demandé de formuler Ag^2O, en l'abaissant de 107,67 à 53,83, s'unissant 8 d'oxygène.

Il n'y a donc que l'oxygène. Seulement, voilà : si le poids atomique de l'oxygène est 8, tout ce qui se combine avec lui se combine à raison d'un demi-atome. Or, l'idée qu'il ne peut pas y avoir de demi-atome fait que tous les corps seront doublés, les uns visiblement, comme H^2, les autres invisiblement, comme Zn = 65,4 au lieu de 32,7. On aurait pu aussi bien inscrire Zn^2, car Zn = 65,4 ne retombe plus avec les autres, pour satisfaire à la loi des chaleurs spécifiques. Il y avait aussi les sesquivalents; on était si bien habitué à les formuler Al^2O^3, et voilà qu'ils s'avisent de donner un chiffre équivalent à $1\frac{1}{2}$: encore des demies! Ils seront tous doublés. Nous répondrons à cette objection plus loin.

Eh bien! non, la véritable cause pour laquelle on a doublé presque tous les chiffres, ce n'est pas la loi des chaleurs spécifiques, c'est la loi des densités de vapeurs.

TROISIÈME BASE. — *Les densités de vapeurs.* — Lorsqu'on compare la densité de tous les gaz ou de toutes les vapeurs sous deux volumes, nous dit-on, leur densité équivaut toujours à leur poids moléculaire. Cette loi, hâtons-nous de le dire, ne se vérifie que pour les composés. La thèse soutenue par Wurtz était celle-ci : il semble que les atomes, qu'ils soient

groupés en aussi grand nombre qu'on le suppose, n'occupent aucune place apparente, ou du moins occupent toujours un volume identique, le reste étant formé par les vibrations calorifiques, qui sont les mêmes dans tous les corps ; les secondes obéissent à la loi de Mariotte, les premiers donnent leur poids total. Donc le poids d'un volume déterminé est proportionnel à leur poids moléculaire.

Mais pourquoi 2 volumes au lieu de l'unité de volume ? Parce qu'il y en aurait dans le nombre qui devraient être formulés en demi-atomes, et pour écarter toute idée de moitié d'atome.

Si donc on multiplie toutes les densités des gaz ou des vapeurs par le chiffre conventionnel 28,8, qui amènera l'hydrogène à 2, on aura, dans les composés, toujours le poids moléculaire.

Pour bien faire comprendre, nous allons dresser un tableau. Nous prévenons que la relation exacte ne commencera qu'aux corps composés.

NOMS DES CORPS CHIMIQUES	DENSITÉ GAZEUSE		POIDS TROUVÉ	POIDS ATOMIQUE OU MOLÉCULAIRE	FORMULES ATOMIQUES	ÉQUIVALENTS CHIMIQUES	RELATION DE POIDS AVEC CES DOUBLES
Oxygène.....	1,10502	28,8 =	31,827	16	O^2	O^4	4
Ozone.....	1,66	-	47,808	16	O^3	O^6	6
Hydrogène.....	0,06948	-	2	1	H^2	H^2	2
Azote.....	0,9670	—	27,849	14	Az^2	Az^2	2
Chlore.....	2,491	—	71,7408	35,5	Cl^2	Cl^2	2
Soufre (1.040°)..	2,23	-	64,22	32	S^2	S^4	4
Phosphore.....	4,42	—	127,29	31	P^4	P^4	4
Arsenic.....	10,6	-	305	75	As^4	As^4	4
Mercure.....	6,98	—	201	200	Hg	Hg^2	2
Cadmium.....	3,94	-	113,47	112,4	Cd	Cd^2	2
Acide chlorhydr.	1,26	-	36,35	36,5	HCl	HCl	1
Acide sulfhydr..	1,1895	—	34,25	34	H^2S	$2HS$	2
Vapeur d'eau....	0,6235	-	17,95	18	H^2O	$2HO$	2
Ammoniaque....	0,5971	—	17,11	17	AzH^3	AzH^3	1
Hydrog. phosph.	1,184	—	34,0992	34	PH^3	PH^3	1
— arsénié.	2,695	—	77,64	78	AsH^3	AsH^3	1
Protoxyde d'azote	1,530	—	44,064	44	Az^2O	$2AzO$	2
Bioxyde d'azote.	1,039	—	29,92	30	AzO	AzO^2	1
Acide hypoazot..	1,57	—	45,24	46	AzO^2	AzO^4	1
Acide sulfureux.	2,2634	—	65,18592	64	SO^2	$2SO^2$	2
Oxyde de carbone	0,967	—	27,8496	28	CO	2CO	2
Acide carbonique	1,5287	-	44,02656	44	CO^2	$2CO^2$	2
Ac. hypochloreux	3,03	—	87,26	87,5	Cl^2O	2ClO	2
Oxysulf. de carb.	2,1	—	60,44	60	COS	2COS	2
Oxychlor. de carb.	3,46	—	99,648	99,5	$COCl^2$	2COCl	2
Acétylène.....	0,9056	—	26,08128	26	C^2H^2	$2C^2H$	2
Méthane.....	0,558	—	16,0704	16	CH^4	C^2H^4	1
Ethylène.....	0,971	—	27,9648	28	C^2H^4	C^4H^4	1
Cyanogène.....	1,806	—	52,0128	52	C^2Az^2	$2C^2Az$	2
Acide cyanhydr.	0,948	—	27,3014	27	CAzH	C^2AzH	1

Consultez la dernière colonne, et vous verrez que, si tout retombe sous 2 volumes, ce n'est pas avec le poids en équivalents : neuf fois sur trente en tout ; or, voilà la seule et unique raison qu'on eut de changer, en doublant les trois quarts des équivalents chimiques, pour en faire des atomes. Encore n'est-ce pas spontanément que les anciens chimistes avaient formulé le méthane et l'éthylène C^2H^4 et C^4H^4, et Berthelot, en 1896, formulait le second 2 (C^2H^2), comme le premier pouvait être formulé 2 (CH^2) ; on a pris sous 2 volumes, et presque tout retombe sous 2 volumes, sauf à doubler les trois quarts des chiffres pour en faire des atomes. Mais, comme l'acide chlorhydrique se forme sans contraction de volume, pour retomber, il faut prendre cette fois H = 1, et Cl = 35,5, et le compter sous 2 volumes ; l'acide cyanhydrique ne retombera aussi qu'en prenant la moitié du cyanogène : il faut bien qu'il soit formulé d'abord C^2Az^2, la moitié donnera encore un nombre entier de carbone et d'hydrogène, dans CAzH, et ainsi, en prenant 2 volumes, on retombera forcément, puisque tout a été formulé ainsi, dans le but spécial de retomber.

Eh bien ! je me disais : j'ai eu bien des ennuis pour traduire en bivalents, trivalents, tétravalents, etc., les poids atomiques du jour ; mais, si les densités de vapeur retombent, il y a là, en chimie organique, un tel service rendu, puisque, d'un seul coup, par la densité de vapeur, on sait la composition, qu'il faut se faire des concessions mutuelles, et je me rendrai, pourvu qu'il n'y ait pas de pétition de principe, et que ce résultat trouvé soit vraiment scientifique. Or, si toutes les formules ont été remaniées dans ce but, de retomber pour la densité de vapeur sous 2 volumes, je dis que c'est une pétition de principe.

Maintenant, je vais vous donner la solution scientifique. Pourquoi les gaz simples figurent-ils pour un chiffre double de celui avec lequel ils entrent en combinaison ? Ainsi H^2, Az^2, Cl^2, et en combinaison HCl, AzO ? J'ai parlé, dans la partie préliminaire (24), des groupements d'atomes entre eux dans un corps simple ; du reste, le fait n'est pas contesté et ne peut l'être ; ce sont des groupements diatomiques, c'est-à-dire deux par deux. Il n'en est pas moins vrai que l'oxygène, qui a amené, dans les chaleurs spécifiques, à doubler les métaux, contenait 2 atomes, tandis qu'au point de vue atomique les vapeurs de mercure, de cadmium et de zinc n'en contenaient que 1, et parce qu'il y a 2 atomes, il y a double calorie spécifique, et en même temps double densité. Donc, au point de vue des chaleurs spécifiques, l'objection disparaît, puisque c'était la seule objection, et, si presque tous les corps n'avaient pas été doublés, pour pouvoir mettre O = 16 au lieu de 8, nous l'aurions rétabli O^2 dans le bioxyde d'azote, O^4 dans l'acide hypoazotique, comme autrefois le protoxyde d'azote serait revenu à 2 volumes, et il y aurait eu bien peu

d'exception pour qu'ayant pris 2 volumes comme point de comparaison nous n'ayons pas 2 équivalents dans cette quantité, avec les chiffres anciens. Mais on voulait retomber quand même, et on en a pris les moyens : c'était de tout remanier dans ce but déterminé d'avance.

L'ozone serait triatomique, comme vous l'avez reconnu déjà ; il en serait de même du soufre, dont la vapeur à 1.040° contient 2 atomes et à 500° en contient 6 : le phosphore et l'arsenic en contiennent 4 à tort, et en contiendraient 4 pour 15,5 et 37,5. Car c'est là qu'est la vérité scientifique : sous prétexte de connaître l'atome et de le trouver, on est tombé sur des groupements diatomiques, triatomiques, tétratomiques, hexatomiques. L'atome est indivisible, mais les nombres qui l'expriment sont divisibles, et il faut savoir combien il y en a qui sont groupés ensemble.

Vous me répondrez : nous le savons par les combinaisons et la proportion où ils entrent dans le composé. Donc les réactions chimiques dominent la notion des atomes, et ce sont elles qui nous fixeront combien il y a d'atomes. Or la règle pour savoir combien il en entre, c'est l'équivalent. Donc l'équivalent donne la vraie notion de l'atome.

On a vaporisé peu de métaux, et ce qu'on a vaporisé ne retombe pas, comme le mercure, le cadmium et le zinc ; pour les autres, on ne les a pas, et ils forment les trois quarts, que l'on doublait de confiance. A l'état solide, le chiffre n'est pas le même, et la relation avec les gaz n'est pas suffisamment connue pour l'établir. On a pris comme démontré ce qui devait l'être, là comme ailleurs. Tout ce qu'on a doublé est en général ce qu'on n'a pu vérifier.

731. Conclusion. — La conclusion à tirer de cette étude est celle-ci : Les équivalents chimiques retombaient avec les réactions. Les atomes, en chimie ordinaire, ne retombent pas. Il faut 2 poids atomiques de potassium pour en réduire 1 de magnésium ; 2 d'acide chlorhydrique ou 1 d'acide sulfurique pour faire un sel neutre avec 1 d'oxyde de zinc. Il faut supputer si un corps est monovalent ou bivalent, trivalent, etc., pour formuler la réaction ; donc passer par l'équivalent. Il y a là un exercice de mémoire, une obsession d'esprit continuelle, qui embrouille l'élève, fatigue le professeur, et rend les recherches presque impossibles aux praticiens. Au lieu de chercher à pénétrer les problèmes de la vie et les développements scientifiques de l'industrie, il faut avoir les yeux fixés à chaque instant sur les formules, et on se détache de cette science, qu'on ne comprend plus.

En électrolyse, on doit partir de l'équivalent, diviser par 2 les corps qu'on a rendus bivalents, par 3 ceux qu'on a rendus trivalents, par 4 les tétravalents, etc. Les tables d'équivalents électrochimiques ne distinguent pas les actions secondaires, qui sont incomplètes, des actions

directes, qui donnent des résultats exacts ; dans les minerais, tout l'oxygène, tout le soufre est groupé ensemble, qu'il appartienne à l'acide ou à la base ; il faut rechercher le sulfure arsénieux qui se réduit ou arsénique irréductible ; le protoxyde, le sesquioxyde ou le bioxyde, qui ne donnent pas le même résultat pour la base ; dans les sels, l'acide sulfureux, qui se réduit dans les sels d'argent ou à l'état acide, et pas dans les sels de sodium ou de zinc, et l'acide sulfurique, qui est irréductible. L'eau, dont on fait un si grand cas, ne joue pas dans les phosphates, dont on a torturé à l'infini la formule ; elle joue dans les acides, comme le sulfate d'hydrogène, l'azotate d'hydrogène, mais il ne faut pas mêler l'oxygène de la base, qui se dégage, avec celui de l'acide, qui ne se dégage pas.

La première altération des formules est venue des cristallisations isomorphes. On peut les conserver, car je ne vois pas moyen de les formuler autrement. Mais on a étendu la formule des sesquioxydes aux terres rares, même quand elles ne faisaient pas d'aluns. C'était une complication : on aurait dû être prudent.

Les cas de dimorphisme sont très nombreux ; par exemple, l'anhydride arsénieux peut donner des octaèdres réguliers ou des prismes orthorhombiques. Les cristallisations ne peuvent indiquer toujours la composition.

La loi de Dulong et Petit, à part de légères corrections que j'ai indiquées, retombe entièrement avec les équivalents, sauf pour l'oxygène, mesuré à l'état de gaz ; on dit que c'est l'état parfait, et on est obligé d'avouer, en étudiant les densités de vapeurs, qu'il y a des vapeurs monoatomiques, comme la vapeur de mercure, et des gaz diatomiques, tétratomiques ; l'oxygène, ayant 2 atomes groupés ensemble, a donné le double de chaleur spécifique. On l'a mesuré dans un état erroné ; en divisant par 2 sa chaleur spécifique, puisqu'il y avait 2 atomes dans la mesure adoptée, les équivalents retombaient en entier, et il n'y avait pas lieu de changer le chiffre des trois quarts des corps, qu'on a rendus ainsi diatomiques, sans faire retomber l'oxygène, dont la relation avec les autres est toujours erronée.

Si nous examinons ce qui se passe pour les densités de vapeur, les trois quarts des chiffres ont été doublés de confiance, en passant des équivalents aux atomes ; ce sont le carbone et les métaux qu'on n'a pas pu vaporiser ; ceux qu'on a pu vaporiser, comme Hg, Cd, Zn, retombent avec le chiffre doublé, mais les gaz simples ne retombent plus que pour H^2, Az^2, Cl^2. Il faudrait s'entendre : si le poids atomique est H^2, Az^2, Cl^2, alors il retombe avec les chaleurs spécifiques et les densités de vapeur ; si c'est H, Az, Cl, comme dans HCl, CAzH, il ne retombe plus. Mais on a pris de l'élasticité en comptant sous deux

volumes. En prenant H, Az, Cl, on n'a pas le discrédit apparent de prendre des moitiés d'atomes, et on les prend cependant, si l'on s'appuie sur ces deux lois.

Ce résultat me laisse sceptique sur ce que Wurtz énonçait, que tout se passe comme si les atomes, quel que soit leur nombre, occupaient un volume identique ou nul, et que les vibrations calorifiques fissent seules le volume. Cela reviendrait à dire que la matière n'existe pas, et, comme elle existe, elle occupe un volume plus grand quand on combine le chlore, le cyanogène ou l'azote à l'hydrogène, car il y a des combinaisons sans contraction de volume, et d'autres avec contraction de volume ; en remaniant les formules de tous les corps, cela ne se voit pas, et, en opérant sous 2 volumes, on évite les demi-atomes. Seulement le nouvel atome ainsi formulé ne retombe plus avec les deux lois invoquées.

Comme c'est Wurtz qui en a posé la base, y a mis une insistance extraordinaire et qu'elle est fausse, nous triomphons avec tous les grands chimistes français, qui l'ont toujours combattue, Pelouze et Frémy, Jamin, Sainte-Claire Deville, Berthelot et tant d'autres.

Pour moi, je me fais gloire d'avoir été utile à mon pays. Si j'avais dû, pour m'y retrouver, suivre les voies toujours changeantes et obscures de ce labyrinthe, je ne l'aurais certainement pas fait, et j'y aurais depuis longtemps renoncé.

Honneur aux maîtres qui nous ont instruits, éclairés et guidés ! Aux nouveaux, qui ne sont pas sans mérite, et ont eu plus de peine à le faire, et aux élèves à les suivre, je leur dis en finissant : Gardons-nous, par amour des principes qui nous ont été inculqués sur la constitution de la matière, et que nous connaissons encore si imparfaitement, comme le reconnaissait H. Moissan dans l'un de ses derniers cours à la Sorbonne, d'entraver l'essor de tant de progrès qui ne demandent qu'à naître, d'hommes intelligents à se rendre utiles, et d'une science admirable, à nous découvrir de jour en jour tous les secrets de la nature. Craignons, en l'obscurcissant, d'en limiter les bienfaits !

CHAPITRE DES ANALYSES

732. Déclarations de l'auteur. — Je ne compte nullement, dans ce chapitre, ne présenter que des procédés d'analyse électrolytique. Mais, connaissant la chimie électrolytique et la chimie ordinaire, je tâcherai de fournir toujours la méthode la plus simple et la plus précise.

Dans une question aussi creusée, et par un grand nombre de savants, je ne prétends pas non plus en donner le dernier mot, *ne varietur*. C'est le caractère propre de la science d'aller toujours de l'avant, et quand, pour des recherches de tous les instants et des intérêts industriels aussi importants que ceux qui règnent de nos jours, il faut réunir la précision des méthodes à la simplicité et à la rapidité des réactions, tout perfectionnement nouveau qui se présente doit être salué avec joie et adopté avec empressement.

D'ailleurs, mon but n'était pas essentiellement de découvrir des méthodes nouvelles d'analyse, en abordant ce chapitre final, mais de fournir, à ceux qui veulent faire de la fabrication électrochimique avec les produits de la nature, les moyens de les reconnaître. On verra cependant que, sur ce terrain comme sur les autres, nous émettons des idées absolument nouvelles, des méthodes insoupçonnées jusqu'à ce jour, donnant rapidement, par l'électrolyse, l'indication la plus minutieuse de la composition et des éléments qui s'y trouvent, en analyse qualitative, et une simplification, une facilité extraordinaire, pour un grand nombre de dosages, en analyse quantitative.

Nous nous occuperons d'abord des minéraux, puisque c'était mon but, mais en déclarant que les méthodes sont applicables aux alliages et aux métaux industriels.

PRINCIPES D'UNE ANALYSE GÉNÉRALE DES MÉTAUX

733. Quel est le meilleur dissolvant? — La nature nous offre des minéraux de tout genre. Il faut leur trouver un dissolvant. Nous pouvons être en présence de métaux variés et inconnus, et de métalloïdes aussi complètement ignorés. Commençons par les métaux.

Quel est leur dissolvant le plus convenable?

L'acide sulfurique dissout peu l'argent et pas l'or, assez mal le mercure, pas du tout le platine, mal le bismuth, précipite le plomb, dissout le cuivre, mais pas directement et sans intermédiaire, ne dissout pas l'antimoine, dissout l'étain, et réussit pour le zinc, le cobalt, le nickel, le fer, l'oxyde de chrome, de manganèse, l'alumine et la magnésie, mais il échoue pour la chaux, la strontiane et la baryte. Son énergie n'en permet pas aisément la séparation entière avec les alcalis.

L'acide azotique dissout l'argent et pas l'or, le mercure, mais pas le platine directement, le bismuth, le cuivre, le plomb, mais pas l'antimoine ni l'étain, le zinc, le cobalt, travaille mal avec le nickel dont il ne dépose que l'oxyde, avec le fer qu'il peroxyde, dissout l'oxyde de chrome, de manganèse, l'alumine, mais pas l'aluminium, puis tous les alcalino-terreux et les alcalis, et se décompose en formant, selon les cas qui se présentent, de l'oxyde azotique, des azotites, de l'ammoniaque, comme nous l'avons relevé à chaque métal; il ne permettrait pas non plus facilement la séparation complète avec les alcalis et les alcalino-terreux.

L'acide chlorhydrique, employé sous forme d'eau régale, précipite l'argent, que l'on reprend par le cyanure, et nous donne un moyen de le séparer de l'or et du mercure, dissout l'or, le mercure, le platine, le bismuth, le cuivre, le plomb, l'antimoine, l'étain, le zinc et, en suivant, tous les métaux jusqu'au potassium, peroxyde l'arsenic et le rend irréductible, dissout les phosphures, les phosphates, les arsénites ou arséniates, et, par le chlore qu'il dégage à l'anode, porte au maximum d'oxydation, dissout et rend irréductibles le soufre, le sélénium et le tellure. Il en est de même du brome, s'il ne l'a pas chassé à chaud; mais, si l'iode n'a pas été évincé par la chaleur, l'acide iodique est réductible. Il y a d'autres moyens de le reconnaître d'ailleurs, et il y a assez de chlore pour en entraver le dépôt à la cathode. Il n'y a pour résister complètement à son action que l'acide silicique, le sulfate de baryte, le chlorure d'argent, et d'autres produits similaires, bien connus dans nos laboratoires, et beaucoup plus rares généralement dans les minerais proprement dits. C'est le vrai dissolvant pour les analyses métalliques.

Reportez-vous à l'électrométallurgie de tous les métaux. Quel est

l'acide qui a le mieux dissous les protoxydes, sesquioxydes, bioxydes, les carbonates généralement? L'acide chlorhydrique. Et pour les sulfures, arséniures, etc.? L'eau régale, qui, en électrolyse, ne joue que par son chlore, car il part, on le sait, toujours en premier, et quand, pour certains, il faut préluder par un traitement au carbonate de soude seul ou mêlé de soufre ou de charbon, par voie ignée, on peut toujours transformer ensuite le métal en chlorure, en ajoutant cet acide.

Donc, à part certains cas particuliers, où nous devrons recourir aux sulfures alcalins, à l'acide azotique ou sulfurique, dans la grande généralité des cas, c'est l'acide chlorhydrique qui opère le mieux.

Son action s'étend même à un certain nombre de métalloïdes. Il dégage du chlore au pôle positif, qui sert au dosage du brome et de l'iode, peut oxyder le soufre et le phosphore pour les doser à l'état d'acide sulfurique ou phosphorique, même l'arsenic par le mélange chlorhydrochlorique qui opère à froid, et en permet le dosage ensuite à l'état d'acide arsénique, sans aucune perte par vaporisation de chlorure d'arsenic. Les autres métalloïdes, qui ne sont pas sujets à cette éventualité, peuvent être simplement oxydés et dissous, en les plaçant sur fond de platine, formant anode, et dégageant du chlore de l'acide chlorhydrique.

1° C'est donc le meilleur dissolvant.

2° S'il forme avec les bases, par le courant, des oxychlorures, des hypochlorites ou des chlorates, que nous avons tous étudiés, ils ne changent pas l'ordre des dépôts, et ne gênent pas pour une simple reconnaissance des produits. Avec un vase poreux et un courant élevé, il s'échappe des alcalis et des alcalino-terreux, qu'il permet d'isoler. On peut lui reprocher de redissoudre un peu les métaux, assez pour en retarder le dépôt, pas assez pour en empêcher le dosage. D'ailleurs, on peut diminuer cet inconvénient, en opérant dans une petite quantité d'eau où il est peu soluble, en plaçant l'anode dans le haut, en opérant dans le vide, ce qui n'est pas commode, ou en chauffant, ce qui est facile.

3° Il donne, pour la séparation de l'or et de l'argent, la solution qui manquait, en précipitant le dernier, que l'on reprend par un bain de cyanure. Mais ce ne sont pas là ses seuls avantages.

734. Qualités incomparables de l'acide chlorhydrique. — 1° IL SÉPARE LES MÉTAUX. — Que reproche-t-on à l'acide chlorhydrique? D'empêcher le dosage à l'état de peroxyde. Or, nous trouvons bien des choses à l'anode : du bioxyde de plomb, de manganèse, d'argent, de l'acide bismuthique, de l'iode. Le platine même y a formé des dépôts. L'acide chlorhydrique les empêche tous, et les oblige à se déposer à leur rang.

Aurions-nous trouvé sans lui cette particularité? Il y a des métaux que nous n'avons pas pu séparer en liqueur azotique : la différence de calories de constitution était trop faible, et il a fallu faire tomber le courant si bas que l'acide azotique les redissolvait plus vite que nous ne les déposions. Et que valent ces séparations, où nous déposons le bioxyde de plomb à l'anode, et un métal inférieur à la cathode. Si celui-ci vient à manquer, c'est du plomb qui s'y dépose, à moins de rendre très acide et de chauffer. D'ailleurs la grande question est de faire les séparations ; quand le plomb est pur, on peut le doser aisément à l'anode ou autrement. On réussirait pour le plomb avec le cuivre ; on échouerait avec le bismuth ou l'argent. La séparation si simple du plomb et du manganèse, déposé quand le plomb a disparu déjà, deviendrait insoluble.

En cela, nous nous séparons entièrement des travaux antérieurs.

Au début du *Traité d'Analyse quantitative par électrolyse*, *M. Ribau*, son auteur, passe en revue tous les travaux particuliers qui ont été faits auparavant dans le même ordre d'idées, mais sans qu'on eût acquis déjà une connaissance générale suffisante de toutes les réactions qui s'opèrent dans un bain galvanique, comme *MM. Hollard* et *Bertiaux* le reconnaissent d'abord, dans leur ouvrage : *Analyse des métaux par électrolyse*, que nous avons déjà cité.

Et c'est là pour moi qu'est le danger.

Il s'est trop attaché à des voies tracées par des maîtres comme Riche, qui, en dotant brillamment cette science, a trop insisté sur l'acide azotique, et laissé échapper toutes les ressources qu'il pouvait tirer de l'acide chlorhydrique. Mais Riche s'occupait surtout de la monnaie : une étude complète sur tous les métaux nous y a ramené.

Il a trop insisté sur la méthode presque unique de Classen, celle des oxalates, presque tous insolubles, et qui n'acquièrent une solubilité réelle que dans les acides minéraux. Il ne suffit donc pas de les employer en oxalates doubles ; mais l'oxalate d'étain, dissous dans l'acide chlorhydrique, comme le conseillent *MM. Hollard* et *Bertiaux*, travaille bien. Classen voulait par là éviter les redissolutions de métaux, par un acide trop fort isolé à l'anode et se portant à la cathode. Les acides organiques conduisent peu ; il est des cas où il veut en brûler le reliquat, et continue le courant pour cela. Mais (Voir 207, 2°) l'acide oxalique se brûle mal ; à moins de se trouver avec le chlore au pôle positif, l'oxygène, qui s'y dégage, ne contient que 6 0 0 d'acide carbonique. L'acide citrique en eût donné 32 ; l'acide acétique, 36,5, et de plus 63,5 d'oxyde de carbone et d'hydrocarbure mêlés. Or :

2° L'ACIDE CHLORHYDRIQUE N'AMÈNE AUCUNE CAUSE D'ACIDITÉ DANS LES BAINS GALVANIQUES. — Les acides oxygénés, comme les acides sulfurique et azotique, sont isolés sur une anode insoluble. L'acide chlorhydrique

y produit du chlore, qui se dégage, dont une faible partie se dissout, peut faire rentrer en solution un peu de métal à la cathode, mais non apporter une cause d'acidité.

3° Il a seul des affinités assez fortes pour faire déposer tous les métaux à leur rang. — Il est le seul, en effet, parmi les acides énergiques, qui soit détruit et non isolé par le courant; il convient donc pour des métaux comme le zinc; pour les alcalis, comme la préparation de la soude par amalgamation, là où le sulfate de soude avait échoué (271), la séparation des alcalino-terreux, et des métaux qu'il dissout seul, comme l'or et le platine.

Certains auteurs s'acharnent à recommander les cyanures. Ce n'est pas un dissolvant général que le cyanure, tant s'en faut! Et puis, que de défauts! La faible différence d'affinités tend à les faire déposer ensemble, et non à les séparer. De là cette faible densité de courant, qui exige de longues heures, et ces séparations souvent impossibles. Le platine, le charbon, tout est attaqué par eux, le fer n'en est même pas entièrement exempt; seul l'iridium est complètement inattaquable dans ce milieu. Jamais je n'aurais connu le principe de la séparation de tous les métaux avec les cyanures.

Résumé de ces qualités. — C'est au chlore que j'ai dû mes premières découvertes, qui m'ont ouvert le champ presque illimité des *actions secondaires*, dont l'étude m'a permis d'entrevoir toute une chimie nouvelle produite par elles, au point qu'enthousiasmé je me suis écrié : *Rien d'impossible par électrolyse!* Après de longues années d'étude, où j'ai dû faire intervenir non seulement les actions directes ou secondaires, mais aussi le four électrique sans électrolyse, j'ai généralisé et modifié un peu, en disant : *Rien d'impossible par l'électricité!* J'en ai fait la devise de cet ouvrage.

Et le chlore, qui m'a donné ces premières vues sur tout un avenir scientifique, est encore le dernier qui présidera à tous ces travaux d'analyses, apportant des résultats qui la plupart seraient inconnus sans lui. Ne le condamnons donc pas! 1° C'est le meilleur dissolvant des métaux, et de plus il dissout et rend irréductibles les métalloïdes, qu'il évite ainsi dans les dépôts métalliques sur la cathode; 2° il sépare les métaux et les fait déposer à leur rang, sans jamais produire de bains acides.

735. Moyen d'opérer. — Occupons-nous d'abord de l'analyse qualitative, qui est indispensable avant de commencer les opérations de l'analyse quantitative.

Le minerai, pulvérisé au mortier d'Atwid, puis porphyrisé, est dissous dans l'eau régale. Quand tout est dissous, on évapore à plusieurs reprises, en rajoutant de l'acide chlorhydrique, pour détruire toute trace d'acide

azotique dans la dissolution. Tout fond dans ce mélange, à l'exception des corps insolubles suivants : 1° le chlorure d'argent : lavé, et mis à macérer avec une dissolution de cyanure de potassium, puis essayé, comme il va être dit; 2° le silex et les silicates : on les chauffe avec de la soude au creuset d'argent, on les reprend par l'acide chlorhydrique, pour avoir les chlorures de leurs métaux, et une légère calcination à 200°, pour rendre la silice insoluble ; on peut aussi les attaquer par le bisulfate de potasse en fusion, puis transformer les sulfates en chlorures ; 3° le sulfate de baryte et les autres sulfates alcalino-terreux insolubles : on les chauffe avec du charbon à la lampe-forge, on les transforme ainsi en sulfure de baryum, de strontium ou de calcium, soluble dans l'acide chlorhydrique. Les autres opérations, qui visent les corps rares, devront être examinées dans les livres de chimie, pour ne pas allonger démesurément cet exposé.

Puis vient l'électrolyse directe, à faible courant, dont nous donnerons la densité la plus favorable aux séparations, en traitant de l'analyse quantitative, et ici des indications suffisantes pour s'y reconnaître. J'indique les caractères les plus saillants, pour les recenser chacun au moment de leur passage, et on trouvera, à leurs chapitres respectifs, d'autres moyens de contrôle, qui tous ont été essayés parallèlement à ceux donnés dans les livres, en conservant spécialement les réactifs qui ont donné les meilleurs résultats. Comme il ne s'agit que d'une simple reconnaissance des métaux qui peuvent s'y rencontrer, on n'opère que sur une faible partie de la dissolution, qu'on étend d'eau, de manière à affleurer au niveau supérieur des lames dans le vase électrolytique. Cet essai préalable diffère de l'étude qui va suivre en ce qu'on n'a jamais à s'occuper que de deux ou trois métaux dans les essais pratiques, tandis que, dans celle-ci, tous y sont étudiés.

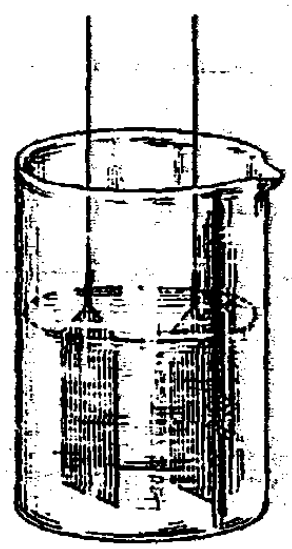


FIGURE 59.

Le vase à électrolyse est un vase cylindrique de 60 centimètres cubes dans lequel plongent jusqu'au fond (Voir 532 et 533) deux lames de platine de $0^{dm2},1$, terminées en tubes par enroulement et sans soudure, pour s'emboîter autour de deux fils du même métal de 1 millimètre de diamètre, et les relier aux bornes qui amènent le courant (*fig.* 59). Il n'y a du reste pas à se préoccuper outre mesure de la densité de courant exacte ; si on la dépasse, on aura la réaction de deux métaux au lieu d'un : il suffit que le dépôt soit adhérent. Dans les cas où je me sers d'un vase poreux, je prends un vase semblable, du double de contenance.

Au bout d'un quart d'heure ou vingt minutes, on lave la cathode à la

fontaine, puis on la transporte dans une petite capsule de verre de 6 centimètres de diamètre, où l'on a versé quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré, et quelques gouttes d'acide chlorique. On imprégne toute la lame, au moyen d'un agitateur en verre ; la dissolution est instantanée. J'ai essayé de remplacer l'acide chlorique par le chlorate de soude, saturé à la température ordinaire (20 0 0) ; à part le cobalt et l'arsenic, tout s'y redissout aussi bien.

La force de ce mélange est telle que, si on en opère la neutralisation par l'ammoniaque pure à 22° B., on entend des crépitations et on voit des flammes se produire, car il se forme sans doute un peu de chlorure d'azote, que la chaleur de la réaction fait détoner au moment de sa formation ; cependant je n'ai pas remarqué qu'il y eût de dangers sérieux à opérer ainsi sur une aussi petite quantité. L'ammoniaque détruit instantanément le chlore et le peroxyde de chlore, mais non les acides chlorique et perchlorique, qui restent dans la liqueur, et donne souvent des indications utiles.

Mais on peut, si on le préfère, porter ce mélange acide à l'ébullition, dans une capsule de porcelaine, sous la hotte d'aspiration ; l'acide chlorhydrique, qui est en grand excès, décompose en quelques instants les composés oxygénés du chlore, ce dernier s'évapore ; on neutralise au moyen d'une dissolution saturée de carbonate de soude, sans cesser l'ébullition, pour ne pas trop augmenter le volume. Puis on essaye les divers réactifs, à chaque opération successive.

Pour ces manipulations, je conseille des flacons compte-gouttes de 250 centimètres cubes, pour l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque et le carbonate de soude, avec une provision toujours prête de ce dernier, car il s'use vite.

Il faut être muni de piles ou d'accumulateurs, n'en employer que le nécessaire, et de rhéostat ordinaire (*fig.* 3), rhéostat à curseur (*fig.* 4), quelquefois de rhéostat à sulfate de cuivre neutre (*fig.* 50) ou même de rhéostat d'eau (voltamètre chargé en eau, et dans lequel on verse quelques gouttes de carbonate de soude) ; il faut de plus des ampèremètres ou des galvanomètres gradués en dixièmes, centièmes et millièmes. Pour la première série d'expériences, un accumulateur ou une pile au bichromate suffit, c'est-à-dire 2 volts.

Toutes les indications qui suivent, pour la densité de courant nécessaire, ont été relevées avec la boussole des sinus très précise dont j'ai parlé (6).

ANALYSE QUALITATIVE DES MÉTAUX

QUATRIÈME CATÉGORIE

736. — Cette catégorie est celle des métaux qui se déposent en liqueur acide. La liqueur doit toujours être acide : 1° pour être conductrice, même quand il n'y aura plus de métaux et qu'ils seront tous réduits ; 2° pour empêcher ceux de la troisième catégorie de se déposer simultanément. Mais ces conditions ne commencent qu'à l'or, car l'argent est soumis dans cette méthode à un traitement spécial.

1° Argent. — Le précipité lavé, qui a été mis à macérer avec une dissolution de cyanure de potassium, si on électrolyse la partie claire qui surnage, en la versant dans le vase à électrolyse et complétant jusqu'à 60 centimètres cubes, c'est-à-dire jusqu'en haut des lames, avec une densité de courant d'environ 0ᵃ,3[1], une cathode en cuivre décapée à l'acide azotique et lavée, et mieux une anode en iridium, mais même en platine, fer ou charbon à la rigueur, donne sur le cuivre un dépôt blanc, qui prend un vif éclat sous le brunissoir. Redissous dans l'acide azotique, il forme avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc, noircissant à la lumière : *argent*.

2° Or. — Le liquide qui provient de la dissolution dans l'eau régale ne devra pas être augmenté des parties insolubles, qui seront reprises et transformées en chlorure, afin de les essayer à part ; sinon, nous risquerions de confondre le minerai et sa gangue, et même de produire des précipités dans le bain. Il doit donc être tel que nous l'avons obtenu directement, électrolysé, avec une densité de courant qui ne dépasse pas 0ᵃ,08 du décimètre carré, et, s'il forme un dépôt jaune qui, redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, neutralisé au carbonate de soude, comme nous l'avons exposé précédemment, et mis à bouillir avec l'acide sulfureux, dépose une poudre violette : *or*.

Le liquide est rouge ; l'acide azotique concentré et bouillant ne l'attaque pas. En chauffant au rouge, du mercure se volatilise, et le platine présente l'aspect d'une belle dorure au mercure : *or et mercure*.

3° Mercure. — On met l'anode en cathode, pour favoriser l'amalgamation, ou bien on traite la cathode par l'acide azotique bouillant dans le même but. Il se sépare en petites gouttelettes brillantes à 0ᵃ,1, noircit au-dessus, mais reste adhérent. On peut atteindre 1 ampère, quels que

1. Toutes les densités de courant dont il sera question dans ce chapitre sont toujours rapportées au décimètre carré de surface antérieure de la cathode, le revers étant appliqué contre les parois du vase électrolytique, et ne travaillant pratiquement pas.

soient les métaux en présence. Redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, puis neutralisé, il donne, avec l'iodure de potassium, un précipité d'un rouge vif. Après un second dépôt, on peut chauffer la lame, il se volatilise : *mercure*. Si on disposait d'une cathode en or, l'amalgamation et la volatilisation du mercure seraient encore bien plus saillantes.

4° Platine. — Le platine est soluble dans l'eau régale à chaud, et peut se trouver dans ce mélange. Mais, si l'on veut éviter le désagrément d'user légèrement ses lames avec du sable ou en les nettoyant dans l'eau régale bouillante, il vaut mieux se servir d'une lame en platine iridié à 25 0/0, dont j'ai parlé au 658 (Voir *fig.* 53). Pour un courant de 0ᵃ,15 du décimètre carré, il se dépose en gris perlé. Il est inattaquable par tous les acides à froid, même l'acide chlorhydrochlorique ou l'eau régale. Dans cette dernière, employée au $\frac{1}{10}$, l'attaque commence à 100°, le liquide se teint en jaune ; on réduit à un petit volume, on ajoute du chlorure de potassium ou d'ammonium, puis, après refroidissement, de l'alcool mêlé d'un peu d'éther. Il se forme un précipité jaune : *platine*.

Si le bain contient du cuivre, les deux métaux se déposent ensemble, mais il suffit de laisser le dépôt dans le bain pendant une dizaine de minutes ; le cuivre fond dans le liquide chargé de chlore, la teinte rouge disparaît, la teinte gris perlé domine et la remplace : *platine et cuivre*.

5° Bismuth. — Le bismuth, électrolysé de 0ᵃ,2 à 0ᵃ,4, donne généralement sur le platine un dépôt cireux d'un brun rougeâtre, mais la moindre cause porte aux dépôts de poudre noire. Redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, neutralisé par le carbonate de soude, puis rendu légèrement acide en acide chlorhydrique et versé dans une grande quantité d'eau, il donne un précipité blanc d'oxychlorure. Quelques gouttes de sulfure alcalin, versées dans ce mélange, y font un précipité noir, et non orangé comme l'antimoine, ou d'un jaune gris comme le bisulfure d'étain : *bismuth*.

6° Cuivre. — Le cuivre est d'un beau rouge brillant, soluble dans l'acide azotique ou chlorhydrochlorique à froid, donnant une liqueur verdâtre, à laquelle l'ammoniaque en excès communique une belle teinte bleue, et que le cyanoferrure de potassium précipite en marron. Sa couleur seule suffit pour le désigner, sauf dans le cas d'amalgame d'or. Bien qu'il supporte à peu près tous les courants, dans la séparation des métaux, il convient de ne pas dépasser 0ᵃ,3.

7° Plomb. — Le chlorure de plomb est peu soluble, même en liquide acidulé par l'acide chlorhydrique, mais le courant, dans le dépôt des métaux inférieurs, lui a permis de former du perchlorure, d'une belle couleur jaune, s'il n'y a pas de métaux à sels colorés qui empêchent de le voir, et qui, quant à lui, est très soluble et fait entrer rapidement

en dissolution le reste du chlorure. Son meilleur dépôt en présence de l'étain est à $0^{a},8$ et du zinc à $0^{a},4$. Il se redissout en jaune dans l'acide chlorhydrochlorique, redevient incolore à l'ébullition ; en neutralisant avec du carbonate de soude et en ajoutant de l'acide sulfurique en petite quantité, puis de l'alcool $\left(\frac{1}{6}\text{ environ}\right)$, il donne un précipité blanc de *sulfate de plomb*.

8° Etain. — L'étain a disparu. Il s'est volatilisé en entier, à l'état de chlorure stannique, avec le chlore à l'anode. Il en est de même de l'antimoine et de l'arsenic. Mais, à l'inverse des deux derniers, il n'a donné aucune impureté dans les métaux déposés, car l'étain se dépose à son rang, et les autres font des arséniures et des antimoniures avec les métaux déposés. Dans mes bains chlorurants, je l'évite pour l'arsenic ; je ne l'évite pas pour l'antimoine.

D'ailleurs, ils auraient déjà disparu plus ou moins, en bouillant dans l'eau régale. Devant leur ouvrir un paragraphe spécial, je ne m'en occuperai pas ici.

Nous sommes au niveau de l'hydrogène, qui désormais se dégage seul dans le bain acide, et nous passons à la troisième catégorie.

TROISIÈME CATÉGORIE

737. Moyen d'opérer. — Cette catégorie est celle des métaux qui ne se déposent qu'en bain neutre. Il faut donc neutraliser : le mieux est de le faire par le carbonate de soude, puis de réduire le volume, s'il y a lieu. L'ammoniaque ne vaudrait rien ; elle serait décomposée par le chlore, et le bain deviendrait acide. Le sel alcalin est du reste nécessaire, pour conserver la conductibilité du bain, qui sans cela s'appauvrirait notablement, par la destruction des chlorures métalliques, décomposés sans cesse par le courant. Puis on continue : mais, si 2 volts étaient largement suffisants jusqu'ici, il faut plutôt en viser 4 désormais.

1° Cadmium. — Le cadmium est rare, et ce n'est que pour faire un travail complet que je l'introduis ici. Il s'est admirablement comporté en liqueur sulfurique (507). Il se comporte moins bien en liqueur chlorhydrique. Au-dessus d'un dixième d'acide libre, il est très difficile de déposer convenablement le cadmium sur le platine. Il sera donc bon, si on tient à le reconnaître, de chasser d'abord le chlore des opérations précédentes par la chaleur, puis de neutraliser presque en entier. Il ne faut pas oublier qu'il ne doit sa préservation en liqueur acide qu'à l'adhérence des bulles d'hydrogène, et le contact du platine lui est funeste. MM. *Hollard* et *Bertiaux* conseillent le platine cadmié, pour éviter ce

contact. Avec le zinc, j'ai pu monter jusqu'à $0^a,5$ du décimètre carré et $0^a,4$ avec le fer (ferrique). Avec le nickel et le cobalt, tantôt le courant était trop faible pour forcer le dépôt à s'effectuer, tantôt il y avait un peu de cobalt, donnant une liqueur rose, en le redissolvant. Il se redissout dans l'acide chlorhydrique concentré, presque sans adjuvant. On laisse un peu acide, et on précipite par le sulfure de sodium : *précipité jaune.*

2° Zinc. — Ici la neutralisation absolue est de rigueur, et les sels de soude favorisent notablement le dépôt. Le courant qui convient pour le zinc est de $0^a,3$ à $0^a,5$ par décimètre carré. Mais, en présence des sesquioxydes, il vaut mieux se limiter à $0^a,2$. Le dépôt est d'un gris bleuâtre, mais noircit pour un courant trop fort, ou pour des impuretés, qui sont généralement du cobalt ou de l'arsenic. Il se redissout dans les acides étendus ; le carbonate de soude le précipite en blanc, comme tous les réactifs du reste ; mais, pour une trace imperceptible d'impureté, le sulfure de sodium donne du noir, et le carbonate de soude est suffisant ici.

S'il reste, après la dissolution du dépôt, un résidu noir sur la lame de platine, on traite par l'acide chlorhydrochlorique pur. Si la dissolution est verte, devenant rose en l'étendant, et donnant un précipité bleu, puis vert, et se redissolvant en brun rougeâtre dans l'ammoniaque : *cobalt* ; si, en réacidifiant, et en traitant par un sulfure alcalin, on a un sulfure jaune, complètement insoluble dans les acides, mais soluble dans le sulfure alcalin : *arsenic.*

3° Cobalt. — Si le cobalt est seul, en liqueur très acide, sa dissolution est bleue, et verte pour des traces de nickel ou de fer ; elle devient rose en l'étendant l'eau ; si sa couleur y est masquée par la couleur verte des sels de nickel, elle est d'un brun noir opaque, qui tourne au vert en l'épuisant par le courant. Ces qualités spéciales font reconnaître presque immédiatement un minerai riche en cobalt. A $0^a,3$, le cobalt se sépare toujours du nickel ; la dissolution se refait dans l'acide chlorhydrochlorique pur, qui dissout en vert le dépôt ; la dissolution devient rose en l'étendant d'eau, et donne avec le carbonate de soude un précipité rouge, avec le phosphate (à chaud) bleu violet, et de même à froid avec le silicate, devenant tous deux d'un beau bleu au chalumeau : *cobalt.* Nous avons vu les nuances fournies par l'ammoniaque.

Mais, dans nos bains chlorurants, le fer est à l'état de perchlorure. Il quitte le rang qu'il occupe pour venir se déposer avant le cobalt, avec les caractères propres des sels ferriques : dépôt simultané de peroxyde à la cathode. Le perchlorure, à l'état neutre, est d'une belle couleur jaune, mais il redissout ce peroxyde, pour former un oxychlorure, et tourne au rouge brique, jusqu'à ce qu'il en soit saturé. Alors se forment ces

dépôts de simili-rouille, presque inévitables dans le liquide et sur la cathode, et qui indiquent la présence du fer dans le mélange. Les précipitants, comme le carbonate de soude, versé goutte à goutte, en isolent à la surface.

Mais il ne s'agit plus ici de ces expériences minutieuses où, ayant détruit les peroxydes de cobalt et de nickel par l'ébullition en milieu acide, ayant amené la neutralisation, et la saturation du perchlorure de fer dissous, je cherchais, au moyen d'un vase poreux et d'un courant affaibli et longtemps prolongé, le rang de dépôt du fer (ferrique). Ici, nous sommes dans la pratique industrielle, et il nous faut des moyens plus rapides. Nous les laisserons donc se déposer ensemble.

Nous noterons, comme première marque indicatrice du fer, les précipités d'un jaune brun qui se formeront dans le liquide ou sur la cathode. Le dépôt, redissous et saturé au carbonate de soude, sera additionné d'acétate de soude en prolongeant l'ébullition; le fer sera précipité à l'état de peroxyde, et la liqueur prendra une couleur bien rose : *fer et cobalt*. On pourra essayer les autres réactifs du fer, comme le cyanoferrure : précipité bleu; le succinate d'ammoniaque : précipité d'un brun cannelle; quant à l'ammoniaque et au tanin, ils ne valent rien dans la circonstance : le cobalt, perchloruré dans le mélange chlorhydrochlorique, isole, par l'action de l'ammoniaque, du sesquioxyde de cobalt noir, qui empêche de voir et de juger le précipité d'un noir violacé produit par l'ammoniaque et le tanin. C'est le seul cas où ce réactif de premier ordre pour le fer n'a pu me servir.

4° Nickel. — Le nickel, en dissolution acide concentrée, peut se confondre avec le cobalt, mais il reste vert en dissolution étendue. L'ammoniaque le précipite en vert, puis le dissout en bleu violet, tous ses précipités sont verts, sauf par les sulfures alcalins : précipité noir; ses sels desséchés sont jaunes. Cette réaction de l'ammoniaque peut nous suffire, car, tant que nous resterons dans la densité de courant indiquée : 0ᵃ,3, je l'ai essayé à l'absolu avec l'acide oxalique et l'ammoniaque, nous n'avons pas à craindre le mélange de cobalt et de nickel.

Mais le fer (ferrique) a encore plus de tendance à se déposer avant le nickel; dans les bains composés, spéciaux pour analyses, ce n'est même pas douteux, mais ici ils me gêneraient pour les recherches ultérieures. Laissons-le donc faire ses dépôts de sous-sels et se déposer peut-être avec le nickel : pour une simple reconnaissance des produits, cela ne peut nous porter préjudice. La séparation des produits de la cathode, redissous et neutralisés comme plus haut, peut se faire également par l'acétate de soude à l'ébullition : il se précipite du peroxyde de fer, et le liquide prend une belle couleur verte. Les autres réactifs précipitent en vert, et les sulfures alcalins le précipitent en noir. Mais ici l'ammoniaque

détruit le sesquioxyde de nickel noir, et le tanin peut y donner le précipité d'encre reconnaissable : *fer et nickel.*

Les expériences du 397 ont été particulièrement laborieuses. Le sesquioxyde de chrome, tout en étant d'une affinité supérieure au nickel et au cobalt, à moins de courant très faible, menace de se déposer en même temps, et provoque des précipités, rouge : CoO, et vert : NiO, sur la cathode. Lui-même est soluble aussi dans son chlorure, et je n'ai eu de bons résultats qu'en amenant la neutralisation, au moyen d'un vase poreux, et d'un courant très affaibli. Le meilleur moyen de le reconnaître est de dessécher la solution des produits de la cathode dans la petite capsule de porcelaine, d'ajouter de l'azotate de potasse, et de chauffer jusqu'à la fusion ignée : il se forme du chromate jaune de potasse. On le redissout, et on traite par une dissolution d'acétate acide de plomb : on a un précipité jaune de chromate de plomb (*chrome et nickel*).

La même opération peut se faire avec le cobalt ou le fer, mais le chlorure de chrome est d'un vert sombre, presque opaque, et, les sels colorés ayant en grande partie disparu, c'est ici que la reconnaissance en est le plus facile, car la teinte du liquide l'indique.

5° Fer. — Le fer (ferreux) devrait se déposer à la suite. En laissant le perchlorure de fer macérer pendant quatre heures avec de l'acide sulfureux, tout avait été transformé en chlorure ferreux, et, en neutralisant avec du carbonate de soude exactement, j'ai pu facilement faire déposer le cobalt et le nickel à $0^a,2$ avant le fer. En me servant du chlorure ferrique, et ajoutant du citrate d'ammoniaque, dont le caractère acide, que nous avons déjà signalé (173) exerce une faculté dissolvante vis-à-vis du sesquioxyde de fer, même en l'inondant d'ammoniaque (procédé Joulie pour l'analyse des phosphates), j'ai pu faire déposer le fer avant le nickel à $0^a,2$ comme à $0^a,4$ et même à 1 ampère : mais, avec le cobalt, j'ai dû faire bouillir avec l'acide chlorhydrique, pour détruire toute trace de perchlorure ou de peroxyde de cobalt, et, à $0^a,2$, j'ai eu plutôt un résultat inverse. J'avais mis l'ammoniaque en excès, comme MM. *Hollard* et *Bertiaux* le conseillent également.

Mais, ici, la présence de sulfites, qui se changent même en sulfates, m'interdisait de continuer l'analyse générale, pour les alcalino-terreux qu'ils précipitent : l'emploi de citrate d'ammoniaque, si difficile à détruire par le feu ou par l'acide chlorhydrochlorique, m'amenait à un second point d'arrêt. Ce n'était pas seulement le sémaphore retourné, mais le buttoir sur la voie où je me serais engagé.

Nous apprécierons, pour l'analyse quantitative, dans quelles conditions ces bains spéciaux peuvent être employés.

DEUXIÈME CATÉGORIE

738. — Cette catégorie comprend les métaux qui se déposent en liqueur neutre, et dont le métal s'oxyde aux dépens de l'eau, en formant une base insoluble ou à peine soluble à froid.

1° Oxyde de chrome. — Le sesquioxyde de chrome, nous l'avons dit, est, comme le sesquioxyde de fer et l'alumine (nous le verrons bientôt), soluble dans son chlorure. Il ne suffit donc pas de neutraliser; il faut en saturer le chlorure, pour qu'il se dépose. La séparation, possible en théorie au moyen d'un vase poreux, qui ne laisse que les bases au pôle négatif, de courants réduits qui permettent à cette séparation de s'effectuer, mais qui facilitent l'osmose, et lui enlèvent son caractère scientifique, ne peut être conseillée dans une analyse. Voyez-vous qu'on soit obligé de rechercher le chlorure de chrome, rentré dans le vase poreux, transformé en acide chromique, et qui ne reviendrait plus au pôle négatif, ou celui arrêté dans ses pores et qui serait en retard sur les oxydes d'affinité supérieure, pour s'y rendre en premier et s'en séparer?

Mais des indices nombreux nous permettent d'en reconnaître la présence : d'abord la couleur d'un vert sombre et opaque de ses sels, car il reste le seul ayant une couleur aussi tranchée parmi les sels des métaux qui restent à examiner, ceux de manganèse étant d'un rose brun très tendre, et ayant déjà vraisemblablement disparu. Une légère portion du minerai porphyrisé peut être portée au rouge, dans une capsule de platine, avec de l'azotate de potasse : on a du chromate jaune, que l'acide azotique transforme en bichromate rouge. S'il s'était formé un peu de permanganate violet, on réduirait les deux acides par l'acide sulfureux, puis on les traiterait le soir par le carbonate de baryte ; le lendemain, on filtrerait, on aurait sur le filtre tout le sesquioxyde de chrome d'un vert sombre, et, dans le liquide clair, on précipiterait le manganèse par le sulfure d'ammonium : précipité couleur chair caractéristique.

En donnant cette méthode, je ne dis pas que l'oxyde de chrome ne se précipiterait pas par électrolyse : il se précipiterait. Mais on ne pourrait en faire une appréciation suffisante pour la suite.

2° Oxyde de manganèse. — Tant qu'il y avait de l'acide chlorhydrique libre, le bioxyde de manganèse ne pouvait se déposer. Le plomb, le bismuth, l'argent lui-même ont disparu pendant ou avant cette période. La perchloruration des bains par le chlore, constamment dégagé à l'anode, ne permettrait à aucun métalloïde de se déposer à l'état de soufre, sélénium, tellure, brome, iode, arsenic ; tous sont au maximum d'oxydation et irréductibles. L'antimoine lui-même a été enlevé.

Il ne se dépose donc que du bioxyde de manganèse hydraté, depuis que nous avons neutralisé la liqueur au 737. Essayé en mélange avec du chlorure de zinc, le dépôt de zinc contenait un peu de protoxyde déposé à la cathode à $0^a,5$ et $0^a,3$. Il était absolument pur à $0^a,15$. Redissous dans l'acide chlorhydrique, neutralisé, additionné d'acétate acide de soude, puis d'un peu de sulfure de sodium, il formait un précipité blanc, qui, filtré, ne laissait plus qu'un liquide incolore, ne donnant lieu à aucun précipité par les réactifs du manganèse.

Quant au bioxyde, il était parfaitement adhérent à $0^a,3$, à $0^a,5$ et même à 1 ampère, et ne perdait rien au lavage.

3° Alumine. — L'alumine forme une gelée caractéristique sur la cathode dans les sels riches en aluminium, surtout avec une anode de ce métal (364).

Elle fait même déposer le silicium avant elle, ce qui est un moyen de la purifier. Mais en aurons-nous souvent beaucoup ? Dans les alliages peut-être, mais dans les minerais ? S'en dissoudra-t-il suffisamment dans l'eau régale ? Et, s'il y en a peu, la solubilité de son oxyde dans son chlorure en retarde le dépôt, puis, si le courant n'est pas parfaitement réglé, elle disparaît dans les bases alcalino-terreuses que nous allons déposer, et l'acide chlorhydrique, versé avec précaution, au compte-gouttes, peut, en les redissolvant, en dégager l'alumine qui flotte dans le liquide, et la mettre ainsi en évidence.

Il vaut donc mieux la chercher par les moyens ordinaires. En chauffant une petite quantité du minerai porphyrisé dans une capsule de platine avec du bisulfate de potasse en fusion, l'acide sulfurique s'empare de toutes les bases, et rend la silice presque entièrement insoluble. En redissolvant et neutralisant exactement, elle le devient tout à fait. Il suffit alors de rechercher l'alumine par un de ses précipitants, comme l'hyposulfite de soude et la chaleur, pour en reconnaître la présence. On se sert aussi de l'ammoniaque, de son sulfhydrate ou de son carbonate, mais ils ne la précipitent bien que s'il y a déjà des sels ammoniacaux dans la liqueur.

4° Magnésie. — Dans le petit vase dont j'ai parlé, j'ai électrolysé un peu de chlorure de magnésium. J'ai eu des plaques de magnésie adhérente depuis $0^a,02$ jusqu'à 1 ampère ; le meilleur résultat était à $0^a,6$. Une autre portion dissoute dans l'eau distillée avec des chlorures de baryum, de strontium et de calcium, à cette dernière densité de courant, redissoute après lavage dans l'acide chlorhydrique pur, puis traitée par le carbonate d'ammoniaque, ne donna aucun précipité. Or on sait que le carbonate d'ammoniaque ne précipite pas la magnésie en présence de sels ammoniacaux, et, en neutralisant l'acide, j'avais formé du chlorhydrate d'ammoniaque, mais il aurait précipité parfaitement les trois

autres bases, si elles s'y étaient trouvées. A 2 ampères, la magnésie se détachait dans les deux cas.

J'ai recommencé, en sel double de magnésium et de sodium ; à $0^{a},6$, j'ai parfaitement réussi ; à 1 ampère, la magnésie se détachait.

Mais la magnésie est sensible au chlore, qui cherche à la transformer en hypochlorite. Désormais nous atteignons des densités de courant qui nous permettent d'introduire un vase poreux. Il ne faut pas oublier, comme au 120, qu'on ne doit l'introduire qu'au pôle positif, laisser tous les sels au pôle négatif et le rendre conducteur par une dissolution de chlorure de sodium, ou une dissolution acide, s'il y avait des sels alcalins à doser.

Il sera bon aussi de la redissoudre dans l'acide chlorhydrique, de la traiter par le carbonate d'ammoniaque, pour voir si elle n'a pas conservé d'alumine, toujours un peu retardataire, et de la reprécipiter, avant d'en faire le dosage, au moyen du phosphate d'ammoniaque.

5° Chaux. — Ici il est nécessaire d'avoir sous la main plusieurs accumulateurs, cinq au moins. J'ai essayé le chlorure de calcium, soit en sel double, soit associé aux chlorures de baryum et de strontium ; le dépôt ne commence qu'à 5 ampères, se fait bien à 6, moins bien à 7 ; à 15, la chaux se détache. Le produit lavé ne colore pas un bec de Bunsen, et l'acide oxalique légèrement acide la précipite, après sa dissolution dans l'acide chlorhydrique.

6° et 7° Strontiane et Baryte. — Certainement ces deux bases ont assez obstrué le courant, dans l'étude de leurs sels, pour pouvoir se déposer sur la cathode. Mais leur solubilité commence à devenir sérieuse : on a vu quelle densité de courant j'avais dû aborder pour rendre la chaux compacte sur la cathode. Leur solubilité, la formation d'hypochlorites nous exposeraient à trop d'erreurs, et, avec le vase poreux, nous devons y mettre un peu d'activité, pour éviter l'osmose.

Nous terminerons donc par un fort courant, et en faisant dégager de l'acide carbonique dans le compartiment cathodique, de manière à former des carbonates et même des bicarbonates avec les derniers alcalino-terreux ; en chauffant, les bicarbonates seront ramenés à l'état de carbonates insolubles ; nous laverons, nous les redissoudrons dans l'acide chlorhydrique, et précipiterons la baryte par l'acide fluosilicique, et la strontiane à l'état de sulfate dans le liquide clair.

L'électrolyse simple nous aurait donné un dépôt spongieux de strontiane hydratée, colorant en rouge carmin la flamme d'un bec de Bunsen, et déposant à la surface du bain une apparence de gélatine, puis les deux bases se seraient rapidement mêlées, leurs couleurs complémentaires ne nous auraient plus donné d'indication perceptible. Nous aurions manqué de données sérieuses.

PREMIÈRE CATÉGORIE

739. — Cette catégorie comprend les métaux qui forment dans l'eau une base soluble à froid.

L'ammoniaque n'est pas dans les minerais; c'est un produit des décompositions organiques, et le chlore, sans cesse dégagé à l'anode, ne l'aurait pas laissée.

La lithine est rare. Il vaut mieux la rechercher par l'analyse spectrale, si on croit la trouver, car désormais l'électrolyse, qui a envoyé au pôle négatif, en plus grande quantité, dans le mélange des trois chlorures : 1° la soude; 2° la lithine; 3° la potasse, serait impuissante à en opérer la séparation complète. On l'isolerait ensuite, par l'action de l'alcool mêlé d'éther, sur leurs azotates ou leurs chlorures. Le sel de lithium entrerait seul en dissolution, et on le retrouverait en évaporant les liquides.

En tout cas, si on ne peut plus les séparer, je n'en ai pas perdu.

Soude et Potasse. — Les alcalis, plus ou moins carbonatés, de l'opération précédente sont traités par l'acide chlorhydrique, transformés ainsi en chlorures, réduits par l'évaporation à un petit volume, puis mis en présence du chlorure de platine, d'alcool et d'éther, ou d'acide perchlorique saturé de perchlorate de potasse. On a la potasse, et la soude par différence. Mais, pour la soude, il faudrait tenir compte de ce que nous y avons introduit. Ces bases se trouvent plutôt dans les eaux naturelles, dans des sels solubles, ou, s'ils ne le sont pas directement, comme le feldspath, abandonnent aisément leur base aux acides, puis, en filtrant, en précipitant leur partie métallique par le sulfhydrate et le carbonate d'ammoniaque, laissant un résidu de sel alcalin à l'évaporation. S'il y en a, on le dose, et s'il n'y en a pas, on ne s'en préoccupe plus.

740. Conclusion à tirer de cette analyse qualitative des métaux. — L'analyse, que nous venons d'effectuer de produits mêlés par la main du chimiste, sans en omettre un seul qui nous intéresse, peut paraître effrayante au premier abord, par la quantité de métaux en présence, la faible densité de courant qui préside à leur séparation, et le temps nécessaire pour l'accomplir.

Qu'on se rassure ! Dans les produits naturels, comme les sulfures de plomb, de cuivre ou de fer, les carbonates de cuivre ou de zinc, nous n'avons qu'un seul métal, et nous savons presque instantanément lequel; dans l'arséniure de nickel et de cobalt, le sulfure de fer et de cuivre, nous en avons deux.

Si nous avons soin d'opérer sur une très faible quantité, nous passons

assez vite du cobalt au nickel, et l'altération de la couleur du sel de cobalt nous prévient déjà de la présence du nickel ; le cuivre se dépose seul en bain acide, sa couleur est un indice immédiat de sa présence ; quand il aura fini de se déposer, nous aurons immédiatement le fer en neutralisant. Nous pourrions même précipiter le premier par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide : nous passerions immédiatement au second, et nous serions fixés.

Il n'y a pour prolonger l'opération que les impuretés, et qui dit *impuretés* dit *faible quantité*. Le temps ne peut donc en être long.

Les minerais métalliques contiennent rarement de l'argent, de l'or, du platine ou même du mercure : on serait heureux de les rencontrer souvent ! On trouve plutôt du cuivre, du plomb ; le bismuth même n'est pas commun, l'étain est surtout dans un minerai particulier : la *cassitérite*. Le cadmium est rare ; c'est un produit des minerais de zinc, le zinc l'est un peu moins, et le fer très répandu, mais le nickel et le cobalt ne se trouvent pas communément, ni le chrome et le manganèse.

Le reste forme plutôt les matières terreuses, la gangue, dont il faudra se débarrasser, et que j'ai conseillé pour cela d'électrolyser à part, et des corps rares, distincts, dont il conviendra d'apprécier la proportion.

A part les eaux naturelles, les sels solubles, comme le sel gemme, le nitrate, et quelques composés, comme le feldspath, la cryolithe, qui sont en beaux cristaux, les sels alcalins ne s'y rencontreront jamais, et il y a bien des raisons pour les étudier séparément.

Mais limitez-vous à l'un des produits énumérés, vous trouverez là rassemblées, comme dans un catalogue, les réactions diverses qui vous permettront de les apprécier, et vous ne trouverez pas que c'est long. C'est pour cela que je l'ai dressé.

741. Cas d'un alliage à analyser. — C'est ici que le triomphe de nos méthodes va s'affirmer d'une manière particulière, car il ne s'agit plus que de quelques instants, pour en connaître à fond la composition, et nous pouvons opérer même dans un verre de montre, si nous le voulons.

Le métal qui se dissout en premier à l'anode est celui qui a le plus d'affinité, et celui qui se dépose d'abord à la cathode celui qui en a moins, mais il se dépose selon l'équivalent dissous, et, quand il manque, il faut bien que l'autre y vienne apparaître à son tour.

Ainsi, on m'a rendu un jour une pièce de 5 francs fausse. Elle ne pesait que 17 grammes au lieu de 25. Je l'ai attaquée par l'acide chlorhydrique faible. Elle m'a donné en premier la teinte rouge de cuivre, en second les aigrettes blanches de l'étain, et il n'y avait pas d'autre métal dans la composition. Sinon, il eût dû se déposer à son tour. J'ai neutralisé par

du carbonate de soude : il n'y avait pas de métal supérieur. J'avais opéré dans un verre de montre ; j'étais fixé en quelques minutes ; la partie dissoute n'était pas de 1 milligramme ; je l'ai brossée : on n'en voyait pas même la trace. Trouvez-moi un système d'analyse aussi rapide et aussi complet, sans même endommager les objets.

L'argent, l'or et le platine resteront généralement dans la poussière de l'anode. On la lave et on l'agite dans l'eau régale bouillante : en réduisant à un petit volume et en traitant par l'acide sulfureux bouillant, dépôt de poudre violette : *or*. On réduit le volume et on traite par le chlorure de potassium, l'alcool et l'éther, précipité jaune : *platine* ; on lave l'anode, et on l'agite dans l'ammoniaque, puis on sature par l'acide chlorhydrique, précipité blanc : *argent*.

On se sert d'une cathode en or ; formation d'amalgame, disparaissant par la chaleur : *mercure* ; ou d'une cathode en platine, on peut constater encore que le métal est volatil, et, redissous, l'iodure de potassium y forme, après neutralisation, un précipité d'un rouge vif.

Le dépôt a une tendance aux taches noires ; l'eau, s'il y a peu d'acide, se trouble ; le métal, redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, neutralisé, puis à peine acidifié et versé dans une grande quantité d'eau, y forme un précipité blanc ; le sulfure alcalin, versé à raison d'une goutte ou deux, le colore en noir : *bismuth*, le colore en orangé : *antimoine*, en jaune gris : *étain*.

La dissolution est bleue ou verte, le dépôt rouge, l'ammoniaque y forme un liquide d'un bleu intense : *cuivre*.

Le dépôt est gris terne, l'eau le trouble. Redissous, et traité par l'acide sulfurique et l'alcool, il donne un précipité blanc ; par le chromate de potasse, jaune ; par l'iodure de potassium, d'un jaune rouge : *plomb*.

Repris par l'acide azotique très étendu, il donne sur l'anode un précipité blanc, qui, redissous dans l'acide chlorhydrique, donne avec les sulfures alcalins un précipité d'un jaune gris : *étain*, orangé : *antimoine*.

L'acide chlorhydrique très étendu donne un métal blanc grisâtre, n'y dégageant que très peu d'hydrogène ; les sulfures alcalins précipitent en jaune pur sa dissolution : *cadmium*. On a le contrôle.

Le dépôt ne se fait plus désormais qu'en liquide neutre ; il est blanc bleuâtre, avec quelques bulles d'hydrogène ; tous les précipités sont blancs : *zinc*.

Le liquide se colore en rose : *cobalt*, en vert pomme : *nickel*. Leurs précipités sont roses ou verts ; leur carbonate ne noircit pas par l'ébullition. Leur dissolution tourne au brun noir : *les deux*. L'ammoniaque dissout le premier en brun rougeâtre, le second en bleu violet.

Le liquide est d'un vert béryl à peine perceptible ; l'eau oxygénée le

colore en jaune. Le dépôt, redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, précipite en brun jaune par l'ammoniaque; le tanin, ajouté ensuite, le colore en noir violacé : *fer*.

Le liquide jaunit ; traité par l'acétate de plomb, il donne un précipité d'un jaune orangé : *chrome*.

Une anode en platine est substituée à l'anode soluble. Il s'y fait un dépôt noir ; redissous, après l'avoir lavé, dans l'acide sulfureux, il forme un liquide clair, où les sulfures alcalins font un précipité couleur chair : *manganèse*.

Il se précipite sur la cathode un dépôt gélatineux blanc, soluble dans la potasse et la soude, que l'acide chlorhydrique, versé goutte à goutte, reprécipite : *aluminium*.

Un dépôt de poudre noire s'est formé sur la cathode, que l'acide chlorhydrochlorique seul dissout, précipité et redissous par la potasse ou la soude, et que l'acide chlorhydrique, versé goutte à goutte, reprécipite, et qui a précédé un peu le dépôt blanc gélatineux : *silicium*, impureté ordinaire de l'aluminium du commerce, et qui lui enlève une partie de ses qualités.

Il se forme, en dernier, un dépôt blanc compact, qui, redissous dans l'acide chlorhydrique en excès, ne précipite pas par le carbonate d'ammoniaque : *magnésium*.

J'ai été consciencieux, car c'est le dernier, je crois, propre à former des alliages, mais il existe dans le *magnalium*, allié à l'aluminium, et forme un alliage très blanc et très léger.

Un élève un peu exercé, pendant le temps de lire le premier-Paris d'un journal, rapporterait l'objet à peine altéré, et en indiquerait la composition, quelle qu'elle soit. Trouvez-moi un système d'analyse actuel qui puisse opérer de même, et pourtant j'ai fourni plusieurs fois le contrôle.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES ANALYSES ÉLECTROLYTIQUES

742. — C'est dans ce chapitre que vont se trouver justifiés bien des passages de cet ouvrage qui eussent paru inutiles au premier abord.

L'ordre des dépôts de chaque métal, pris avec tant de soin, nous a permis ici de les déposer à leur rang : la force électromotrice de polarisation de leurs sels nous indique les volts nécessaires à employer, dans la source d'électricité, pour les déposer, et quelquefois même, nous le verrons bientôt, pour les séparer; nous savons la résistivité qu'ils opposent au courant, et pouvons calculer d'avance ce qui pas-

sera. Nous connaissons leurs meilleurs bains d'application, et leurs actions secondaires, nuisibles ou utiles, pour les éviter ou en tirer profit, les précipités qu'ils sont exposés à former et qui les soustrairaient à l'électrolyse : utilement, si cela peut servir à leur séparation, comme l'acide azotique peut séparer l'étain des autres métaux, ou l'acide chlorhydrique l'argent ; nuisiblement, si un sulfure et un séléniure alcalin se précipitent mutuellement et font disparaître le soufre et le sélénium que nous voulions chercher, ou si l'acide phosphorique, en liqueur neutre, rend insolubles les métaux que nous voulions doser, à moins de trouver un dissolvant à leur base, comme le citrate d'ammoniaque, qui entraînerait la solubilité du phosphate lui-même.

Spécialement, et pour la recherche des métalloïdes, j'ai donné un grand développement à l'état où ces composés se trouvent dans la nature, et aux endroits, aux terrains qui les renferment. Cette étude sur les métaux nous fait prévoir les métalloïdes qui leur sont unis, et l'endroit où on a trouvé le minerai nous donne une seconde indication sur leur nature. Nous distinguerons le minerai de la gangue, souvent funeste, comme le silex, et qu'il faudra séparer dans l'opération, quelquefois nous apportant un élément de richesse en plus, comme le sulfate de baryte. C'est pourquoi j'ai conseillé de ne pas mêler les liquides venant de divers traitements, mais il les faudra reprendre à part pour bien connaître le travail qui sera à exécuter dans une exploitation. Ce sont des renseignements précieux, et non un travail superflu, et dont il ne faudrait voir que le désagrément.

On l'appréciera mieux encore quand on aura cherché les moyens de fabrication, pour lesquels j'ai donné tant de renseignements aussi.

Maintenant commençons la recherche des métalloïdes, pour lesquels je ne donne pas de méthode générale, car elle diffère à chaque métalloïde et quelquefois à chaque cas particulier.

ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES MÉTALLOÏDES

743. Les éléments de l'eau. — Oxygène. — On ne dose jamais l'oxygène directement dans les sels : son dosage est compris dans celui des acides ou des oxydes, qu'il suffit de reconnaître, ou dans l'eau, s'il s'agit d'un hydrate. Mais on trouve souvent des oxydes métalliques : ceux de fer, de manganèse, d'aluminium, d'étain (bioxyde), de cuivre (oxydule), etc.

En chauffant avec du charbon, pour les réduire, on peut apprécier la quantité d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone qu'ils produisent.

Hydrogène. — L'hydrogène n'existe dans les minerais qu'à l'état d'hydrate. Il figure dans les matières volatiles, et on le dose par les procédés de dessiccation, en arrêtant la vapeur d'eau dans des tubes en U contenant des substances desséchantes, et qu'on pèse avant et après l'opération. Sans intérêt industriel, autre que les pertes de rendement.

744. La famille du chlore. — S'il s'agit d'un produit à l'état solide, on en met une petite quantité, mêlée de bioxyde de manganèse, au fond d'un petit tube à essai, dans lequel on verse de l'acide sulfurique, et on chauffe progressivement.

Il se dégage un gaz jaune verdâtre, à odeur caractéristique : *chlore*.

Il se dégage une vapeur d'un brun rougeâtre, d'une odeur irritante, caractéristique : *brome*.

Il se dégage une vapeur violette : *iode*.

Il se dégage un gaz fortement acide, non décomposé, et qui attaque le verre : *fluor*.

Chlore. — Le chlore se trouve dans l'eau de la mer, les sources et lacs salés, les mines de sel gemme, les dépôts des mers salées de Stassfurt (soluble), dans les apatites ou chlorures et phosphates combinés (insoluble). Les premiers sont pris à l'état liquide ou dissous; dans les seconds, il faut en dégager l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique; on fait le précipité de *chlorure d'argent* au moyen de l'azotate d'argent; j'ai indiqué un premier moyen de le réduire par le zinc et l'eau acidulée sulfurique, il y en a un second que nous verrons bientôt par le courant électrique. On dose ainsi le chlorure d'argent en argent, dont l'équivalent est triple environ, et conséquemment avec une grande précision.

Brome et Iode. — Ces deux métalloïdes se trouvent en petite quantité dans la mer, d'où on ne peut les extraire que par les varechs ou les fucus, car ils y sont trop disséminés, ou dans les sources salées, les mines de sel gemme : les nitrates naturels contiennent du sel gemme mêlé d'iodure de sodium. J'ai donné aux chapitres de ces deux métalloïdes les indications les plus complètes, pour en faire la reconnaissance, le dosage et l'extraction par l'électricité.

On en trouve de petites quantités dans certaines mines d'argent, toujours très faibles, et, comme la matière utile, c'est l'argent, on les laisse disparaître dans le traitement. Sinon, il faudrait les enlever par la soude ou le carbonate de soude au rouge, et les faire rentrer dans les conditions des sels solubles. Sans intérêt.

Conclusion pour les trois premiers. — Ces trois métalloïdes étant donc presque toujours à l'état soluble ou dissous, la reconnaissance pourra en être faite par l'électrolyse aqueuse et le dosage pour les deux derniers.

dans les conditions indiquées aux deux chapitres qui les concernent. Le brome et l'iode ne pourront même être reconnus, par la méthode indiquée en premier, que dans les produits chimiques. J'en ai donné la méthode quand même, comme très expéditive.

Fluor. — Les fluorures, chauffés avec du sable et de l'acide sulfurique dans un petit ballon, dégagent tout leur fluor à l'état de fluorure de silicium, dont on chasse les dernières traces par un courant d'air. Ce gaz, reçu dans l'eau, y forme de la silice et de l'acide fluosilicique. Comme il est facile de doser la silice, et l'acide fluosilicique par la potasse, et qu'ils sont du reste toujours dans la même proportion, il est facile d'en doser le fluor.

Le fluor, dans la nature, se trouve à l'état de fluorure de calcium, de fluorure d'aluminium et de sodium, ou d'apatites, et toujours insoluble.

745. La famille du soufre. — Soufre. — Les sulfures étant généralement insolubles, et les sulfates solubles, on trouve dans les mines souvent le soufre à l'état de sulfures, tels que ceux de mercure, de plomb, de cuivre, de zinc, de fer, etc., et à l'état de sulfates ceux qui sont insolubles, comme ceux de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb, et on ne trouve de sulfates solubles que dans les eaux ou les dépôts de ces eaux, comme les sulfates de potasse, de soude ou de magnésie. Un minerai métallique qui contient du soufre le contient donc généralement à l'état de sulfure, et on peut s'en assurer en le traitant en poudre par l'acide azotique, qui l'oxyde en dégageant de l'oxyde azotique si c'est un sulfure; il l'oxyde alors en formant de l'acide sulfurique, et, après cela, il précipite les sels de baryte.

Par moyen électrolytique, on l'attaque par l'acide chlorhydrique, dégageant du chlore, sur fond de platine fonctionnant comme anode, et il précipite à la suite le chlorure de baryum, si l'on a obtenu par ce moyen un sel soluble, comme avec le sulfure de fer ou de cuivre, tandis qu'un sulfate, pris à l'état insoluble dans la nature, tel que le sulfate de baryte, y reste insoluble ou très peu soluble, comme celui de plomb, et alors il se précipite en neutralisant. Il est bon de traiter ce dernier par l'hydrogène sulfuré, qui colore l'antimoine en orangé, ou par une grande quantité d'eau qui précipite le bismuth, pour ne pas le confondre.

On oxyde ainsi les premiers et on dose toujours à la baryte, en liqueur acide, car les sulfures ne sont pas tous régulièrement attaqués par les alcalis, comme le sulfure de fer par exemple, et il serait plus compliqué de les doser en soufre, après les avoir changés en sulfures alcalins, et en les soumettant à l'action du courant.

Mais, pour les alcalino-terreux, on peut les transformer en sulfures en les chauffant avec du charbon à la lampe-forge, puis, par double

décomposition avec les carbonates alcalins, les transformer en sulfures alcalins, et les doser en soufre.

Sélénium et Tellure. — Ces deux métalloïdes ne sont pas communs; mais, pour le cas où on croirait les rencontrer, voici deux procédés très simples qui les distinguent du soufre : l'acide azotique transforme le soufre des sulfures en acides sulfurique irréductible par le courant, le sélénium et le tellure en acides sélénieux et tellureux, réductibles en sélénium et tellure au pôle négatif; l'acide chlorhydrique à l'ébullition ramène les acides sélénique et tellurique à l'état d'acides sélénieux et tellureux réductibles, pour le cas où l'acide azotique aurait été insuffisant à les oxyder et où on se serait servi d'eau régale : *le sélénium et le tellure sont isolés du soufre.*

Le procédé actuel consiste à traiter alors par l'acide sulfureux qui réduit ces deux acides à l'état métalloïdique, puis par le cyanure de potassium, qui dissout le sélénium, et même le soufre s'il s'en trouvait, et isole le tellure. Mais il y a aussi un procédé électrolytique : c'est de les peroxyder tous deux par le chlore dégagé à l'anode : l'acide sélénique précipite, après cela, la baryte, on la dose à l'état de séléniate de baryte; *l'acide tellurique ne la précipite pas, et il est isolé.*

L'acide tellurique est calciné, après addition de carbonate de potasse, pour le séparer des oxydes métalliques qu'il contient, puis ramené, par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, à l'état d'acide tellureux : on le réduit au pôle négatif, *et on a le tellure;* ou bien, chauffé avec du carbonate de potasse et du charbon, on a le tellurure : on le réduit au pôle positif, *et on le dose en tellure.*

746. La famille du phosphore. — L'azote des nitrates. — On le dosait, il y a quelque temps, par le protochlorure de fer : depuis on le dose plutôt après l'avoir transformé en ammoniaque par électrolyse. J'ai donc cherché quel était le métal qui opérait le mieux cette transformation : c'est le nickel.

On se souvient de la belle action secondaire opérée par le nickel sur son azotate : il réduit l'acide azotique en ammoniaque (**444**), et précipite de l'oxyde de nickel très pur, au lieu de métal sur la cathode; nous l'avons utilisée, afin de fabriquer un oxyde d'une pureté incomparable pour les bains de nickel, car la présence de l'ammoniaque ne permet pas la formation de peroxyde (**451**), qui est le fléau de ces bains. L'acide disparaissait, puisque avec une anode insoluble je devais isoler autant d'acide à l'anode que je produisais d'oxyde à la cathode, et pourtant l'acide était insuffisant à le redissoudre. Bien que le nickel eût une grande tendance à réduire les azotates en azotites, il n'y en avait que quelques traces; la réaction de l'ammoniaque était au contraire bien

accusée. Une petite portion du liquide, chauffée avec de la potasse, dégageait des vapeurs, qui bleuissaient aussitôt un papier de tournesol rougi par les acides.

C'est cette expérience que j'ai reprise pour analyser l'azotate de potasse. J'en ai desséché et pesé, pour répondre à la formule du **451**, 0gr,236 devant me fournir 0gr,876 d'oxyde de nickel anhydre à la calcination, pour 1/2 ampère-heure, puis les ai dissous avec plusieurs grammes de chlorure de nickel, pour produire un azotate de nickel par double décomposition dans le bain; je l'ai alors actionné avec une anode de nickel, et j'ai laissé passer un peu plus que le courant nécessaire.

J'ai eu plusieurs causes d'erreur. D'abord il s'est déposé un peu de nickel métallique, dégageant une petite quantité de gaz, qui était l'hydrogène, puis il s'est formé de l'oxyde hydraté d'un beau vert olive, contenant une faible portion de poudre de nickel très attaquable, comme je l'ai relevé à cette préparation. J'ai donc redissous de préférence cet oxyde dans l'acide citrique : le nickel en poudre est resté. J'ai évaporé et calciné le produit. J'ai eu 950 milligrammes d'oxyde anhydre, au lieu de 876, soit 74 en plus que la théorie.

C'est la seule expérience que je n'ai pas encore eu le temps de mettre au point, mais je la relate quand même, parce que, dans mes essais pour réduire les azotates alcalins en azotites, je n'ai pas trouvé de métal qui y fût aussi propice que le nickel par simple macération; que, par le courant, il a une faculté toute particulière de les faire rétrograder jusqu'au niveau de l'ammoniaque, et, puisque la tendance actuelle est de transformer les nitrates en ammoniaque par le courant électrique pour les doser ainsi, il n'y en a pas qui ait au même degré cette merveilleuse qualité. Puisqu'il est dans un état spécial, qui le rend très attaquable, et qu'il est porté à donner un chiffre trop fort en oxyde de nickel, il faudrait le doser en ammoniaque produite, et je crois qu'on réussirait. Il y a là un tel avantage pour la science que je n'ai pas voulu le laisser ignorer.

Seulement, il faut prendre une anode de nickel, et non de platine, pour ne pas dégager de chlore dans l'ammoniaque produite, car on la détruirait. Formule du **451**.

Phosphore. — Le phosphore se trouve souvent à l'état de phosphate de chaux, plus ou moins mêlé de craie, d'argile et de sable, dans la couche crayeuse. C'est sous cette forme qu'on le recherche pour l'agriculture (**162**). Les premières constatations sont faites au moyen de l'acide chlorhydrique, qui le dissout, puis de l'ammoniaque, qui y forme un précipité blanc de phosphate de chaux. Les sels calcaires insolubles autres que le phosphate ne se dissolvent pas généralement dans l'acide chlorhydrique; le carbonate toutefois fait exception et s'y dissout, parce qu'il s'y transforme en chlorure, et que l'acide carbonique est

expulsé par l'acide chlorhydrique, et, dans les sels solubles, l'ammoniaque ne précipite pas la chaux, à moins que ce ne soit en présence de l'acide phosphorique ou arsénique, mais ce dernier est rare. La base peut être aussi bien de la magnésie, au lieu d'être de la chaux.

C'est un indice, et, quand on l'obtient, cela vaut la peine de risquer une analyse. J'ai donné, à cet effet, les renseignements au **173**, et même une méthode en partie électrolytique, qui permet d'isoler entièrement l'acide phosphorique. Si l'on en trouvait, dans des cas heureusement très rares en métallurgie, on ne pourrait en assurer la solubilité en liquide neutre pour les métaux de ces catégories que par le citrate d'ammoniaque, ou en le séparant par l'azotate et le carbonate d'argent, comme je l'ai indiqué, ou au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Arsenic. — L'état naturel de l'arsenic et de ses composés a été très détaillé au **178**. Les minerais proprement dits, contenant des arsénites ou des arséniates, sont assez rares, mais les arsénitures et arséniosulfures sont assez fréquents, dans ceux principalement de cobalt, de nickel, et même de fer et de cuivre quelquefois.

On le reconnaît, en le dissolvant dans un acide : azotique, chlorhydrochlorique, au précipité jaune qu'y forme l'hydrogène sulfuré (celui de cadmium ne se forme que dans un liquide faiblement acide, et celui-ci, avec lequel on peut le confondre, même dans un acide concentré), au précipité rouge qu'il donne avec l'azotate d'argent dans le premier, et avec les réactifs du phosphore, avec lequel on peut, par ce dernier moyen, le confondre (aussi ai-je donné le moyen de les séparer au **173**) ; on peut le reconnaître également par l'appareil de Marsh, par l'odeur d'ail qu'il exhale sur des charbons allumés, l'anneau d'arsenic, etc.

Mais il existe souvent à l'état d'impureté dans les minerais, et sera l'objet d'un chapitre spécial avec l'étain et l'antimoine.

Antimoine. — S'il ne s'agissait que des mines d'antimoine, je renverrais au **188** et au Chapitre de l'Antimoine, où sont toutes les indications pour le reconnaître et le traiter : précipité orangé, en liqueur acide, par l'hydrogène sulfuré, sa précipitation par une lame de fer, sans réduire l'étain, son traitement par des fondants alcalins et des réducteurs à chaud, sa préparation électrolytique par dissolution dans un sulfure alcalin, etc.

Mais l'antimoine forme des impuretés dans presque tous les dépôts métalliques à la cathode, et nous oblige à une étude particulière, à ce point de vue, pour les éviter.

747. La famille du carbone. — Carbone. — A part les hydrocarbures, comme les pétroles, qui rentrent dans la chimie organique, et dont nous ne nous occupons pas ici, les carbonates sont très répandus

dans la nature : carbonates alcalins ou bicarbonates des eaux gazeuses, et qu'on expulse en ébullition acide; carbonates alcalino-terreux, comme ceux de chaux et de magnésie, dégageant de l'acide carbonique par les acides; d'autres, comme les carbonates de cuivre, de fer, que les acides n'attaquent pas ou presque pas.

Ceux qui s'attaquent bien sont traités par les acides. Ainsi les premiers, en recevant la vapeur et les gaz dans de l'eau distillée, contenant en dissolution de l'hydrate de baryte : on filtre, on lave, et on dose le carbonate formé. Les seconds sont mis dans un petit matras; on y adapte un bouchon dans lequel se trouve fixé un tube contenant du chlorure de calcium desséché, destiné à retenir l'humidité. Un petit tube fermé, contenant de l'acide sulfurique étendu de moitié eau, permet, à un moment donné, de verser l'acide sur le carbonate ; on constate que le gaz qui s'en dégage n'a aucune odeur, et on le dose par la différence de poids.

Ceux qui ne s'attaquent pas sont traités à chaud, soit qu'on recueille l'acide carbonique dans l'eau de baryte pour le doser : soit que, connaissant bien la nature du minerai, on le dose par la perte de poids qu'il éprouve.

Nous ne voyons aucune utilité à chercher un système plus avantageux.

Silicium. — Ces corps, inattaquables en général et réfractaires, énumérés au 232, et qui forment les grès, les cailloux, les ardoises, l'argile, etc., acide silicique ou silicates, se trouvent rarement dans les minerais, sauf ceux de fer et de zinc, sont généralement traités par les alcalis en fusion au creuset d'argent, par les carbonates alcalins ou mieux alcalino-terreux au creuset de platine à la lampe-forge, et les acides peuvent alors en dissoudre les bases et en précipiter la silice.

Le système ancien consistait souvent à les reprendre par l'acide chlorhydrique, à évaporer et dessécher à 200°. On reprenait les chlorures par l'eau : la silice était devenue insoluble. Quelquefois on les attaquait par l'acide fluorhydrique. Mais le système qui me paraît le plus rationnel est de les chauffer avec le bisulfate de potasse en fusion, qui s'empare des bases, et rend la silice en grande partie insoluble. En milieu acide et en présence des bases, elle ne l'est jamais complètement. MM. *Hollard* et *Bertiaux* conseillent de neutraliser. C'est un excellent moyen. On doit toujours faire la vérification par l'acide fluorhydrique, qui la vaporise, et vérifier les bases qui étaient à l'état de sulfates, les y maintenir par une addition d'acide sulfurique, qu'on expulse ensuite par la chaleur : *la différence entre les deux pesées des matières insolubles est la silice.*

Mais, quand il ne s'agit que de reconnaître le silicium dans les dépôts sur la cathode, je le redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, je sature

par l'ammoniaque en léger excès, puis j'ajoute, goutte à goutte, jusqu'à la neutralisation parfaite, de l'acide acétique; s'il y en a peu, je laisse passer la nuit, et je trouve le matin quelques flocons agglomérés.

On a vu, au CHAPITRE DU SILICIUM, la sensibilité du silicium déposé vis-à-vis du chlore ou de l'acide fluorhydrique à l'état libre, dans le bain; aussi n'en ai-je jamais obtenu qu'avec une anode soluble, pour en éviter la moindre trace, ou avec un liquide très riche en silicium, qui, à lui seul, est une découverte, en faisant macérer 3 à 4 équivalents d'aluminium silicié dans 1 équivalent d'acide chlorhydrique (364); je l'ai essayé pour tous les dépôts métalliques, et, malgré ces conditions extraordinairement favorables pour former des siliciures avec les métaux déposés et la sensibilité du réactif, ce que j'ai trouvé était toujours impondérable.

Nous ne nous en occuperons donc pas.

BORE. — A moins de nous rendre auprès des *soffioni* de Toscane, dans les montagnes du Thibet, à l'île de Ceylan, aux eaux thermales de Wiesbaden, de Bagnères-de-Luchon, etc., voilà encore un métalloïde que nous avons peu de chance de rencontrer.

On le reconnaît à ce que l'acide sulfurique, quand il est à l'état de borate alcalin, en précipite un acide cristallin, qui se dissout dans l'acide fluorhydrique et colore les flammes en vert; l'ammoniaque, à l'inverse de la silice, ne le précipite pas de sa dissolution dans ce dernier acide. Chauffé avec un fluorure et de l'acide sulfurique concentré, il dégage du fluorure de bore, qui carbonise le papier, et répand des fumées blanches en s'emparant de l'humidité de l'air.

H. Moissan dosait l'acide borique, après l'avoir isolé au moyen de l'acide azotique (Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVI, p. 1087) par la méthode de Gooch, en le vaporisant à plusieurs reprises, dans un petit ballon, au moyen de l'alcool méthylique, le recueillant par un serpentin dans l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne colore plus une flamme en vert, puis le dosant par de la chaux pure, calcinée avant et après l'opération, et dont l'augmentation indiquait le poids d'acide borique.

748. Conclusion pour les métalloïdes. — Nous ne trouverons généralement, dans les minerais, que des oxydes, des sulfures, des arséniures ou des arséniosulfures et des carbonates, plus rarement des séléniures et des tellurures, des phosphates ou des arséniates, et des silicates. Le chlore se trouve surtout dans les eaux et les sources salées ou dans les dépôts de sels solubles; quelquefois on y rencontre, en petite quantité, le brome et l'iode. Le fluor peut être uni au calcium ou à l'aluminium et au sodium, et forme des minerais très spéciaux, ou figure

dans la gangue de certains minerais métalliques. Les sulfates sont ordinairement à base de chaux, de baryte, de strontiane, plus rarement de plomb. Les phosphates sont habituellement à base de chaux, et, dans les apatites, contiennent, quoique insolubles, du chlore ou du fluor. Le silex et les silicates forment, quant à eux, ces matières dures, compactes, inattaquables par les agents ordinaires, et celles qui sont à l'état friable, comme les argiles, prennent par la cuisson ces mêmes qualités réfractaires : ils sont ordinairement sans importance industrielle.

Les eaux minérales contiennent, en outre des chlorures, bromures, iodures, des sulfates, arsénites ou arséniates, carbonates, borates, selon leur provenance diverse.

Enfin, il y a des produits qui ne contiennent que des métalloïdes, comme le soufre, le charbon, ou comme les sulfures d'arsenic ou d'antimoine : il suffit de traiter ces derniers par le mélange chlorhydrochlorique pour oxyder leur soufre et les reconnaître par les méthodes ordinaires. On dose ensuite l'arsenic par des précipitants et l'antimoine par les moyens que nous allons examiner.

CAS DE L'ÉTAIN, DE L'ANTIMOINE ET DE L'ARSENIC

749. — Si ces trois corps simples se trouvaient réunis souvent ensemble, ils causeraient pour le chimiste et l'électrochimiste des difficultés assez sérieuses pour le dosage. Tous les trois sont plus ou moins vaporisables dans l'eau régale ; tous les trois achèvent de se vaporiser avec le chlore de mes bains, qui les amène au besoin et les maintient toujours à l'état de perchlorures.

L'arsenic, à l'état d'acide arsénieux, m'a donné des impuretés dans les dépôts métalliques opérés ; mais, à l'état d'acide arsénique, jamais.

L'antimoine m'en a donné presque toujours, à ses deux états d'oxydation. Quant à l'étain, il se dépose toujours à son rang, quelle que soit la forme sous laquelle on l'introduit.

Il y a là un premier inconvénient pour l'antimoine, car les analyses seraient faussées. Il y en a un second pour les trois, qui ne seraient pas dosés.

Mais, je le répète, le cas où ils s'y trouveraient tous trois est rare. Les minerais d'étain sont des minerais spéciaux et bien déterminés. L'arsenic et l'antimoine sont quelquefois ensemble. Il en est autrement dans les alliages industriels : il y a des alliages où entrent l'étain et l'antimoine, tandis que, dans l'affinage des métaux, on cherche tou-

jours à faire disparaître l'arsenic. Le grillage enlève souvent l'arsenic; combiné avec des fondants appropriés, il enlève les trois.

Mais, pour pouvoir indiquer à quel point d'affinage on est parvenu, le chimiste que l'on consulte peut avoir à se prononcer sur les trois. Or ils ont cette spécialité, quand ils sont réunis, de causer des difficultés presque insurmontables pour un dosage exact.

Il faut toujours sérier les questions difficiles. Commençons par l'étain.

Étain. — L'étain, à l'état de bioxyde, est difficilement attaqué par les alcalis en fusion (546). On réussit mieux en le chauffant, au creuset de porcelaine, avec 6 ou 8 fois son poids d'hyposulfite de soude anhydre ou d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de soufre (*Riban*). Cependant j'en ai dissous suffisamment pour réussir un bel étamage, en le transformant en bain galvanique. A l'état métallique ou d'alliage, dissous dans l'acide azotique, il forme de l'acide métastannique insoluble et se sépare ainsi des autres métaux. C'est un premier moyen. Mais il entraîne du fer, qui le suit dans ses précipités et ses dissolutions, et, s'il y a de l'antimoine, l'acide azotique le transforme en antimoniate d'antimoine, en grande partie insoluble, mais un peu soluble, et l'analyse est faussée, d'autant que les acides de l'antimoine entraînent le peroxyde de fer et l'oxyde de plomb, seconde cause d'erreur.

Le chlorure stanneux se reconnaît à ce qu'il donne, en liqueur acide, avec l'hydrogène sulfuré, un précipité brun, et, avec le chlorure d'or, un précipité de pourpre de Cassius ; le chlorure stannique donne, avec l'hydrogène sulfuré, en liqueur acide, un précipité d'un jaune gris. On peut, avec le fer, ramener le chlorure stannique à l'état de chlorure stanneux, et, avec l'acide chlorhydrochlorique, amener le chlorure stanneux, au contraire, à l'état de chlorure stannique. La reconnaissance de l'étain est facile.

Dosage. — La méthode indiquée par Classen d'électrolyser l'oxalate d'étain, additionné d'oxalate acide d'ammonium, donne lieu à des dépôts insolubles dans le bain, nous l'avons vu (553). MM. *Hollard* et *Bertiaux* ont eu l'idée d'ajouter au bain, en même temps que de l'oxalate d'ammoniaque, une forte proportion d'acide chlorhydrique. Ce bain travaille bien, il donne un beau dépôt d'étain sur la cathode, le chlore ne se dégage pas à l'anode, mais il brûle l'acide oxalique. C'est le vrai bain d'étain. Le meilleur courant est de $0^{a},35$.

L'arsenic ne gêne pas, mais l'antimoine gêne.

Étain et Antimoine. — Lorsque l'étain et l'antimoine se trouvent ensemble, on les fait passer à l'état de sulfure, que l'on dissout dans le sulfure de sodium : l'antimoine se dépose en premier, exempt d'étain.

Cette méthode, indiquée par Classen, a prêté à quelques critiques. Une très petite quantité de cuivre se dissout, ce qui a donné à

MM. *Hollard* et *Bertiaux* l'idée d'ajouter du cyanure de potassium, qui le redissout et l'empêche de se déposer, s'il n'y en a pas trop. Il paraît aussi que les polysulfures redissolvent un peu d'antimoine à la cathode, comme nous l'avons constaté pour le perchlorure, mais la présence du cyanure pare, disent-ils, à cet inconvénient.

Classen conseillait, en cas de présence de l'arsenic, de porter le tout au maximum d'oxydation, avant la sulfuration et la dissolution dans le sulfure de sodium, pour rendre l'arsenic irréductible. Il paraît, d'après MM. *Hollard* et *Bertiaux*, qu'il gêne quandmême et fausse les résultats.

Ce doit être de bien peu en tout cas, car, ayant peroxydé totalement ces trois corps chimiques, ce qui est facile par le mélange chlorhydrochlorique (il est vrai que c'étaient de simples essais), je n'ai pu en découvrir la moindre trace déposée, dans des réactifs dont j'avais vérifié la sensibilité par l'arséniate de potasse, de même que le cuivre, s'il s'y trouve, est en quantité à peine appréciable.

Le moyen dont je me sers ordinairement, pour séparer l'étain de l'antimoine est, en liqueur chlorhydrique, de précipiter l'antimoine par le fer : l'étain reste en solution. L'opération est très rapide à chaud ; mais, pour éviter de perdre des vapeurs, on la réussit aussi bien par une macération d'un jour à froid. Le zinc précipite les deux, mais l'acide chlorhydrique ne redissout que l'étain. L'étain même précipite l'antimoine (Gay-Lussac).

Mais, quand il y a de l'arsenic, il se forme un précipité d'arséniate d'antimoine insoluble en liqueur neutre, et, au bout de quinze jours, l'arsenic n'est pas réduit.

Arsenic. — Le procédé élégant, que j'ai indiqué, de dissoudre le minerai porphyrisé dans 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et fumant, mêlés de 4 ou 5 centimètres cubes d'acide chlorique, dans un flacon à l'émeri, puis de faire passer un courant d'hydrogène sulfuré, en pleine acidité, réussit pour l'arsenic, quand il n'y a pas d'antimoine ; sinon, le précipité orangé de sulfure d'antimoine suit de près le précipité jaune de pentasulfure d'arsenic ; en chauffant, le premier se redissout, puis le second subit la fusion ignée, enveloppe ce qui reste de sulfure d'antimoine, et les deux ne se séparent plus. D'ailleurs, le procédé ne réussit, pour le dosage de l'arsenic, que s'il n'y a que des sulfures solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, mais non s'il y en a d'autres. On réussit pour le bismuth et le plomb. On échoue pour l'or et le mercure.

Pour éviter tous ces inconvénients, MM. *Hollard* et *Bertiaux* reviennent aux procédés de distillation. Le chlorure arsénieux étant volatil à 132° C., ils dissolvent l'alliage en petits copeaux dans une dissolution chlorhydrique de sulfate ferrique, chauffée ensuite à l'ébulli-

tion, et dont les vapeurs entraînent l'arsenic, qu'on recueille dans l'eau, et qu'on dose avec une dissolution d'iode titrée. Mais il passe à la distillation un peu d'antimoine, qui oblige, pour la précision absolue, à une seconde distillation.

Antimoine. — La distillation précédente est facile, et nous pouvons la recommander. Quant à celle du chlorure antimonieux, je la crois tout à fait inutile pour le but que nous poursuivons. Quand il n'y a plus que l'étain et l'antimoine, la séparation en est aisée.

Rappelons les températures d'ébullition : chlorure arsénieux à 132°, antimonieux à 230°, stanneux à la température rouge. Donc la première à 132° était facile, et, comme le chlorure antimonique bout à 172° et stannique à 120°, il faut absolument opérer la distillation à 230°, pour enlever maintenant l'antimoine et laisser l'étain, et maintenir les sels en présence au minimum d'oxydation, au moyen de l'acide oxalique.

Aussi, que de précautions! Le ballon est entouré d'une brasque et d'une toile métallique, le bouchon d'une feuille d'amiante, le tube abducteur immédiatement recourbé, pour éviter que le liquide condensé ne retombe dans le ballon, traversé par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Encore entraîne-t-on une partie de l'étain et du bismuth!

Conclusion. — Tant de difficultés accumulées, pour des substances que nous ne trouverons presque jamais réunies, feraient croire à une conspiration de laboratoire. N'oublions pas qu'il s'agit de dosages minutieux dans des cabinets de consultation, pour des substances presque sans valeur pour nous, comme l'arsenic.

Quand l'étain est sous forme d'alliage, on l'attaque par l'acide azotique ; il se précipite à l'état d'acide métastannique. S'il y a du plomb, on étend d'un peu d'eau, et on chauffe au bain-marie : ils se séparent (*Hollard* et *Bertiaux*).

S'il y a de l'arsenic, il ne nuit pas. S'il y a du fer, il ne se dépose pas en milieu acide. On peut traiter alors par l'acide chlorhydrique et l'oxalate d'ammoniaque.

Quand il est sous forme d'acide stannique naturel, nous l'avons vu. On traite par le carbonate de soude et le soufre en fusion ignée, puis on reprend par l'acide chlorhydrique et un peu de chlorate de soude, pour oxyder instantanément le soufre, on fait bouillir pour détruire les composés oxygénés du chlore, et on ajoute l'oxalate d'ammoniaque.

Quand il contient de l'antimoine, on fait macérer, en dissolution chlorhydrique, avec de menus objets en fer; l'antimoine se réduit, et le fer ne gêne pas pour le dosage.

Spécialement et dans nos bains, si nous avons constaté la présence de l'une ou de ces trois substances, la dissolution chlorhydrique est soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, puis du sulfure d'ammonium;

tous les trois se dissolvent. On filtre, on lave, on ajoute de l'acide chlorhydrique et un peu de chlorate de soude dans le filtre même ; ils se redissolvent, et l'on fait bouillir. On a retrouvé la dissolution chlorhydrique des métaux, moins ces trois substances.

On traite de même les sulfures en dissolution, et on a immédiatement une dissolution chlorhydrique de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic. On ne la fait pas bouillir, à cause de la facile volatilisation de leurs chlorures. S'il n'y a que de l'étain, on fait disparaître le chlore libre par l'ammoniaque, on ajoute les acides chlorhydrique et oxalique, et on électrolyse : l'arsenic ne gêne pas.

S'il y a de l'antimoine seulement, ou de l'antimoine et de l'étain, on traite par le fer en un jour : le chlore se combine avec le fer, et l'antimoine est précipité. On le traite par l'acide azotique, on s'assure par l'azotate d'argent qu'il ne contient pas d'arsenic[1], et on le dose à l'état d'antimoniate d'antimoine, en le calcinant. On retrouve son bain d'étain, qu'on prépare comme précédemment.

S'il y a les trois, on distille l'arsenic. Nous avons donné tous les moyens de le doser.

Il n'y a qu'un seul cas où cette méthode ne réussirait pas : si nous avions de l'or ou du platine, dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins. Mais, pour ceux qui auraient cette chance inespérée, ils peuvent bien risquer une opération un peu plus laborieuse, comme de réduire l'or par l'acide oxalique, ou de purifier le dépôt d'or par le feu, et le platine au four à chaux, sous le jet du chalumeau oxhydrique, ou bien c'est qu'il n'y en aurait pas beaucoup.

Il n'y a du reste que l'antimoine à craindre. En intervertissant plusieurs fois le courant, le perchlorure d'antimoine, qui se vaporise et se dégage avec le chlore au pôle positif, aurait bientôt disparu. Il a même une odeur très reconnaissable, qui oblige à aérer le laboratoire, après son départ.

COMMENT ON DOIT S'Y PRENDRE POUR L'ANALYSE QUANTITATIVE DES MÉTAUX

750. Quels sont les meilleurs vases électrolytiques et les meilleures électrodes ? — Riche se servait autrefois de deux creusets de platine, concentriques, et offrant au courant, dans toutes leurs parties,

1. L'arséniate d'argent lui-même peut être dosé en argent (Voir **177**, 2°), comme le phosphate, du reste (**161**, 2°), et comme nous le verrons bientôt par dissolution dans le cyanure de potassium (**755**).

la même résistance, très faciles du reste à chauffer au bain-marie (*fig.* 60).

Nous ne nous servirons pas de cette disposition : 1° on ne voit pas ce qui se passe dans le bain, et généralement nous préférons opérer *in vitro* ; 2° cet appareil contient des parties horizontales, sur lesquelles les gaz restent adhérents, en changeant, quand ils se produisent, à chaque instant la résistance, et le niveau du liquide varie constamment par leur production et leur départ. Il ne pourrait convenir aux travaux que nous allons exécuter. D'ailleurs, le platine vaut aujourd'hui sept fois plus cher qu'il ne valait à cette époque, et cet appareil atteindrait un trop haut prix.

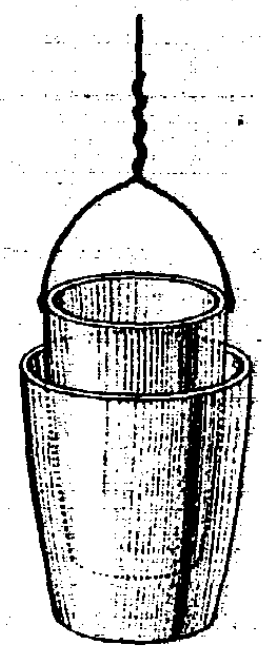


FIGURE 60.

Classen employait, comme appareil d'électrolyse, une capsule en platine formant cathode, et, comme anode, un fil de platine terminé par un disque horizontal du même métal. Riban a fait construire une capsule hémisphérique, et, comme anode, une capsule plus petite, terminée par un cône soudé à la tige de platine : toutes les parties de cet appareil sont ainsi rigoureusement à la même distance.

Je me suis quelquefois servi de cet appareil, mais en remplaçant ces différents genres d'anodes par un fil de platine terminé par une spirale du même métal (*fig.* 61), pour des études déjà achevées et qui n'étaient soumises qu'à un contrôle définitif. Le départ des gaz se fait beaucoup mieux sur l'anode, et, quand on prend la précaution de mettre la même distance entre la spirale et le fond de la capsule qu'entre ses bords et les parois de celle-ci, le dépôt a lieu régulièrement : mais il est impossible de voir la teinte du liquide, qui nous sera souvent d'une précieuse indication, et je m'en suis peu servi.

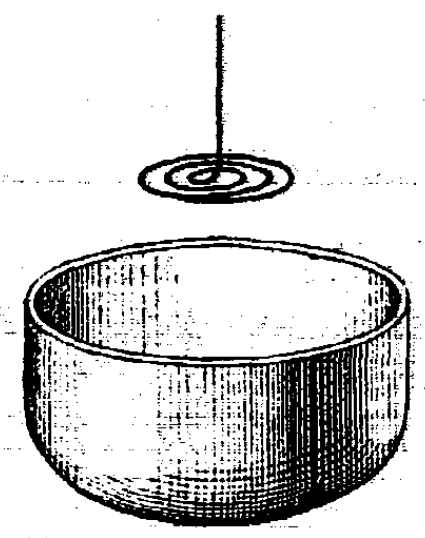


FIGURE 61.

La forme de ces appareils a varié considérablement. MM. *Hollard* et *Bertiaux* se servent comme cathode d'un cône en toile de platine. Ce sont eux qui se rapprochent le plus de nous, car ils opèrent dans un verre de Bohême.

Il faut, en effet, que nous voyions la couleur des teintes pour les séparer : orangée pour l'or et le platine pur, bleue pour le cuivre, jaune pour le perchlorure de plomb, d'un brun jaunâtre pour les sels ferriques, rouge pour le cobalt, légèrement verte pour le nickel, d'un vert sombre et opaque pour le chrome, d'un brun rosé tendre pour le manganèse, et le

reste incolore. Si je renonçais à opérer dans le verre, je ne pourrais plus travailler.

Les deux conditions indispensables pour un bon dépôt sont : 1° que la distance des électrodes soit partout la même, ce qu'il est facile de réaliser avec deux lames de platine ; 2° que le départ des gaz se fasse régulièrement, et rien ne le favorise mieux que la forme verticale.

Voilà comme quoi j'ai abouti à la forme d'électrodes représentée à la figure 59 (Voir **735**), et plus amplement décrite en cet endroit. L'employant exclusivement depuis un grand nombre d'années, je me suis convaincu de son excellent résultat, à la condition que les lames plongent jusqu'au fond du vase à électrolyse (**532** et **533**).

751. Moyen de séparer les métaux dans le dosage électrolytique. — Dans le travail que nous avons fait pour l'analyse qualitative, il nous est resté, après l'élimination de l'argent et de l'étain, pour la quatrième catégorie, six métaux ; pour la troisième, cinq ; pour la seconde, sept, et nous avons laissé de côté les métaux alcalins, pour les repasser à la chimie ordinaire. Soit en tout une étude consécutive de dix-huit métaux, réunis dans le même bain.

Passe encore pour l'analyse qualitative, où nous pouvons opérer sur des quantités extra-réduites, et ne pas trop prolonger la période des dépôts. Mais, en analyse quantitative, n'y a-t-il pas là quelque chose d'effrayant?

A cela, nous répondons qu'il sera très rare de rencontrer de l'argent, de l'or et du platine, même du mercure, que le bismuth est peu commun, mais nous avons plus de chance de trouver du cuivre et du plomb ; les minerais d'étain sont des minerais spéciaux ; le zinc, sans être un métal précieux, n'existe pas partout, et le cadmium n'est guère que son compagnon occasionnel, sans qu'on en trouve de fortes proportions : les minerais de cobalt et de nickel sont aussi des minerais particuliers ; le fer peut contenir un peu de manganèse, et, par les matières terreuses qui se réduisent, de silicium ; il y a de tout dans la fonte : du carbone, du phosphore, du soufre, de l'azote, du titane, que sais-je ? et c'est elle surtout qui oblige aux analyses minutieuses, pour réclamer auprès des chimistes des procédés plus parfaits, et une pureté de fabrication que la nature et l'art n'ont pu entièrement lui donner jusqu'ici ; le chrome est également d'une classe à part, et le reste, ce sont les matières terreuses, et les alcalis, auxquels les pluies et l'eau qui coule dans nos terrains n'auraient pas permis de se trouver là, dans nos régions pluvieuses.

Tout se réduira généralement à un seul métal : minerai de cuivre, de plomb, d'étain ou de zinc, quelquefois deux : sulfure de cuivre et de fer, minerais mixtes de nickel et de cobalt, et quelques impuretés :

arsenic, fer ou autres qu'il s'agira de déterminer, et qu'à ce point de nos études nous connaissons parfaitement.

Le reste, c'est la gangue, matières terreuses et silicates qu'il importe de ne pas mêler à cette étude, soit que nous voulions en faire une exploitation à part, soit la rejeter si elle est sans valeur, soit nous préserver de ses effets funestes dans la fabrication. Il faudra l'étudier séparément.

Nous allons retrouver, avec une petite variante, nos quatre catégories, en ordre inverse :

1° Les métaux qui se déposent en liqueur acide ;

2° Ceux qui ne se déposent qu'après la neutralisation ;

3° Les matières terreuses ;

4° Les sels solubles.

La séparation des premiers avec les seconds est facile, en liqueur acide. Celle des seconds avec les troisièmes, au moyen d'un dissolvant des bases toutes formées, comme le citrate d'ammoniaque. Celle des troisièmes avec les quatrièmes, puisqu'ils font un dépôt insoluble, et que les quatrièmes restent en dissolution.

En dehors de cela, nous n'avons, à l'heure actuelle, que les moyens mixtes.

Première série. — Nous pouvons, en liqueur chlorhydrique, isoler le chlorure d'argent ; par l'acide oxalique, réduire l'or en paillettes métalliques ; tout précipiter à l'état métallique par le zinc, et redissoudre par l'acide azotique, qui ne redissout pas le platine ; enlever le mercure par distillation ; le bismuth, à l'état d'oxychlorure, par une grande quantité d'eau (l'étain et l'antimoine ayant déjà disparu par solubilité dans les sulfures alcalins), et, si le cuivre est à deux équivalents au moins par rapport au plomb, déposer le premier à la cathode, et le second à l'anode à l'état de bioxyde de plomb. Toute cette catégorie a dû être électrolysée en liqueur acide, qui restera ainsi conductrice après la décomposition des sels métalliques, et nous préservera de la catégorie suivante.

Deuxième série. — A ce moment, nous ne devons avoir qu'une simple dissolution chlorhydrique de ces métaux, soit que nous n'ayons pas eu ces précautions à prendre et que nous ayons fait le dépôt successif des premiers, soit que nous ayons opéré par l'hydrogène sulfuré qui les a séparés, et que nous n'ayons qu'à faire bouillir pour en enlever l'excès, et filtrer pour enlever un peu de soufre, provenant de sa décomposition spontanée. Sauf dans ce dernier traitement qui l'aurait enlevé, nous enlevons par le courant le cadmium, s'il y en a, en ne laissant que 5 0/0 d'acidité, puis le zinc, après avoir neutralisé entièrement par le carbonate de soude. Les alcalis ont dû être dosés auparavant, et, s'il y a des alcalino-terreux (baryte, strontiane, chaux, magnésie), il faut en faire la séparation par le sulfure d'ammonium, jusqu'à l'alu-

mine exclusivement, puis reprendre par l'acide chlorhydrochlorique, pour brûler le soufre et l'ammoniaque de ce réactif, et le détruire lui-même par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique en refaisant ainsi un bain de chlorure acide, qu'on neutralise.

Quant au manganèse, nous choisirons le moment où il pourra se déposer pur à l'anode.

Alors deux cas :

Ou bien le bain de MM. *Hollard* et *Bertiaux*, où, par l'acide sulfureux et le citrate d'ammoniaque, ils déposent le fer, exempt de manganèse, de chrome et d'alumine. Ce bain réussit aussi bien pour le cobalt et le nickel.

Ou bien, après avoir pris soin que le fer soit à l'état de peroxyde, ce qu'on peut faire par l'eau oxygénée, si l'électrolyse précédente n'est pas suffisante, précipiter les trois sesquioxydes de fer, de chrome et d'aluminium, en laissant digérer une nuit avec le carbonate de baryte. On reprend le lendemain par l'acide azotique au 1/10 préalablement chauffé, on enlève la baryte par l'acide sulfurique, on filtre, on lave, on évapore et on chauffe une demi-heure au rouge avec de l'azotate de potasse et de la potasse au creuset d'argent : on a tout le fer.

On redissout dans l'acide azotique, et on traite par le carbonate d'ammoniaque : on a toute l'alumine.

On réduit le chromate par l'acide sulfureux, on chauffe avec un peu d'acide chlorhydrique, pour chasser les dernières traces de ce dernier, puis on précipite par l'ammoniaque et quelques gouttes de sulfure d'ammonium : on a tout le chrome.

Nous n'avons plus alors que le cobalt, le nickel et le manganèse, si le cadmium et le zinc ont été insuffisants pour le faire déposer. Dans ce cas, on chauffe avec de l'acide sulfurique pour expulser toute trace d'acide chlorhydrique, on laisse un peu acide, et on fait déposer tout le manganèse.

Il ne reste que le nickel et le cobalt, qu'on sépare en se guidant sur la teinte de la liqueur, d'abord brune ou rose, puis successivement brune et d'un beau vert ensuite. On les chauffe en liqueur acide, pour détruire les peroxydes, puis on neutralise et on ajoute du sulfite d'ammoniaque.

On peut aussi se servir de la méthode des précipités pour le plomb et le cadmium, qui peuvent être traités par l'acide sulfurique et l'alcool ; le plomb se précipite seul : on électrolyse le liquide clair : on a tout le cadmium.

Le nickel et le cobalt peuvent également être traités par l'acide oxalique et l'ammoniaque, le nickel se précipite en premier : on électrolyse : on a tout le cobalt.

C'est ainsi que nous avons séparé l'argent, à l'état de chlorure, et l'étain précédemment, à l'état d'acide métastannique.

Si l'on électrolyse les métaux successivement, sans ces procédés, on suit l'opération, en prélevant une quantité connue par une pipette graduée, et on essaye par les réactifs.

Troisième série. — Ici, les séparations sont tellement rapides, et les courants qui les favorisent si élevés, que je ne trouve aucune utilité à chercher un moyen particulier de simplifier. Tout au plus prélèvera-t-on de temps en temps un échantillon dans la liqueur, pour voir où en est l'opération.

Quatrième série. — Les sels alcalins ont dû être dosés préalablement dans les minerais métalliques, quand bien rarement il s'en trouve. Dans les eaux minérales, l'acide carbonique ou le carbonate d'ammoniaque suffiront généralement pour les séparer. L'électrolyse elle-même peut le faire, si on ne trouve pas que c'est trop long.

Rien n'est aussi précis que l'électrolyse, qui découvre dans un chlorure de potassium, vendu comme pur, le fer des chaudières émaillées qui ont servi à le préparer, et, dans un sulfate de zinc prétendu pur, en premier l'arsenic qui y est resté, dépôt noir qui a passé longtemps pour un alliage de zinc et de platine insoluble dans les acides, et dont j'ai antérieurement détruit la légende (479).

752. Moyen de séparer les métaux par l'électricité elle-même. — Dans un *Exposé sur les équivalents électrochimiques des corps simples*, reproduit par l'*Annuaire des Longitudes* de 1908, M. A. *Coran* expose un système de séparation d'après lequel, en électrolysant un azotate légèrement acide de cuivre et d'argent, en n'employant que les volts utiles pour la décomposition du sel d'argent, et inférieurs à ceux qu'exige la décomposition du sel de cuivre, on dépose tout l'argent, et le cuivre reste dans la liqueur.

Je ne puis qu'y souscrire, puisque je vais exposer des résultats semblables. Malheureusement, s'il est facile, par les rhéostats, d'amener les ampères rigoureusement au chiffre que l'on désire et d'en échelonner le débit, nous n'avons pas actuellement de piles qui nous permettent, étant connu le voltage nécessaire à la décomposition de chaque sel, de régler celui des piles de manière que, sur toute la nomenclature des métaux, nous puissions toujours nous maintenir à un voltage intermédiaire entre celui du mercure et du platine, du platine et du bismuth, du bismuth et du cuivre, du cuivre et du plomb, du plomb et du cadmium, du cadmium et du zinc, etc. Sinon le problème serait admirablement simplifié.

Peut-être les piles thermo-électriques, qui, à l'origine, étaient constituées de barreaux de bismuth et d'antimoine, dont une soudure était maintenue dans la glace fondante, et l'autre dans l'eau portée à l'ébullition, et qui donnaient des fractions de volt minimes, mais d'une cons-

tance imperturbable, au moyen de points de contact qui permettraient d'engager le nombre de couples que l'on désire, pourraient-elles nous les donner.

Mais j'ai moins de confiance en celles construites de nos jours, qui fonctionnent par la chaleur de la combustion du gaz et le refroidissement dans l'air, ne paraissent jouir que d'une faveur limitée et ne sont pas construites pour ce but spécial. Je crois toutefois que, si la question était nettement posée aux constructeurs, on obtiendrait des résultats très satisfaisants sur bien des points intéressants.

Mais il y aurait à tenir compte qu'en outre du voltage exigé par la décomposition chimique des éléments et dont je fournis le chiffre très précis pour chaque métal, à son chapitre respectif, il y aurait à supputer : 1° celui absorbé par le durcissement du métal, et qui remonte le platine au-dessus du mercure, ce qui est reconnu, mais n'est pas encore suffisamment établi pour chacun d'eux ; 2° l'affinité des métaux entre eux, qui fait déposer ensemble l'argent, l'or et le mercure, ou le platine avec le cuivre ; 3° l'affinité des éléments du bain les uns pour les autres comme dans les sels doubles et les bains complexes, variable selon les éléments en présence et que nous devons séparer.

En attendant, voici comment j'ai tranché la question.

753. Construction d'un disjoncteur ou rhéobar, qui arrête le courant au moment voulu. — Le courant arrive en A (*fig.* 62), passe dans l'électro-aimant E, dont les parties actives du fer ont été choisies d'une qualité conservant le moins possible de magnétisme après le passage du courant, se rend de là dans un fil de cuivre de 5 millimètres de diamètre T, fixé sur une barre de bois montée en trébuchet sur pivot, est conduit jusqu'à un contact de mercure B, et ressort en C.

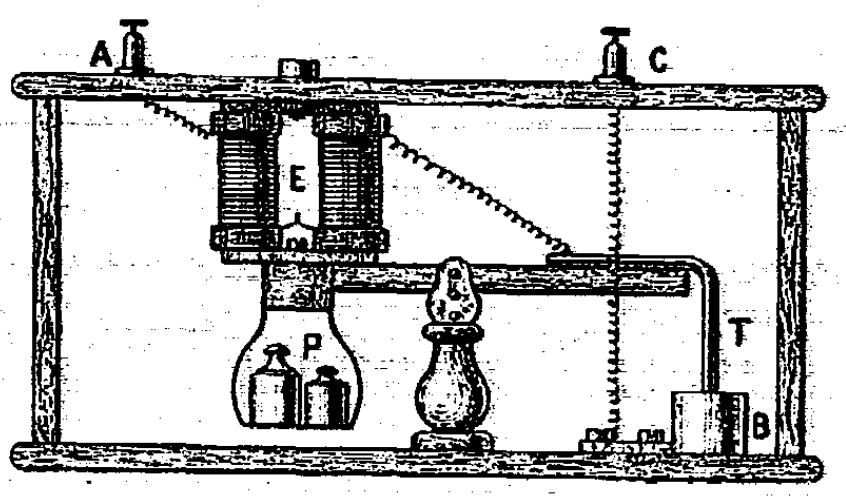


FIGURE 62.

Quand il ne passe aucun courant, l'appareil est parfaitement en équilibre, et un poids de 1 gramme placé en P le fait basculer et supprime le contact de mercure. Je me sers d'accumulateurs qui, dans tous ces essais, ont été d'une constance admirable, de 2 volts exactement. Lentz et Jacobi ont tracé autrefois la loi qui règle les effets de l'aimantation : *elle est proportionnelle au nombre de tours et à l'intensité du cou-*

rant. Les formules de l'hystérésis sont aujourd'hui un peu plus compliquées, ne retomberaient pas dans la pratique avec cette précision absolue, mais elle sera suffisante pour ce que je veux produire. Je n'ai pas calculé le nombre de tours : c'est un petit électro-aimant de 5 à 6 centimètres de longueur, le fil au palmer mesure $0^{mm},3$ de diamètre, et offre une résistance de 35 ohms.

Je ne m'occupe que de l'intensité. Je suis pourvu d'ampèremètres très précis, et je constate que, en actionnant par un courant de $0^{a},01$, la balance trébuche environ pour 66 grammes, à $0^{a},02$ pour 133, à $0^{a},03$ pour 200 grammes. De là son nom de Ruéoxu : il donne les poids supportés par le courant : ῥέος, courant, et ζύγος, poids.

Je verse alors dans ma capsule de platine, mesurant $0^{dm2},4$ (*fig.* 61), une dissolution assez étendue de chlorure cuivrique, et je cherche le nombre de poids nécessaire pour détacher le contact de mercure, puis j'y mêle, au compte-gouttes, du chlorure d'or : la balance supporte alors le double de poids, ce qui se comprend.

Avec le chlorure cuivrique, j'avais un voltage actif de $2^{v} - 1^{v},35 = 0^{v},65$.

Avec le chlorure d'or, de $2^{v} - 0^{v},79 = 1^{v},21$.

J'avais donc une force double environ pour actionner mon bain. En pratique, il y a un petit écart entre les poids supportés par un courant initial et celui qui a agi déjà depuis un moment, mais je prenais le dernier.

C'était le soir. Je la réglai à $0^{a},08$ par décimètre carré, soit $0^{a},03$ pour ma petite capsule, car c'est la meilleure densité de courant pour les dépôts d'or, constatai que la balance trébuchait pour 200 grammes, donc le chlorure cuivrique pour la moitié, pris la moyenne, en plaçai 150, et me retirai.

Le lendemain, je trouvai tout l'or déposé sans cuivre, tout le cuivre dissous sans or. L'analyse s'était faite en dormant. Elle était du reste admirablement réussie : le dépôt d'or, lavé et redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, ne bleuissait nullement par l'ammoniaque, et le chlorure cuivrique, mis à bouillir avec l'acide sulfureux, ne me donna aucune réduction de poudre d'or.

Ce premier succès ne me suffit pas. Le chlore, dégagé dans le haut, n'avait pas agi pour redissoudre l'or la nuit, soit ! Mais certains produits perchlorurés ont une action dissolvante plus énergique, d'autres métaux sont plus sensibles à leur action, et je construisis une seconde balance, non plus pour supprimer un contact de mercure, mais pour enlever la lame du bain (*fig.* 63).

Le courant arrive par la borne A, de là se rend à l'anode B, actionne le bain, ressort par la cathode et une longue tige en laiton de 80 centimètres de longueur et de 6 millimètres de diamètre, montée sur pivot,

arrive en C, où il est mis en communication avec l'électro-aimant E, puis ressort par la borne D.

En face de l'électro-aimant, qui est le même que ci-dessus, est son armature soudée sur la tige pivotante. Quand l'appareil est au repos, on rapproche le poids mobile de 100 grammes P du pivot, on cherche l'endroit où il fait pivoter l'appareil, et enlève la lame du bain par con-

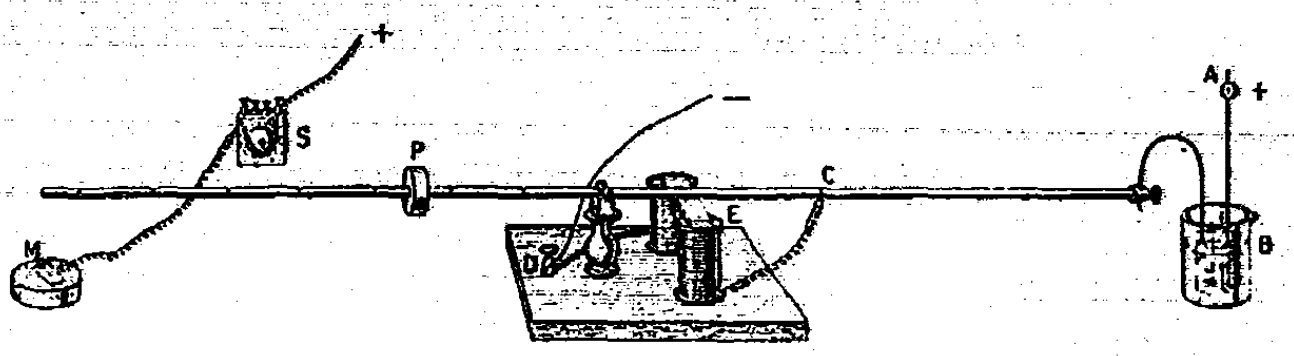


FIGURE 63.

séquent, et on marque zéro. On mesure la distance du pivot au milieu de l'armature, qui est ici de 5 centimètres, et, à chaque fraction de la tige, de 5 centimètres en 5 centimètres à partir du zéro, on fait un trait de lime, et on marque 100 grammes au premier, 200 au second, 300 au troisième, etc. La barre est un peu lourde, je la fais tomber sur un coussin M, pour ne pas déformer par contre-coup ma lame de platine.

J'ai recommencé l'expérience, et j'ai mis cette fois, dans le vase en verre, du chlorure de bismuth, en dissolution acide ; j'ai noté le poids que l'appareil pouvait supporter, puis j'ai ajouté assez de chlorure d'or pour durer le temps du déjeuner. J'ai réglé alors, avec ma boussole des sinus, comme mes lames n'ont qu'un dixième de décimètre carré, à 0ᵍ,008, examiné quel poids l'appareil pouvait supporter, pris la moyenne par une règle de proportion, et suis sorti.

A ma rentrée, la tige était encore horizontale, mais, dix minutes après, elle fléchissait.

Je lavai le dépôt d'or, je le fis dissoudre dans l'acide chlorhydrochlorique, je l'amenai à la presque neutralisation, et le versai dans une grande quantité d'eau : je n'eus pas le moindre trouble causé par le précipité d'oxychlorure blanc que donne dans ces conditions le chlorure de bismuth. Je fis bouillir une partie de la solution avec l'acide sulfureux : je n'eus pas le moindre dépôt de poudre d'or.

On remarquera que le vase à électrolyse est le même que celui de la figure 59, celui dont je me sers toujours, et que j'avais raison de dire que cet appareil travaillait aussi bien que les capsules, pourvu que les lames plongent jusqu'au fond ; il ne faut pas toutefois y mettre de raideur, sinon l'électro-aimant y perdrait de sa sensibilité. Cette fois, j'avais encore réussi, et l'analyse s'était faite en déjeunant. Si, malgré tant de

soins, il s'était produit une faible dissolution du métal déposé sur la cathode, par quelques gouttes de liquide enlevées du bain, il suffirait de remettre tout en place, et de quelques minutes pour faire déposer à nouveau cette portion minime.

J'avais voulu perfectionner encore, placer en M une feuille d'étain, en communication avec une sonnerie et le pôle positif, pour prévenir l'expérimentateur que l'analyse était finie.

D'autre part, dans les expériences que j'ai faites, les quatre cinquièmes du courant au moins étaient absorbés par des rhéostats extérieurs ; j'avais songé à me servir d'un électro-aimant plus grand, à y faire l'enroulement des résistances nécessaires, 200 à 300 ohms environ, afin que les résistances interposées profitent à l'aimantation, au lieu de lui retirer une partie de sa force, avec une manivelle et des points de contact, qui permettent de n'en engager que la partie utile, afin de sensibiliser davantage encore l'appareil. Je l'aurais même sensibilisé, au point que le poids P aurait été rapidement insuffisant pour faire mouvoir la tige. Le remède est facile :

On interpose entre l'électro-aimant et son armature, une, deux ou trois feuilles de papier, qui diminuent sa force attractive, et on le fait rentrer aisément dans les limites de son fonctionnement normal.

Le Rhéoxat m'a donné des différences de poids supportés par le courant, dans les sels des métaux de la quatrième catégorie. J'en ai ainsi trouvé inclusivement jusqu'aux sels de cadmium. Pour les métaux, qui sont au-dessus comme affinité, leur action secondaire sur les éléments de l'eau les nivelle en quelque sorte tous au même point. Dans un sel de manganèse ou de magnésium, l'introduction d'un sel de zinc n'amène plus aucun changement, dans les poids soulevés jusqu'à la rupture du courant. L'innovation, si heureuse qu'elle puisse être, n'aurait donc d'utilité que pour les métaux qui se déposent en liqueur acide, et les autres seulement par voie ignée.

Mais cette action est une action subséquente et non directe, qu'exercent les métaux déposés sur l'eau de la dissolution, et n'entrave pas l'action directe qui les fait tous déposer à leur rang (voir **419** pour l'explication).

754. Dernières indications. — Je vais donner pour terminer le relevé des conditions dans lesquelles j'ai pu opérer la séparation de tous les métaux, à quelques exceptions près.

Les expériences ont été faites avec un seul accumulateur, pour les métaux de la quatrième catégorie, deux pour la troisième, et le nombre voulu pour atteindre les hautes densités de courant indiquées pour les alcalino-terreux. Leur constance a été imperturbable, et bien supérieure à celle de toutes les piles connues. Elles ont été faites avec les chlorures,

en liqueur acide pour la quatrième catégorie, neutralisée au carbonate de soude, de manière à former du chlorure de sodium dans le bain, pour les suivantes.

L'appareil est celui de la figure 59 et décrit au 735. Comme les deux lames de platine n'ont chacune qu'un dixième de décimètre carré de surface antérieure, la seule que je laisse travailler, je me suis servi de la boussole des sinus, me donnant très exactement les millièmes et les centièmes d'ampère, et, au-dessus, des appareils excellents que j'avais déjà. Tous les résultats sont rapportés au décimètre carré.

Les rhéostats employés pouvaient atteindre 350 ohms progressivement, sans compter le rhéostat d'eau, qui est presque illimité.

Le chlore, étant à l'état libre dans le bain, redissout les métaux. J'en ai prévenu déjà. C'est donc une question de vitesse du courant, en-dessous de laquelle on n'obtient aucun dépôt. Les perchlorures sont plus dangereux ; celui de mercure redissout le mercure ; celui de plomb, le cuivre ; celui d'étain, heureusement disparu, m'a paru plus terrible encore, ce qui ne serait pas confirmé par la chimie ordinaire. On peut en triompher généralement par un courant plus fort ; sinon, en faisant bouillir. Il suffit de porter le petit vase sur un trépied, d'interposer une toile métallique, et de chauffer modérément avec une lampe à alcool.

A cause de ces conditions particulières du chlore, il importait que ce travail fût fait, pour ouvrir la voie à ce dissolvant incomparable qu'est l'acide chlorhydrique. C'est pourquoi, même pour les bains complexes des métaux de la troisième catégorie, je les ai constitués en chlorures et réussis, pour qu'il n'y ait plus de crainte à avoir dans son emploi.

Pour tout le reste : lavage du métal, quand il est oxydable, à l'alcool absolu, dessiccation à l'étuve, etc., je renvoie aux livres spéciaux. Il est convenu aussi que, pour le bioxyde de manganèse, il devra être calciné, transformé en Mn^3O^4, pour le priver de son eau d'hydratation, et le ramener à une seule forme d'oxydation.

Celui de plomb peut être séché et dosé directement.

Presque tous ces résultats ont déjà été utilisés pour l'analyse qualitative (736 à 739), à laquelle nous nous référerons souvent, mais plusieurs ont des indications utiles, qu'il est bon de faire connaître.

ANALYSE QUANTITATIVE DES MÉTAUX

QUATRIÈME CATÉGORIE[1]

755. Argent. — L'argent, séparé à l'état de chlorure, et mis à macérer avec une dissolution de cyanure de potassium, est électrolysé dans le liquide clair avec une anode en iridium et une cathode en platine, à raison de 0ᵃ,3. Le dépôt, séché et pesé, est redissous au moyen de l'acide azotique bouillant (736, I°).

Or. — Dans l'électrolyse de l'or et du mercure, malgré les densités de courants les plus réduites, j'ai toujours eu, dans les solutions aqueuses, les deux métaux ensemble. On les dose ainsi, la cathode chauffée perd son mercure, qui est dosé par différence; l'or reste. On nettoie à l'acide chlorhydrochlorique.

Le beau dépôt d'or est à 0ᵃ,08; au-dessus, il prend l'aspect d'un brun noir, puis de poudre noire, exposée à retenir dans ses pores les sels insolubles de bismuth ou de plomb, puis à se détacher au lavage.

J'ai fait monter le courant avec le platine, jusqu'à 0ᵃ,6, sans qu'il contînt de platine déposé.

Avec le bismuth, il se dépose bien à 0ᵃ,08, moins bien à 0ᵃ,16, commence à se détacher à 0ᵃ,24, et, à 0ᵃ,36, contient du bismuth.

La limite, pour le séparer du cuivre, est à 0ᵃ,08. Encore vaut-il mieux rester légèrement au-dessous : 0ᵃ,7 ou 0ᵃ,75; sinon le dépôt redissous bleuit par l'ammoniaque.

Avec le plomb, le dépôt est très pur à 0ᵃ,08 et très beau, puis il noircit, ne contient de plomb déposé simultanément qu'à 2 ampères, mais même auparavant peut contenir des sels de plomb peu solubles dans ses pores, s'il est en poudre noire.

Le chlorure stanneux le précipite en pourpre de Cassius. A l'état stannique, tel qu'il est dans nos bains, j'ai poussé jusqu'à 1ᵃ,2, sans avoir d'étain dans le dépôt.

Pour l'analyse qualitative, en mélange qui peut être général, j'ai conseillé 0ᵃ,08 maximum.

Mercure. — Avec le platine, je puis monter à 2 ampères, 5 ampères, 8 ampères; tout se redissout dans l'eau régale à froid, et à chaud sans donner ensuite en petit volume, avec l'alcool et l'éther, la réaction du

1. Il est convenu que ce bain ne contient plus d'argent, d'étain, d'arsenic ni d'antimoine, que s'ils existent dans le produit, ils ont été séparés, comme nous l'avons dit suffisamment, et que ceux qui figurent ici ne s'y trouvent qu'à titre de renseignements d'après les expériences exécutées.

chloroplatinate d'ammonium caractéristique. Je crois qu'il est prudent de ne pas dépasser 2ᵃ,4 pourtant.

Avec le bismuth, à 0ᵃ,1, j'ai un dépôt en belles petites gouttelettes blanches, qui noircit au-dessus, toujours pur et adhérent jusqu'à 1ᵃ,5. A 2 ampères, on a les deux métaux.

Avec le cuivre, dans les faibles courants, le dépôt ne se fait pas, et ne commence qu'à 0ᵃ,6. Il est noir, mais excellent jusqu'à 1 ampère. A 1ᵃ,2, le dépôt redissous bleuit dans l'ammoniaque.

Avec le plomb, très beau dépôt à 0ᵃ,1, devenant gris, puis noir pour un courant plus fort. Je pousse jusqu'à 1ᵃ,66, la cathode s'amalgame, et je vais jusqu'à 20 ampères, sans que le produit redissous dans l'acide chlorhydrochlorique, porté à l'ébullition et traité par l'acide sulfurique et l'alcool, indique la moindre trace de plomb. Une goutte d'azotate de plomb dissous produit, dans ce mélange, une réaction formidable. Donc il n'en avait pas. J'ai indiqué (**736, 3°**) les moyens de produire l'amalgamation de la cathode.

Le chlorure stanneux réduirait le sel de mercure. Le chlorure stannique, mis avec le chlorure mercurique, n'a permis de pousser le courant jusqu'à 3 ampères. Au-dessus, le produit, redissous dans l'acide azotique bouillant, donne de l'acide métastannique insoluble, qu'on voit mieux encore en versant dans une grande quantité d'eau.

Pour une analyse générale, j'ai conseillé 1 ampère.

Platine. — J'ai fait les dépôts sur une lame de platine, iridié à 25 0 0 (**658**, *fig.* 53).

Les beaux dépôts de platine sont à 0ᵃ,15, en gris perlé, qui n'a besoin que d'être soumis au polissage pour faire un excellent platinage.

Avec le bismuth, très beau dépôt de platine pur à 0ᵃ,15, complètement inattaquable par l'eau régale à froid, ou en chauffant avec l'acide azotique seul. Pour un courant supérieur, le dépôt se tache en noir, l'acide azotique employé seul l'attaque, et les réactions du bismuth commencent.

Avec le cuivre, pour un faible courant, les métaux ne se déposent pas. Aussitôt qu'ils commencent, on a les deux métaux ensemble, à chaud ou à froid, avec ou sans acide azotique dans le mélange. Au bout de vingt minutes de dépôt, on laisse dans le bain dix minutes : il n'y a plus que le platine. Nous ne pouvons conseiller un moyen semblable. On précipite toute cette catégorie par le zinc, et on redissout dans l'acide azotique : le platine reste[1].

Avec le plomb, à froid, j'ai eu un très beau dépôt à 0ᵃ,15, bon encore

1. Dans le cas spécial dont nous parlons, toute cette catégorie a dû être séparée par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide, puis rétablie en chlorure par l'acide chlorhydrochlorique et l'ébullition. Sinon nous ne pourrions plus faire le dosage des métaux de la troisième catégorie.

à 0ª,3 comme pureté, mais donnant avec le chromate de potasse, à 0ª,6, du chromate de plomb dans les produits de la cathode redissous, tandis qu'à chaud j'ai pu porter le courant à 3 ampères, sans trace de plomb déposé.

Le chlorure stanneux le précipite en rouge. Le chlorure stannique laisse déposer à 0ª,15 le platine gris perlé, en poudre noire au-dessus. En portant le courant à 10 ampères, l'acide azotique, en redissolvant, ne m'a pas donné la moindre réaction d'acide métastannique produit : platine pur.

Dans l'eau acidulée chlorhydrique, le platine donne son plus beau dépôt à 0ª,15, noircit au-dessus, puis dégage beaucoup d'hydrogène.

J'ai conseillé 0ª,15.

Bismuth. — Le dépôt de bismuth est délicat. Le dépôt idéal est à 0ª,2; on obtient un métal d'un gris mat, légèrement rougeâtre, qui persiste encore à 0ª,4; mais la moindre cause le précipite en poudre noire. Si celle-ci s'accentue, elle se détache au lavage, et peut contenir, dans ses pores, des sels de plomb et de bismuth, que l'eau précipite. Le bismuth est d'ailleurs très sensible au chlore.

Avec le cuivre, à 0ª,2 comme à 0ª,4, on a la teinte grise rougeâtre signalée plus haut. Le dépôt redissous donne avec l'ammoniaque une teinte bleue, mais pas de précipité marron avec le cyanoferrure. Il ne s'agit que de quelques traces de cuivre. A 0ª,15, le dépôt devient irréprochable ; j'en ai obtenu la première fois, et la seconde, il y avait trop de chlore dans le liquide : le métal ne s'est pas déposé. Le remède est de le chasser par la chaleur. A 0ª,7, un peu de poudre se détache au lavage.

Avec le plomb, à 0ª,7 également, le bismuth se désagrège en le lavant. Mais il est pur à 0ª,3 et 0ª,4, et acquiert toutes ses qualités à 0ª,25. On ne l'obtient toutefois qu'en poudre noire. Pendant ce temps, le plomb s'est perchloruré et il est devenu presque entièrement soluble.

Avec le chlorure stannique, le dépôt idéal est à 0ª,25, mais le bain est dissolvant, et il est bien difficile de le déposer à un aussi faible courant. Au-dessus, il ne contient pas encore d'étain, on peut aller jusqu'à 0ª,3, mais après il se désagrège.

J'ai conseillé 0ª,2 à 0ª,4, pour une simple reconnaissance.

Cuivre. — Avec le plomb, le cuivre fait un beau dépôt rouge à 0ª,3, exempt de plomb ; à 0ª,45, il en contient ; l'acide sulfurique et l'alcool, ou le chromate de potasse en dissolution acétique, en précipitent.

Avec le chlorure stannique, le dépôt est bon à 0ª,3 et 0ª,4, mais à 1ª,1 et à 2 ampères, il contient de l'étain. Le plus beau dépôt est à 0ª,3; mais, en tenant la cathode à l'air quelques instants, tout le dépôt s'est redissous dans les produits du bain, dont il était imprégné.

Pour le bismuth et pour le cuivre, il est donc très heureux que nous l'ayons fait disparaître.

Avec le cadmium (bain acide), excellent dépôt à 0ᵛ,2, noircissant à 0ᵛ,37, et plus encore à 0ᵛ,5, mais le dépôt est pur. A 3 ampères, il se désagrège au lavage, et les métaux redissous et neutralisés, traités par le cyanure de potassium et l'hydrogène sulfuré, puis mis à bouillir avec un excès du premier, donnent un précipité jaune de sulfure de cadmium.

Le Rhéobax, qui supportait 100 grammes avec le chlorure de cadmium, en pouvait soutenir 166 en y ajoutant un peu de chlorure cuivrique, trop peu d'ailleurs pour changer les conditions de conductibilité, étant connues les résistances considérables mises sur le parcours.

Avec le zinc (bain acide), le dépôt est bon à 0ᵛ,3, excellent à 0ᵛ,6, ayant encore de la qualité, bien que moindre, à 1 ampère. Je peux monter jusqu'à 3 ampères, mais alors il se détache du cuivre au lavage. Redissous dans l'acide azotique, en précipitant le cuivre par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide, et filtrant le sulfure de cuivre, dans la liqueur claire *aucun réactif ne peut déceler la présence du zinc*. Le meilleur dépôt est à 0ᵛ,6.

Avec le chlorure ferrique, j'ai un bon dépôt de cuivre à 0ᵛ,3, mais qui se redissout en agitant, encore bon à 0ᵛ,5, mais qui noircit à 0ᵛ,67, tout en restant adhérent, et se détache à 1 ampère. Lorsqu'il n'y a que du cuivre et du fer, on peut réduire à l'état de sel ferreux par l'acide sulfureux, mais sans excès ; l'opération est délicate.

Les sels ferriques retardent, mais n'empêchent pas le dépôt.

En analyse générale, j'ai conseillé 0ᵛ,3, mais avec le zinc et le fer, on peut monter plus haut.

Plomb. — Le chlorure de plomb, soluble dans 135 parties d'eau froide et 35 d'eau bouillante, dans une eau à demi acidulée le devient dans 119 à froid et 29 à l'ébullition seulement. Mais, si on le chauffe, en transportant le vase à électrolyse au-dessus d'une flamme, dans une eau bien moins acidulée, il se dissout à chaud par le courant, en se perchlorurant ; l'hydrogène cesse de se dégager, en laissant tomber la température à 75° C., et à 60° il dépose des cristaux en abondance. Le fait d'avoir chauffé deux fois à 75°, et laissé refroidir spontanément à 60°, avec les faibles courants que j'emploie, avait suffi pour garantir à froid la solubilité de tout le contenu (environ 1 gramme). J'étais arrivé aux mêmes conclusions, par une électrolyse longtemps soutenue à froid. **Donc le perchlorure assure la solubilité du protochlorure.** La liqueur est alors d'un beau jaune.

Voilà donc une difficulté tranchée, celle de sa faible solubilité ! Il exerce malheureusement une action dissolvante sur les dépôts de cuivre

et principalement de bismuth, sans les empêcher. Il faut donc, pour avoir un dépôt, adopter le maximum indiqué. Du reste, il se détruit à l'ébullition.

Mêlé au chlorure stannique, il ne donne pas de dépôt à 0ᵃ,36, en donne un excellent à 0ᵃ,8, qui contient de l'étain à 1ᵃ,25, et commence de se détacher à 2 ampères.

Avec le chlorure de cadmium (bain acide), à 0ᵃ,7, comme à 1 ampère, j'ai un bon dépôt. Traité par l'acide chlorhydrochlorique, l'ébullition et la neutralisation, puis le cyanure de potassium, la filtration, et l'hydrogène sulfuré dans la liqueur claire, je n'ai pas eu de sulfure de cadmium. Même solution, en enlevant le plomb par l'acide sulfurique et l'alcool : pas davantage. Il a fallu deux accumulateurs.

Avec le chlorure de zinc (bain acide), le dépôt, faible à 0ᵃ,3, commence de devenir bon à 0ᵃ,4; au-dessus, du plomb se détache en le lavant. Redissous et traité par l'acide sulfurique et l'alcool, le carbonate de soude ne précipite rien dans la liqueur filtrée. J'ai conseillé 0ᵃ,8, et 0ᵃ,4 s'il y a du zinc.

Quand le plomb est isolé de la cathode, comme il est très altérable, si on désire le transformer en bioxyde par le courant, on trouvera tous les renseignements nécessaires au **568**.

Étain. — Nous avons donné l'étain dans cette catégorie, comme renseignement de ce qu'il produit, mais nous dissuadons de le laisser dans l'analyse générale. Il ne donne pas d'impureté, mais ne s'y dose pas. De plus, nous avons vu qu'il était gênant. Nous renvoyons donc au paragraphe **749** qui le concerne.

TROISIÈME CATÉGORIE ET UNE PARTIE DE LA DEUXIÈME

756. De deux choses l'une, avant de commencer :

Ou bien nous avons eu à traiter les métaux de la quatrième catégorie par l'hydrogène sulfuré, en liqueur acide, pour doser et éliminer l'étain, l'antimoine et l'arsenic, et alors le cadmium est resté seul dans le liquide précédent. Nous conseillons plutôt de le doser par l'hydrogène sulfuré, en raison des difficultés que présente son dépôt métallique, s'il n'est pas très abondant.

Ou bien, n'ayant pas eu ces substances à éliminer, n'ayant pas changé les chlorures en azotates, par suite de la présence du platine et du cuivre ensemble, car, dans ces conditions, il aurait fallu encore isoler d'abord par l'hydrogène sulfuré cette catégorie, nous avons pris directement le liquide tel que l'eau régale nous l'avait donné, c'est-à-dire contenant tout ce qui y est soluble ; alors le reliquat renferme tous les métaux qui

sont au-dessus, comme rang d'affinité, et, par l'analyse qualitative qui précède, nous sommes fixés sur ce que nous avons.

Or, ce que nous avons peut comprendre quatre cas :

Premier cas. — Soit un minerai de zinc, plus ou moins cadmifère.

Deuxième cas. — Soit un minerai, mixte ou non, de cobalt et de nickel.

Troisième cas. — Soit un minerai de fer.

Quatrième cas. — Soient d'autres matières terreuses et, dans certains cas, alcalines.

Quel que soit le cas, s'il y a des matières à doser à partir de la magnésie et au-dessus, nous faisons une nouvelle séparation des éléments du bain, en faisant bouillir pour chasser l'excès de chlore, si le liquide a déjà été électrolysé, puis en neutralisant exactement par le carbonate de soude, et, pour cela, il faut que les sels alcalins aient été dosés préalablement ; en traitant ensuite par le sulfure d'ammonium, nous précipitons toute cette catégorie, et les eaux de filtration contiennent les alcalino-terreux ordinaires, ou même des alcalis, mais qu'on ne peut plus doser, à moins de remplacer le carbonate de soude par le carbonate d'ammoniaque, mais ce serait plus compliqué pour la magnésie, et pour retrouver des sels neutres et exempts d'ammoniaque, dans les sels alcalino-terreux (751).

Tous ces sulfures lavés sont redissous, dans le filtre même, par l'acide chlorhydrochlorique. On fait bouillir, on neutralise, puis on commence :

Cadmium. — Le cadmium, qui s'est admirablement déposé en liqueur sulfurique (507), en liqueur chlorhydrique, à 10 0/0 d'acide, ne se dépose pas et ne commence guère qu'à 5 0/0, mais, même en liqueur neutre, présente des inconvénients multiples.

A 0ᵃ,5, il forme un bon dépôt, qui se sépare du zinc.

A 0ᵃ,4, avec le perchlorure de fer, on a du fer dans le dépôt ; à 0ᵃ,3, on n'a pas toujours de dépôt.

Avec le cobalt et le nickel, à 0ᵃ,4, il y a du cobalt dans le dépôt également, et, en-dessous, rien ne se dépose.

N'oublions pas que le cadmium ne doit sa préservation en liqueur acide qu'aux bulles d'hydrogène qui le recouvrent ; le contact du platine lui est funeste. On peut le reconnaître, malgré quelques impuretés déposées ; pour le doser, il vaut mieux le faire disparaître par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide. Voir renseignements (737, 1°).

Le rhéobax qui supporte avec le chlorure de manganèse 350 grammes, en y ajoutant un peu de chlorure de cadmium, peut en porter 380, et 450 avec le chlorure cuivrique. Pour les métaux qui sont au-dessus, il n'y a plus de différence.

Zinc. — Nous venons de poser quatre cas : 1° *c'est un minerai de zinc.*

Dans les autres cas, nous n'en aurons probablement pas. Alors on peut procéder à l'électrolyse, mais dans un bain neutre. Le bioxyde de manganèse se déposera à l'anode sans grande difficulté, mais contaminé par le fer, s'il y en a. Et, si nous avions du chrome et de l'alumine, le mieux serait de faire disparaître alors tous les sesquioxydes par le carbonate de baryte, ce que nous ne pouvions faire, tant qu'il y avait du cadmium. On appréciera, d'après les données de l'ANALYSE QUALITATIVE.

Avec le cobalt, le zinc se sépare à 0ᵉ,2, et seulement à 0ᵉ,02, s'il y a la moindre trace de perchlorure de cobalt formé ou préexistant, avec le nickel à 0ᵉ,5, avec le fer 0ᵉ,3, s'ils sont à l'état de protoxyde dissous dans l'acide. Mais il est très difficile d'apprécier, quand il y a des sesquioxydes dans le bain, et alors je conseille de faire bouillir avec l'acide, comme nous l'avons fait pour les détruire dans le cobalt, d'ajouter un sulfite, et on pourrait aller jusqu'à 0ᵉ,2. Essayée dans ces conditions, la liqueur ne donnait plus comme impuretés que des taches d'oxychlorure de fer, car le perchlorure de fer ne se réduit pas en bouillant en liqueur acide, ni par un simple mélange de sulfite alcalin, et, dans le perchlorure de fer, c'est la limite.

Le bioxyde de manganèse se dépose très pur, s'il n'y a pas de fer, et on peut aller jusqu'à 1 ampère. Mais le zinc est maculé par le dépôt, à la cathode, de protoxyde de manganèse, plus ou moins bruni par l'oxygène de l'air ou le chlore du bain, à 0ᵉ,5, à 0ᵉ,3, et pur à 0ᵉ,15.

S'il y a du fer, le traitement au carbonate de baryte est encore indiqué, et il est plus que probable qu'il n'y aura ni cobalt, ni nickel.

COBALT. — Nous supposons ici que nous sommes dans le second cas : *minerai de cobalt et de nickel* ; le reste ne figure donc que comme impureté.

Le cobalt se sépare du nickel à 0ᵉ,3, et le nickel commence de figurer à 0ᵉ,1. Les constatations ont été faites avec le plus grand soin, en traitant les métaux redissous par l'acide oxalique et l'ammoniaque. Le liquide, qui contient les deux sels, est d'un brun noir, quelquefois un peu rosé, mais devenant noir, puis vert pendant le dépôt ; il est d'un beau vert, quand le cobalt a disparu.

Avec le chlorure ferreux, par réduction totale au moyen de l'acide sulfureux, et en neutralisant ensuite, à 0ᵉ,1, il ne m'a donné aucun dépôt, et, à 0ᵉ,2, le dépôt redissous a fourni principalement les réactions du cobalt, mais par l'acétate de soude à l'ébullition ou le succinate d'ammoniaque, m'a donné toujours un peu de fer.

Avec le chlorure ferrique, théoriquement je suis bien parvenu, dans le dépôt redissous, à précipiter le peroxyde de fer par l'acétate de soude, et à avoir un liquide presque incolore et exempt de cobalt. Pratiquement, le dépôt est souillé de peroxyde, et le citrate d'ammoniaque, avec excès d'ammoniaque, m'a plutôt donné un résultat inverse.

Avec le sel de manganèse, le cobalt est toujours souillé d'oxyde. Il importe donc de faire déposer le bioxyde de manganèse en liqueur un peu acide, ou avec un sel de zinc, mais ici il faudrait, pour rendre le bain acide, le transformer en bain de sulfate, chasser l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique, puis opérer en bain complexe pour le cobalt ensuite, car l'acide sulfurique rend les bains acides, en s'isolant à l'anode, et ne lui permettrait plus ultérieurement ainsi qu'aux autres métaux de se déposer.

Nickel. — Si nous mêlons à sa dissolution le chlorure ferreux, réduit à l'absolu par l'acide sulfureux, puis neutralisé, nous avons à $0^{a},2$ un beau dépôt de nickel, moins beau à $0^{a},3$, mais purs tous deux. Si nous y mêlons le chlorure ferrique, et que nous additionnions de citrate d'ammoniaque ammoniacal, nous avons un beau dépôt de fer, qui, jusqu'à 1 ampère, ne contient aucune trace de nickel.

Les conclusions, avec le sel de manganèse, sont les mêmes.

Fer. — Dans le cas de l'analyse du fer, formant l'élément principal de la recherche, c'est notre troisième cas, où nous n'avons à nous occuper ni du zinc, ni du cobalt et du nickel, il importe aux chimistes de savoir si l'on peut facilement analyser ce métal par électrolyse, et c'est ici que *MM. Hollard et Bertiaux* ont fourni une méthode excellente; le fer est à l'état de sulfate, ce qui importe peu, mêlé de sulfite d'ammoniaque et de citrate d'ammoniaque, avec ammoniaque en excès; le fer s'y trouve à l'état de sel ferrique, et son dépôt est très beau; il est préservé des dépôts d'oxyde solubles dans le citrate, même avec l'ammoniaque en excès (Voir Méthode Joulie, 173), et le sulfite empêche les dépôts de bioxyde de manganèse à l'anode, et préserve le citrate qui, sans lui, viendrait s'y brûler. Je l'ai essayé, et trouvé excellent. Tout au plus contient-il quelques millièmes ou dix-millièmes de carbone, provenant de l'acide citrique, et de soufre provenant de la décomposition de l'acide sulfureux.

Mais, dans une analyse générale, j'ai dû me préoccuper des autres éléments en présence. Nous n'avons pas seulement à craindre les dépôts d'oxyde de manganèse à la cathode, mais ceux de chrome. Le citrate travaille moins bien avec ce dernier, et on est exposé aux précipités dans le bain. Le nickel et le cobalt s'y déposent noirs à $0^{v},2$; pourtant les réactifs n'indiquent pas d'impuretés bien accentuées. Ici l'acétate d'ammoniaque vaudrait mieux, sans être extraordinaire comme résultat.

Et, pour poursuivre et trouver l'alumine, ce n'était pas très facile.

L'introduction de sulfites aurait précipité les alcalino-terreux.

Puis, comment se débarrasser du bain complexe? L'acide chlorhydrochlorique n'a pas brûlé son acide citrique. Sur un bec de Bunsen, dans une grande capsule de platine, il s'est épaissi; on l'aurait pris pour

du glucose alors, et il a débordé. M. Joulie m'a montré le moyen : on allume à la partie supérieure, au moyen du bec de Bunsen, il ne forme qu'une flambée, quand il est sec, et disparaît. Ce n'est pas non plus bien commode.

Alors, j'ai imaginé ma méthode : 1° isoler toute cette catégorie par le sulfure d'ammonium ; laver et le détruire par l'acide chlorhydrochlorique ; 2° faire bouillir : il ne reste que l'acide chlorhydrique ; on neutralise par le carbonate de soude, et l'on n'a plus qu'un chlorure de sodium, et ceux de cobalt, de nickel et de manganèse, ou mêlés à ceux de fer, de chrome et d'aluminium, qu'on précipite par le carbonate de baryte en une nuit.

On les sépare, comme j'ai indiqué **751**. S'il reste un peu de potasse dans l'oxyde de fer, on le redissout, et on le reprécipite par l'ammoniaque.

Et nous pouvons continuer. Le bioxyde de manganèse seul reste à voir. On transforme en sulfate, s'il existe dans le bain, en faisant bouillir avec l'acide sulfurique, et on le dose dans un bain un peu acide.

On continue pour le zinc, le cobalt et le nickel, mais les deux derniers alors en bain complexe, car l'acide sulfurique s'isole à l'anode et gênerait leur dépôt.

Ou bien on laisse le bain en chlorure, et on lui fournit du chlorure de zinc, qui, quant à lui, peut se déposer pur en présence du sel de manganèse, ou du chlorure de cadmium, si l'on préfère. Il est plus facile encore d'enlever ce dernier par un courant d'hydrogène sulfuré, en liqueur acide, quand on a fini le dépôt.

LE RESTE DE LA DEUXIÈME CATÉGORIE AINSI QUE LA PREMIÈRE

757. Tous les renseignements ont été donnés **738**, 1°, 5°, 6° et 7°, et **739**. Dans le cas d'eaux minérales, contenant des matières terreuses et alcalines, ou des matières ferreuses et gangues diverses traitées à part, qui forme le quatrième cas indiqué au **756** que nous avions à examiner, on prendra, dans ces deux études complètes d'analyses, seulement la partie qui les concerne, après essai, et l'analyse générale en sera généralement très simple et très rapide.

FIN

DE TOUTE LA CHIMIE MINÉRALE PAR L'ÉLECTRICITÉ

TOUTE LA CHIMIE ORGANIQUE

PAR L'ÉLECTRICITÉ

Avant de prendre congé de mes lecteurs, je tiens à dire un mot de cette science, qui commence de se lever à l'horizon.

Les premiers chimistes ont posé les bases de la chimie, puis ils ont laissé à cette nombreuse phalange de savants distingués, qui leur ont succédé dans la science et dans les arts, le soin d'achever cette œuvre magistrale qui a transformé le XIXe siècle.

Pour *la chimie minérale par l'électricité*, je ne suis ni le premier, ni le dernier. Mais j'ai apporté des matériaux en nombre suffisant pour achever l'édifice, du rez-de-chaussée jusqu'au faîte, et combler tous les vides et les manquants.

C'est assez pour la vie d'un homme.

D'autres viendront après moi, qui, recueillant tout ce que la flore et la faune ont apporté, et les produits que l'on a retirés de ce qui avait eu vie végétale ou animale, nous donneront, à leur tour, *toute la chimie organique par l'électricité*. L'édifice est bâti, il n'y a plus qu'à songer à ce qui doit le parer et l'animer.

Nous n'obtiendrons pas instantanément ce que le soleil peut faire naître dans les jours de printemps et d'été ; mais petit à petit la collection se complétera, jusqu'à ce que nous puissions présenter l'œuvre en son entier.

D'ailleurs les procédés ne sont plus les mêmes.

Peu de composés de la chimie organique conduisent, à part les acides, et ils ne conduisent pas beaucoup. Il y a donc peu d'électrolyse directe, et beaucoup plus d'actions secondaires ; il importait d'abord qu'elles fussent connues par des études complètes sur la chimie minérale.

C'est *ainsi qu'en faisant dégager le chlore électrolytique* dans l'acétone, on a pu produire le chloroforme. On a déjà posé les bases de la synthèse de l'alcool.

Beaucoup de composés peuvent être réalisés par les effluves ; on a

obtenu par elles l'essence de vanille. Berthelot en avait déjà produit un grand nombre.

On a fait le camphre récemment par l'électricité.

Le caractère propre de la Science est d'aller toujours de l'avant, de conquête en conquête. Elle a, comme compagnes, la Patience et la Persévérance. Ce sont elles, qui, dans une marche grave et lente, la conduisent toujours au succès : aussi est-ce avec une conviction profonde que je dis en terminant :

La Science, demain, doit progresser encore,
Et, jusqu'en son Couchant, elle annonce une Aurore!

TABLE DES MATIÈRES[1]

1. La table des matières renvoie, non plus aux paragraphes, mais aux pages.

DEUXIÈME CATÉGORIE DES MÉTALLOÏDES

LA FAMILLE DE L'OXYGÈNE

TROISIÈME CATÉGORIE DES MÉTALLOÏDES

LA FAMILLE DU PHOSPHORE

QUATRIÈME CATÉGORIE DES MÉTALLOÏDES

LA FAMILLE DU CARBONE

MÉTAUX

PREMIÈRE CATÉGORIE

MÉTAUX ALCALINS

DEUXIÈME CATÉGORIE

MÉTAUX DONNANT DANS L'EAU DES OXYDES PEU SOLUBLES OU INSOLUBLES

TROISIÈME CATÉGORIE

MÉTAUX QUI SE DÉPOSENT A L'ÉTAT MÉTALLIQUE DANS LES BAINS NEUTRES

HYDROGÈNE CONSIDÉRÉ COMME MÉTAL

QUATRIÈME CATÉGORIE

MÉTAUX QUI SE DÉPOSENT A L'ÉTAT MÉTALLIQUE MÊME EN LIQUEUR ACIDE

CONCLUSION GÉNÉRALE

CHAPITRE DES ANALYSES

TOURS, IMP. DESLIS FRÈRES, 6, RUE GAMBETTA.