H.F.u.F.167.(IV,2.)

THÈSES

DE

PHYSIQUE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS,

LE AOUT 1850,

Par M. VIARD,

Ancien élève de l'École Normale, agrégé de l'Université, Préparateur de Chimie à l'École Normale.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCE.

PARIS,

IMPRIMERIE DE BACHELIER,

RUE DU JARDINET, 12.

—

1850

DONS N° 7899

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES.

MM. MILNE EDWARDS, Doyen,

Professeurs honoraires.

- THENARD,
- BEUDANT,
- PONCELET,
- BIOT,
- DE MIRBEL,

Professeurs.

- POUILLET,
- CONSTANT PRÉVOST,
- DUMAS,
- AUGUSTE DE SAINT-HILAIRE,
- DESPRETZ,
- STURM,
- DELAFOSSE,
- BALARD,
- LEFÉBURE DE FOURCY,
- LE VERRIER,
- CHASLES,
- CAUCHY,
- DUHAMEL,
- DE JUSSIEU,

Agrégés.

- VIEILLE,
- BERTRAND,
- MASSON,
- PELIGOT,
- PAYER,
- DUCHARTRE,

THÈSE DE PHYSIQUE.

DU

ROLE DE L'OXYGÈNE LIBRE DANS LES PILES.

Pendant longtemps on ne s'est guère occupé dans les piles que des actions qui se passent au contact des solides et des électrolytes. La découverte de la pile à gaz par M. Grove a fait faire un pas immense à l'électricité, en montrant que les gaz pouvaient, à la manière des corps solides, des métaux, jouer le rôle d'électromoteurs. Elle a ainsi fait disparaître l'une des nombreuses barrières que l'on avait cru devoir élever en électricité entre les corps solides, les corps liquides et les corps gazeux, et que des études plus profondes tendent chaque jour à faire tomber.

Mais M. Grove, en indiquant le rôle électrochimique des gaz, ne l'a guère étudié que dans les piles où les gaz seuls interviennent par leur action sur l'électrolyte dans la production du courant. Il est cependant de nombreuses circonstances où les courants se produisent sous l'action simultanée des gaz, des liquides et des solides. Les travaux publiés par MM. Schœnbein, Matteucci, de la Rive, Adie, Beetz, etc., ont, il est vrai, jeté un grand jour sur ce sujet, mais ils sont loin d'avoir complété l'œuvre commencée par M. Grove. J'ai donc pensé qu'il ne serait pas sans utilité de reprendre d'une manière un peu étendue cette partie de l'électrochimie.

C'est le commencement de ce travail que j'ai l'honneur de soumettre à la Faculté; j'y ai borné mon étude au rôle de l'oxygène.

Avant d'exposer mes propres expériences, je rappellerai d'abord les expériences qui, antérieurement, furent faites sur le même sujet.

Dès 1801 (*Phil. Mag.*, 1801. Becq., tome I, page 115) Pepys avait montré que lorsqu'une pile fonctionnait dans l'air, il y avait absorption de gaz, que la présence de l'oxygène augmentait l'action de la pile, que l'azote tendait à l'arrêter.

Un travail de même nature fut fait quelques années après par MM. Biot et Cuvier, qui étudièrent avec beaucoup de soin le phénomène de l'absorption gazeuse sur une pile formée de disques de zinc, de cuivre et de drap imbibé d'une forte solution de sulfate d'alumine. (*Annales de Chimie*. Biot, *Traité de Physique*, tome II.)

Ces expériences, extrêmement importantes, sont restées pendant de longues années presque dans l'oubli, et ce n'est que dans ces derniers temps qu'un physicien anglais, M. Adie, a rappelé sur elles l'attention, et a cherché à les compléter et à les éclaircir par l'étude des piles formées par le zinc ou le fer avec le cuivre, l'argent ou le platine en présence de l'eau pure et quelquefois de l'eau salée. (*Edinb. new Phil. Mag.*, janvier et octobre 1848. *Phil. Mag.*, 3e vol., page 350.)

Répétant sous une autre forme l'expérience de Pepys et de MM. Biot et Cuvier, il a d'abord montré l'influence de l'air dans une pile formée par le fer, l'argent et l'eau distillée. Des fils de fer et d'argent ayant été scellés dans des tubes de verre, et ceux-ci ayant été exactement remplis d'eau bouillie, comme des thermomètres, puis fermés à la lampe, il reconnut qu'au bout de quelques heures la pile formée par ces éléments cessait d'opérer des décompositions chimiques, mais qu'elle recommençait à en produire lorsqu'on permettait l'accès de l'air.

M. Adie rapporte une autre expérience dans laquelle l'action de l'air a été appréciée par le galvanomètre. Un petit élément, zinc et platine, qui dans l'eau aérée donnait une déviation de $3\frac{1}{2}$ degrés, en donnait une de $\frac{1}{2}$ degré seulement dans l'eau bouillie.

M. Adie avait d'abord pensé que la présence de l'air était, dans les piles qu'il a étudiées, nécessaire à la production du courant; c'est ce qu'il avait conclu de la première expérience que j'ai citée : mais l'explosion d'un tube hermétiquement scellé, qui renfermait un élément zinc et cuivre, lui a montré qu'il y avait eu dégagement d'hydrogène dans le tube, et que, par suite, l'oxygène était simplement utile et non nécessaire.

M. Adie est allé plus loin. Plaçant un tube rempli d'oxygène sur la lame

de platine d'une pile zinc, platine, eau, il a vu que l'oxygène était rapidement absorbé lorsque le courant était fermé, et que l'absorption cessait lorsqu'il était ouvert.

Enfin, prenant deux lames de zinc, il vit que la présence de l'oxygène sur l'une d'elles la rendait négative par rapport à l'autre.

Telles sont les principales expériences connues qui tendent à montrer le rôle de l'oxygène dans les piles.

M. Beetz, sans connaître le dernier travail de M. Adie, a publié, en 1848, dans les *Annales de Poggendorff* (tome LXXIV, pages 381 à 389), un Mémoire où il discute les premières expériences de M. Adie sur la nécessité de la présence de l'oxygène dans la pile zinc, eau, platine. J'en parlerai plus loin.

Indépendamment des faits que je viens de citer, on trouve encore dans les Mémoires de MM. Porret, Marianini, Œrsted, Sturgeon, de la Rive, Becquerel, Vorsselman de Meer, Poggendorff, Joule, Schröder, Adie, Beetz, etc., beaucoup d'autres phénomènes où intervient certainement l'oxygène. J'ai fait un très-grand nombre d'expériences sur les effets de l'agitation des lames plongées dans les liquides, de l'élévation de température de l'une des lames, de l'ébullition du liquide, de l'exposition à l'air de l'une ou l'autre des deux lames ou des deux à la fois. Tous ces phénomènes changent lorsqu'on fait varier la nature des lames et des liquides, et ils me paraissent ne pouvoir servir en rien à mettre en évidence le rôle électrochimique de l'oxygène.

C'est surtout en réfléchissant à la manière variée dont se présentent ces phénomènes que l'on voit combien sont insuffisantes les expériences sur lesquelles on pourrait chercher à baser leur explication, et dès lors on comprend pourquoi j'ai cru devoir répéter tant de fois, sur des métaux et des électrolytes différents, les expériences fondamentales qui montrent le mode d'action des gaz sur les électrolytes. J'ai dû craindre de prendre des règles particulières pour des principes généraux.

Je passe maintenant à l'exposition de mes propres recherches.

§ I. — *Des courants produits par deux lames métalliques de même nature plongées dans un même électrolyte, en présence de quantités différentes d'oxygène.*

Les courants que j'ai tout d'abord étudiés sont ceux qui se produisent

lorsque deux lames de même nature sont plongées dans deux portions d'un même électrolyte, différant seulement par la quantité d'oxygène dissous.

Le petit appareil que j'ai employé (*fig.* 1) consiste en deux tubes de 12 millimètres de diamètre et de 1 décimètre de long, ouverts à leur partie supérieure, fermés à leur partie inférieure par des morceaux de vessie, et soutenus par un même bouchon dans l'intérieur d'un petit vase en verre. Le petit vase est rempli de l'électrolyte sur lequel on veut opérer; les deux tubes sont aussi remplis du même liquide, mais la portion qui est versée dans l'un des tubes diffère de la portion versée dans l'autre, par la quantité d'oxygène ou d'air qu'elle tient en solution. On plonge dans les deux tubes deux lames de même nature liées avec un galvanomètre sensible, et l'on observe la déviation de l'aiguille.

Malheureusement, en employant le même électrolyte, des lames de même nature, on n'obtient pas toujours des déviations dans le même sens. L'ensemble des expériences semble indiquer que la présence de l'oxygène sur une lame tend à la rendre négative; mais les expériences contraires, quoique en petit nombre, jettent le plus grand doute sur la conclusion que l'on est tenté de tirer.

J'ai donc eu à rechercher les causes qui font varier les résultats obtenus, les moyens de les combattre ou d'en apprécier à chaque instant les effets.

Quelque soin que l'on apporte à la préparation des lames, soit qu'on les nettoie par des procédés chimiques, soit qu'on mette à nu de nouvelles couches de métal par un frottement avec du papier de verre, du papier à l'émeri, de la silice, du noir de fumée en poudre, et j'ai successivement employé ces divers procédés, il m'a paru impossible d'obtenir des lames qui, plongées en même temps dans le même liquide, ne donnassent aucune déviation à l'aiguille du galvanomètre. La pureté des acides et de l'eau dans le décapage, et la purification des matières qui servent à la préparation mécanique des lames, par exemple la calcination du noir de fumée et son lavage aux acides et à l'eau, permettent quelquefois d'approcher de ce point; mais il y a toujours beaucoup de cas où les lames sont fortement hétérogènes.

MM. Poggendorff, Lenz, Saweljev, Schröder, du Bois-Reymond et beaucoup d'autres ont rencontré ces difficultés.

Cette hétérogénéité que l'on ne pouvait détruire, était évidemment, dans

mes premières expériences, une des causes perturbatrices les plus importantes.

Il était nécessaire de s'en rendre indépendant, et je crois y avoir réussi en joignant au premier appareil un second appareil aussi semblable à lui que possible, et renfermant dans ses deux tubes le même électrolyte au même degré d'oxygénation; car alors l'influence de l'hétérogénéité des lames peut, à chaque instant, être reconnue.

Désignons par A (*fig.* 2) l'appareil où les deux tubes renferment le même liquide au même degré d'oxygénation, de l'eau bouillie par exemple; par B l'appareil où les deux tubes renferment le même liquide à deux degrés d'oxygénation différents, de l'eau bouillie et de l'eau aérée.

Si, par exemple, en plongeant deux lames de cuivre dans l'appareil A, j'observe une déviation de 10 degrés à droite, m'annonçant que la lame de droite est négative par rapport à la lame de gauche; si, retirant les deux fils de l'appareil A et les plongeant dans l'appareil B qui ne diffère du premier qu'en ce que le tube de droite, au lieu de renfermer de l'eau bouillie, renferme de l'eau aérée, j'observe une déviation de 56 degrés encore à droite; si, répétant alternativement ces deux expériences, je vois toujours la déviation diminuer, lorsque je passe de l'appareil B à l'appareil A, et toujours augmenter lors de l'opération contraire, il me sera évidemment permis de conclure qu'indépendamment de l'hétérogénéité primitive des lames et des altérations qu'elles ont subies dans le liquide, la présence de l'oxygène sur l'une d'elles la rend négative. Et ce résultat sera encore confirmé si, tournant l'appareil B de manière à ce que l'eau aérée soit à gauche et l'eau bouillie à droite (*fig.* 3), j'observe une déviation de 40 degrés à gauche par exemple, les déviations étant toujours de 10 à 12 degrés à droite dans l'appareil A à eau bouillie.

Dans le cas d'une préparation des plus imparfaites, j'ai pu obtenir avec l'appareil A une déviation de 50 degrés à droite, avec l'appareil B une déviation à droite de 80 degrés lorsque l'eau aérée était à droite; avec l'appareil B, renfermant l'eau aérée dans son tube de gauche, une déviation de 10 degrés encore à droite; la lame de droite étant ainsi toujours négative, quelle que fût la position de l'eau aérée relativement à l'eau bouillie.

Mais le résultat de la troisième expérience, qui, en nous montrant une lame de cuivre plongée dans de l'eau aérée positive par rapport à une autre lame de même nature plongée dans l'eau bouillie, aurait, dans une série

d'expériences simples, jeté une grande incertitude sur le résultat de la deuxième et de la première, se montre évidemment, par son rapprochement de la première, comme un résultat de l'hétérogénéité des lames. C'est une confirmation du principe général dont j'ai entrepris la démonstration, à savoir que, lorsque deux lames quelconques sont en présence dans un électrolyte, l'augmentation de la quantité d'oxygène du côté de l'une d'elles tend à rendre cette lame plus négative ou moins positive.

La cause d'incertitude dont je viens de parler n'est pas la seule que l'on ait à craindre.

Lorsque les deux lames métalliques ont été plongées dans l'un des appareils, la partie des lames qui n'a pas été mouillée, et surtout la partie qui s'est trouvée à la séparation du liquide et de l'air, ne sont pas dans les mêmes conditions que les parties qui ont été baignées par le liquide.

L'expérience prouve qu'en passant d'une opération à une autre, on peut obtenir des déviations assez différentes, suivant que ces parties sont hors du liquide ou dans le liquide; or on n'est jamais sûr d'opérer toujours dans les mêmes circonstances, même en employant des tubes amenés exactement à la même longueur par leur frottement sur un morceau de grès.

Cette cause d'erreur disparaît en enduisant les lames ou les fils, dans une certaine longueur, d'une matière non conductrice. De toutes les substances que j'ai employées, la glu marine est celle dont j'ai fait le plus fréquent usage. L'expérience m'ayant démontré qu'un fil de zinc amalgamé et un fil de cuivre recouvert entièrement de glu, plongés dans l'eau acidulée, ne donnaient aucun signe de courant au plus sensible de mes galvanomètres, je pense que la présence de la glu, dans une certaine longueur des fils employés, ne peut introduire de nouvelles causes de courants.

Lorsqu'on retire les lames d'un des appareils pour les plonger dans l'autre, il faut opérer rapidement, éviter autant que possible l'agitation dont les effets viendraient s'ajouter au phénomène étudié. Avec un peu d'habitude, en n'employant que des fils très-fins et bien recuits pour relier les lames au galvanomètre, on évite en grande partie cette cause d'erreur, qui, d'ailleurs, tend à disparaître lorsque, au lieu d'observer les déviations initiales, on observe celles qui existent deux ou trois minutes après l'immersion.

Il est enfin nécessaire, pour pouvoir comparer les résultats dans certains cas, d'opérer avec la plus grande régularité, d'observer à des intervalles de temps égaux, à partir de chaque immersion. Dans la plus grande partie de ces recherches, je faisais une nouvelle expérience de quatre en quatre mi-

nutes, et notais les déviations à la fin de la deuxième, de la troisième, de la quatrième minute. Le temps était indiqué par un compteur à secondes.

L'état de siccité des lames, lors de la première expérience, les modifications qu'elles subissent dans les deux ou trois premières immersions, sans apporter d'irrégularité dans le sens des résultats, rendent souvent les premières déviations observées assez différentes des autres; aussi n'ai-je assez généralement commencé à inscrire les résultats que lorsque les lames avaient été une ou deux fois plongées dans l'électrolyte.

La *fig.* 4 indique la disposition de l'appareil. En G est le galvanomètre, en A et B les deux petits appareils, en E l'observateur.

Dans le cours de ces recherches, où j'ai eu à observer des courants d'intensités très-différentes, je ne me suis guère servi que de deux galvanomètres astatiques, de sensibilités très-différentes, dont les bobines étaient formées par dix-huit cents tours d'un même fil très-fin; mais j'ai fait varier leur sensibilité dans des limites étendues en employant tantôt le petit compas que M. Rumkoff joint à ses galvanomètres, tantôt un aimant, comme M. Melloni. Lorsque le galvanomètre le plus sensible avait été amené à son plus haut degré de sensibilité, l'aiguille mettait cent à cent vingt secondes à faire une oscillation complète.

J'ai indiqué plus haut les raisons qui me portaient à répéter mes expériences en variant les électrolytes et les métaux.

Comme électrolytes, j'ai employé :

L'eau pure;

Des solutions de sulfate de potasse;

» de sulfate de zinc;

» d'acide sulfurique;

» de chlorure de sodium;

qui, généralement, renfermaient 1 partie de sel ou d'acide pour 20 parties d'eau.

Comme métaux :

Le zinc;

Le fer;

Le cuivre;

L'argent.

Et je crois que l'ensemble de mes expériences suffit pour montrer que

pour les métaux assez facilement oxydables, le phénomène, quant au sens, est indépendant de la nature des lames et de la nature des liquides. C'est ce que tendent à confirmer des expériences que j'ai commencées sur l'amalgame de potassium, et qui ne sont pas encore complétement terminées.

Les premiers résultats que je vais citer sont relatifs aux courants produits par deux lames de même nature, lorsqu'on les plonge dans deux portions d'un même électrolyte, qui ne diffèrent l'une de l'autre qu'en ce que l'une d'elles est aérée et que l'autre a été en partie privée d'air par l'ébullition.

Dans le principe, je laissais pendant un jour ou deux l'eau distillée ou la solution saline exposée au contact de l'air; puis, en prenant une portion, je la portais à l'ébullition, et la laissais ensuite refroidir dans des flacons à l'émeri renversés sur de l'eau bouillie. C'est cette portion ainsi en partie privée d'air que j'opposais au reste du liquide.

Peut-être aurait-on pu penser que, dans le cas des solutions salines ou acides, le courant était dû à quelque différence dans le degré de saturation; il m'a donc paru plus convenable de faire d'abord bouillir tout le liquide, d'en enfermer une partie dans des flacons à l'émeri qu'on renversait sur une partie de l'excès, et d'abandonner le reste pendant quinze à dix-huit heures au contact de l'air.

Dans les tableaux où les résultats des expériences sont consignés, j'ai été obligé d'employer, pour indiquer les circonstances des expériences, quelques termes et signes abréviatifs que je vais expliquer.

J'ai plus haut désigné par A l'appareil où les deux tubes renfermaient les liquides au même degré d'oxygénation; par B l'appareil où les deux tubes renfermaient des liquides différemment oxygénés.

D'après cela, la formule A, eau aérée, par exemple, indiquera que les déviations inscrites au-dessous sont les déviations que l'on observait lorsque les deux lames étaient toutes les deux plongées dans l'eau aérée.

La formule B, air à droite, indiquera que les déviations étaient obtenues en plongeant les lames dans un appareil où les liquides des deux tubes étaient à des degrés différents d'oxygénation, où l'eau aérée était à droite et l'eau bouillie à gauche.

Par suite de la disposition de l'appareil, lorsque la déviation de l'aiguille du galvanomètre était à droite, la lame de droite formait le pôle positif de la pile, et lorsque la déviation était à gauche, le pôle positif de la pile était la lame de gauche. J'ai indiqué par le signe + les déviations à droite, et par le signe — les déviations à gauche. Il faut, dans la lecture des tableaux, parcourir chaque colonne de haut en bas avant de passer à la suivante.

Fils de zinc amalgamés.

Eau pure, OH.

B. Air à gauche.	*B.* Air à droite.	*B.* Air à gauche.
— 14	+ 23 1/2	— 22
— 14 1/4	+ 25	— 22
— 14 3/4	+ 26	— 22

A. Eau aérée.	*A.* Eau aérée.
0	+ 1 1/4
— 1/2	+ 1 1/2
— 1/2	+ 2 1/4

B. Air à gauche.	*B.* Air à droite.
— 17	+ 27 1/2
— 17 1/2	+ 27
— 17	+ 28 1/4

A. Eau aérée.	*A.* Eau aérée.
— 4 3/4	+ 4 1/2
— 3 3/4	+ 4 1/4
— 3	+ 4 1/4

B. Air à gauche.	*B.* Air à droite.
— 20	+ 28 1/2
— 20 1/2	+ 29 1/4
— 21	+ 30

A. Eau aérée.	*A.* Eau aérée.
— 7	+ 5 1/4
— 6	+ 5
— 5 3/4	+ 5

Sulfate de potasse, SO^4K.

B. Air à droite.	*B.* Air à gauche.
+ 71 1/2	— 35
+ 71 1/2	— 24
+ 70	— 20

A. Liq. bouilli.	*A.* Liq. bouilli.
+ 27	»
+ 22	»
+ 20	»

B. Air à droite.	*B.* Air à gauche.
+ 69	— 34
+ 68	— 24
+ 67 1/2	— 21

A. Liq. bouilli.	*A.* Liq. bouilli.
+ 27	+ 1
+ 23	+ 12
+ 21	+ 13

	B. Air à gauche
	— 37
	— 26
	— 24

Sulfate de zinc, SO^4Zn.

A. Liq. bouilli.	*B.* Air à gauche.	*B.* Air à droite.
0	— 38	+ 12
0	— 40	+ 15
— 1/4	— 42	+ 17 1/2
		+ 19 1/2
B. Air à droite.	*A.* Liq. bouilli.	+ 21
+ 20	— 1	+ 23
+ 21	— 1/4	
+ 23	— 0	

A. Liq. bouilli.	*B.* Air à gauche.
+ 1	— 41
+ 1/2	— 42 1/4
+ 1/4	— 44

Sel marin, Ch Na.

A. Liq. bouilli.	*B.* Air à gauche.
+ 12	— 26
+ 10	— 27
+ 8 3/4	— 28

B. Air à droite.	*A.* Liq. bouilli.
+ 29	— 1
+ 29 1/2	+ 2
+ 29 1/2	+ 4

A. Liq. bouilli.	*B.* Air à gauche.
+ 13	— 28
+ 11	— 29 1/2
+ 9 1/2	— 30 1/2

[Suite.] **Sulfate de zinc**, SO^4Zn.

B. Air à droite.
+ 27 3/4
+ 30
+ 33

A. Liq. bouilli.
+ 1 1/2
+ 1
+ 3/4

A. Liq. bouilli.
— 2
— 1
— 3/4

B. Air à gauche.
— 50
— 51
— 52

A. Liq. bouilli.
— 7
— 4
— 3

Sel marin, Ch Na.

B. Air à droite.
+ 31
+ 32
+ 32 1/2

A. Liq. bouilli.
+ 14
+ 11 1/2
+ 10 1/4

Acide sulfurique, SO^4H.

B. Air à droite.
+ 36
+ 40
+ 45

A. Liq. aéré.
— 6
— 7 1/2
— 9

B. Air à droite.
+ 63
+ 65 1/2
+ 67

A. Liq. aéré.
+ 1
0
— 1 1/2

B. Air à gauche.
— 70
— 72
— 73

A. Liq. aéré.
— 12
— 13
— 14

B. Air à droite.
+ 60
+ 62
+ 64 1/4

A. Liq. aéré.
— 1
— 2
— 3 1/2

B. Air à droite.
+ 64 1/4
+ 66
+ 68 1/2

B. Air à droite.
+ 50
+ 54
+ 57

A. Liq. aéré.
— 4 3/4
— 5 1/4
— 6

B. Air à droite.
+ 63 1/2
+ 65 1/2
+ 68

A. Liq. aéré.
+ 2
+ 1/4
— 1 1/4

A. Liq. aéré.
— 7
— 8 1/2
— 9 1/4

B. Air à droite.
+ 62
+ 64 3/4
+ 66

A. Liq. aéré.
0
— 1
— 2 1/2

B. Air à droite.
+ 58
+ 60 1/2
+ 62 1/2

A. Liq. aéré.
— 3 1/2
— 4
— 5

B. Air à droite.
+ 64
+ 66
+ 68 1/2

Lames ou fils de cuivre décapés avec du papier à l'émeri.

Eau, OH.

B. Air à droite.
+ 10
+ 9
+ 8 1/4

A. Air à gauche.
— 8 1/4
— 7 3/4
— 7 1/4

Sulfate de soude, SO^4N.

B. Air à droite.
+ 24 1/4
+ 23
+ 22

A. Air à gauche.
— 19 1/2
— 17
— 16

Sulfate de zinc, SO^4Zn.

B. Air à droite.
+ 15 1/2
+ 14 1/4
+ 13 1/4

[Suite.] *Fils de cuivre décapés avec du papier à l'émeri.*

Eau, OH.

A. Eau bouillie.	*A*. Eau bouillie.
+ 2	0
+ 1 3/4	0
+ 1	0
B. Air à droite.	*B*. Air à gauche.
+ 11	— 9
+ 10 1/4	— 8
+ 10	— 7 1/2
A. Eau bouillie.	*A*. Eau bouillie.
+ 2 1/2	— 1/2
+ 2	— 1/4
+ 1 1/4	— 1/4

Sulfate de soude, SO^4N.

A. Liq. bouilli.	*A*. Liq. bouilli.
+ 1	— 1/2
+ 1/2	— 1/4
+ 1/4	0
B. Air à droite.	*B*. Air à gauche.
+ 21	— 18
+ 20	— 16
+ 19	— 15
A. Liq. bouilli.	*A*. Liq. bouilli.
+ 1	— 1/2
+ 1/4	0
0	0
	Liq. aéré.
	— 1/2
	— 1/4
	0
	A. Liq. bouilli.
	— 1/4
	0
	0

Sulfate de zinc, SO^4Zn.

A. Liq. bouilli.
+ 2
+ 1 1/4
+ 1
B. Air à droite.
+ 15
+ 14
+ 13
A. Liq. bouilli.
+ 2
+ 1
+ 1/2
B. Air à gauche.
— 14 1/4
— 13 1/4
— 12
A. Liq. bouilli.
— 1/2
— 1/4
— 1/4

Acide sulfurique, SO^4H.
(Exemple des expériences les plus irrégulières.)

A. Liq. aéré.	*B*. Air à gauche.	*B*. Air à droite.
— 33	— 45	+ 31
— 37	— 43	+ 26 1/2
— 40	— 42	+ 23
B. Air à droite.	*A*. Liq. aéré.	*A*. Liq. aéré.
— 3	— 33 1/4	— 20
— 4 1/2	— 35	— 26
— 5 1/2	— 35 3/4	— 29
A. Liq. aéré.	*B*. Air à gauche.	
— 27	— 44	
— 31	— 43	
— 35	— 42	
B. Air à droite.	*A*. Liq. aéré.	
+ 12	— 32 3/4	
+ 8	— 34 1/2	
+ 7 1/2	— 35	

Chlorure de sodium, Ch N.

B. Air à gauche.	*B*. Air à droite.
— 58	+ 51
— 55	+ 52 1/2
— 52	+ 54
A. Liq. bouilli.	*A*. Liq. bouilli.
— 1	+ 10 1/2
0	+ 10
+ 3	+ 10
B. Air à gauche.	*B*. Air à droite.
— 47	+ 48
— 47	+ 48 1/2
— 46 1/2	+ 48 1/2
A. Liq. bouilli.	
0	
+ 2	
+ 4	

[Suite.] **Acide sulfurique**, SO^4H.

(Exemple des expér. les plus irrégulières.)

A.	Liq. aéré.	*B.*	Air à gauche.
	— 23		— 44 ½
	— 28		— 43
	— 31		— 42
B.	Air à droite.	*A.*	Liq. aéré.
	+ 20		— 33
	+ 15		— 35
	+ 14		— 35 ½
A.	Liq. aéré.		
	— 25		
	— 31		
	— 33		

Lames d'argent de 5 à 6 centimètres carrés (fig. 5).

Ac. sulfurique, SO^4H.		**Sel marin**, Ch N.	
B. Air à gauche.	*B.* Oxyg. à droite.	*B.* Air à droite.	*B.* Air à gauche.
— 19	+ 21	+ 12	— 11 ½
— 18	+ 19 ½	+ 9	— 9
— 17	+ 17 ½	+ 8 ½	— 8
		+ 8	— 7 ½
A. Liq. aéré.		*A.* Liq. aéré.	
Vers zéro.		— 2	
0		— 3	
0		— 2	
		— 2	
B. Air à gauche.		*B.* Air à droite.	
— 17 ½		+ 11	
— 15 ½		+ 8	
— 14		+ 8	
		+ 7 ½	
A. Liq. aéré.		*A.* Liq. aéré.	
Vers zéro.		— 3 ½	
0		— 2	
0		— 1 ½	
		— 1 ½	

Il est un moyen très-simple d'oxygéner très-fortement de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, c'est d'en faire décomposer une partie par le passage d'un courant voltaïque, et de recueillir la portion du liquide qui entoure le pôle positif; ce que l'on fait très-facilement au moyen d'un verre et d'un tube fermé par une membrane (*fig.* 6).

Alors, en versant dans l'un des tubes de l'appareil l'eau ainsi oxygénée par la pile, et dans l'autre tube de l'eau acidulée ordinaire, on peut observer des courants comme lorsqu'on opposait de l'eau aérée et de l'eau bouillie.

Fils de zinc amalgamés.

B. Oxyg. à droite.	*B.* Oxyg. à gauche.	*A.* Oxyg. à droite.	*A.* Oxyg. à gauche.
+ 61	— 81	Vers 10 ou 15	— 80
+ 65	— 81 1/2	»	— 80 1/2
+ 66	— 81 3/4	»	— 81

A. Liq. aéré.	*A* Liq. aéré.	*B.* Liq. aéré.
— 62	— 75	— 61
— 65 1/2	— 74	— 63
— 68	— 73	— 65

B. Oxyg. à droite.	*A.* Oxyg. à droite.
+ 56	+ 47
+ 59	+ 48 1/2
+ 61	+ 50

A. Liq. aéré.	*B.* Liq. aéré.
— 58	— 57
— 62	— 60
— 65	— 63

A. Oxyg. à droite.

+ 59
+ 62
+ 63

B. Liq. aéré.

— 53
— 58
— 59

Fils de cuivre décapés avec du papier à l'émeri.			*Lames d'argent.*	
B. Oxyg. à droite.	*B.* Oxyg. à gauche.	*B.* Oxyg. à droite.	*B.* Oxyg. à droite.	*B.* Oxyg. à gauche.
+ 55	— 64	+ 60 1/2	+ 31	— 23
+ 55 1/2	— 65 1/2	+ 62	+ 30	— 25
+ 56 1/2	— 66 1/2	+ 63 1/2	+ 29	— 27

[Suite.] *Fils de cuivre décapés avec du papier à l'émeri.*

A. Liq. aéré.	*A.* Liq. aéré.
— 1	— 10
— 2 1/2	— 8 1/2
— 4	— 7
B. Oxyg. à droite.	*B.* Oxyg. à gauche.
+ 59 1/4	— 64 1/2
+ 61	— 65 3/4
+ 63	— 67
A. Liq. aéré.	*A.* Liq. aéré.
0	— 11
— 3/4	— 9 3/4
— 2	— 7 3/4

B. Oxyg. à droite.

+ 60
+ 62
+ 64

A. Liq. aéré.

0
— 1 1/2
— 4

Lames d'argent.

A. Liq. aéré.	*A.* Liq aéré.
+ 6	— 3
+ 4 1/2	— 1
+ 3 3/4	+ 1/2
B. Oxyg. à droite.	*B.* Oxyg. à gauche.
+ 30 1/2	— 26
+ 29 1/2	— 27
+ 28 3/4	— 28
A. Liq. aéré.	*A.* Liq. aéré.
+ 6 1/2	— 5
+ 5	— 2
+ 4 1/4	— 1

J'ai fait quelques expériences en employant des fils de fer et des fils de zinc non amalgamés avec de l'eau acidulée; mais il se dégage alors sur chaque fil de grandes quantités d'hydrogène, et il se produit à chaque instant des irrégularités considérables dans le mouvement de l'aiguille.

Lorsqu'on commence par plonger les fils dans l'appareil A, où les deux tubes renferment de l'eau acidulée ordinaire, et qu'on les plonge ensuite dans l'appareil B, où l'un des deux tubes renferme de l'eau oxygénée par un courant de pile, on observe assez généralement, lors de la première immersion, une déviation initiale de l'aiguille aimantée du côté de l'eau oxygénée annonçant son action; mais, dans les opérations subséquentes, on observe à peu près les mêmes déviations dans l'un ou l'autre des deux appareils : c'est du moins l'impression générale qui m'est restée de sept ou huit séries d'expériences fort irrégulières.

En résumant les expériences précédentes, on peut conclure que, quand deux portions d'un même liquide sont inégalement oxygénées, et qu'on y

plonge deux lames d'un même métal, la lame plongée dans la partie la plus oxygénée du liquide est négative par rapport à l'autre.

Considérons, par exemple, les résultats obtenus avec des fils de zinc amalgamé dans une solution de sulfate de zinc. Lorsque les deux fils étaient plongés dans l'eau bouillie, appareil A, les déviations étaient à peu près nulles; mais lorsqu'on les introduisait dans l'appareil B, si l'eau aérée était à droite, la déviation (+ 25 degrés en moyenne) à droite annonçait que la lame de droite était devenue négative; si l'eau aérée était à gauche, la déviation (— 45 degrés environ) à gauche annonçait que la lame gauche était devenue negative.

Considérons encore le tableau des résultats obtenus avec des fils de zinc amalgamé et l'eau distillée.

Dans l'appareil A, où les deux tubes renfermaient de l'eau aérée, la déviation était à peu près nulle. Lorsqu'on introduisait les fils dans l'appareil B, où l'un des tubes renfermait de l'eau bouillie, si l'eau bouillie était à droite, la déviation (— 17 degrés environ) à gauche indiquait que la lame de droite était devenue positive ou moins négative, en passant de l'eau aérée dans l'eau bouillie; si l'eau bouillie était à gauche, la déviation (+26 degrés environ) à droite indiquait qu'en passant de l'eau aérée dans l'eau bouillie la lame de droite était devenue positive ou moins négative.

Les autres tableaux généralisent les résultats, et les étendent à d'autres métaux et à d'autres électrolytes.

Tous les courants que nous venons d'étudier s'expliquent facilement dans les idées de Faraday et de Grove, peut-être quelque peu modifiées. Si, par exemple, nous opposons dans de l'eau, d'un côté une plaque de cuivre nue, de l'autre une plaque de cuivre recouverte d'oxygène, toutes deux réunies par un fil conducteur, sous l'influence réunie de la première lame de cuivre et de l'oxygène qui recouvre la seconde, certaines particules de l'électrolyte se polarisent (*fig.* 8), c'est-à-dire se dirigent et présentent à leurs extrémités des électricités contraires; puis les différentes molécules polarisées réagissent entre elles et sur les autres molécules du circuit, et il se produit un état général de polarisation qui va toujours en augmentant. C'est identiquement ce qui se passerait dans un circuit complet qui serait formé par deux petits aimants a et a' et deux morceaux de fer doux b et b' (*fig.* 7). Enfin, lorsque la polarisation est arrivée à un certain degré, il y a passage de l'électricité de chaque molécule à la molécule suivante dans tout le circuit, et en même temps le cuivre se combine avec l'oxygène de la première molécule d'eau, l'hydrogène de la première molécule d'eau avec l'oxygène

de la seconde, etc., et l'hydrogène de la dernière molécule d'eau avec une molécule d'oxygène libre. Faraday a surtout insisté sur ce principe, que la polarisation était antérieure au courant et à toute décomposition chimique : c'est le résultat de l'affinité chimique, puis de la réaction mutuelle des particules polarisées. Il y a production d'électricité de tension avant toute décomposition ou combinaison chimique.

Certaines personnes pourraient penser que l'action de l'oxygène, dans les cas que je viens d'étudier, n'est qu'un effet secondaire. L'oxygène agissant sur le cuivre, formerait directement de l'oxyde de cuivre, et le courant serait produit entre des molécules de cuivre et des molécules d'oxyde de cuivre placées aux extrémités d'un même électrolyte, avec réduction de l'oxyde de cuivre. Or cela me paraît peu probable; car, si la présence dans l'eau d'une molécule de cuivre et d'une molécule d'oxyde de cuivre reliées par un circuit métallique avait la propriété de produire un courant avec réduction de l'oxyde de cuivre, la molécule de cuivre serait remplacée par une molécule d'oxyde, la molécule d'oxyde par une molécule de cuivre, et il est évident qu'il devrait se produire une série de courants alternatifs.

Dans mon opinion, l'oxygène agit directement dans la pile par son affinité pour l'un des éléments de l'électrolyte, et non d'une manière secondaire après une combinaison directe avec la lame métallique.

Je sais bien qu'en général une lame oxydée paraît négative par rapport à une lame bien décapée, mais je crois qu'alors la lame oxydée agit relativement à la lame décapée de la même manière qu'une lame de platine par rapport à une lame de cuivre, c'est-à-dire principalement, comme nous le verrons plus loin, par l'oxygène libre qui y est adhérent.

Ce n'est que dans le cas où l'oxyde formé est un oxyde supérieur à celui qui tend électrochimiquement à se former, que cet oxyde peut être par lui-même, et indépendamment de l'oxygène libre, négatif dans l'eau pure relativement au métal.

On se formerait une idée fausse des phénomènes qui nous occupent si, tout en considérant le rôle de l'oxygène de la lame aérée, relativement à l'autre lame, nous n'examinions pas le rôle de cet oxygène relativement à la lame avec laquelle il est en contact.

Il faut bien comprendre que l'oxygène ne forme pas une couche continue; par conséquent, tout point de la surface de la première lame de cuivre recouvert d'une molécule d'oxygène tend à former un courant non-seulement avec la seconde lame, mais encore avec tous les points de la surface de la première lame où le cuivre est à nu. Il doit donc y avoir à la

fois des courants qui traversent le liquide, ce sont ceux que nous avons reconnus au galvanomètre, puis des courants qui traversent les couches liquides qui sont en contact avec la lame aérée. Ces deux sortes de courants ont même force électromotrice; mais ces derniers ont incontestablement l'avantage d'une résistance bien plus faible pour le circuit qu'ils doivent parcourir, ils doivent donc pouvoir l'emporter en intensité sur les premiers. L'oxydation de la lame non aérée n'est donc pas la seule qui se produise, qui absorbe l'oxygène de la lame aérée, elle est accompagnée d'une oxydation plus puissante de la lame aérée par l'oxygène adhérent.

Quand l'eau renferme en solution du sulfate de potasse, du sulfate de zinc, de l'acide sulfurique ou du chlorure de sodium, l'explication des courants est toujours la même. Par suite du courant il se forme du sulfate de cuivre et de l'oxyde de cuivre sur la lame non aérée; de la potasse, de l'oxyde de zinc ou de l'eau sur la lame aérée; ou encore du chlorure de cuivre d'un côté, et de la soude de l'autre (*fig.* 8).

En même temps, la lame aérée est le siége de courants superficiels qui donnent naissance à de l'oxyde de cuivre, du sulfate ou du chlorure de cuivre, de la potasse, de la soude, de l'oxyde de zinc ou de l'eau, corps qui, une fois formés, réagissent, il est vrai, les uns sur les autres, et tendent à mettre de l'oxyde de cuivre en liberté, mais dont on peut souvent encore reconnaître la formation.

Ces mêmes explications s'appliquent évidemment à tous les courants que nous avons observés.

§ II. — *De l'influence de l'oxygène dans les piles formées par deux métaux différents.*

Je me propose maintenant d'examiner l'influence de l'oxygène dans les piles formées de deux métaux différents.

Je démontrerai d'abord que, dans une pile simple, l'intensité du courant augmente lorsque l'électrolyte renferme des quantités croissantes d'oxygène dissous.

Les expériences ont été faites sur des liquides aérés et des liquides bouillis. Les appareils étaient les mêmes que dans les expériences du paragraphe précédent, ainsi que le mode d'expérimentation. Dans l'un des appareils on plaçait le liquide aéré, dans l'autre le liquide bouilli.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

Cuivre et Argent.

Eau pure, OH.	Sulfate de soude, SO^4N.	Sulfate de zinc, SO^4Zn	Ac. sulfurique étendu, SO^4H.	Sel marin, ChN.
Liq. aéré.	Liq. bouilli.	Liq. bouilli.	Liq. aéré.	Liq. bouilli.
6 1/2	12	29	71	32 1/2
5 3/4	10	27	70 1/2	30
5 1/4	9 3/4	26	69 1/2	28 1/2
5	9 1/2	25		28
Liq. bouilli.	Liq. aéré.	Liq. aéré.	Liq. bouilli.	Liq. aéré.
2 1/4	27	46	64	45 1/2
2	25	45	63	45
1 3/4	24	44 1/4	62 1/4	44 1/2
1 3/4	23	43 1/4		44
Liq. aéré.	Liq. bouilli.	Liq. bouilli.	Liq. aéré.	Liq. bouilli.
6 3/4	12	29 1/2	70 3/4	32 3/4
5 3/4	10	27 1/2	70 1/4	30 1/4
5 1/4	10	26 1/4	69	29
5	10	25 1/4		28 1/4
Liq. bouilli.	Liq. aéré.	Liq. aéré.	Liq. bouilli.	Liq. aéré.
2 1/2	28	46 1/4	64	45
2 1/4	25	45 1/4	63	44 1/2
1 3/4	23 3/4	44 1/2	62	44
1 1/2	23	43 1/2		44 1/4

Cuivre et Platine.

Eeau pure, OH.	Sulfate de zinc, SO^4Zn.	Ac. sulfur., SO^4H.
Liq. aéré.	Liq. aéré.	Liq. aéré.
26 1/2	74	76
26	72	75 1/2
25 1/2	71	75
	70	
Liq. bouilli.	Liq. bouilli.	Liq. bouilli.
17 1/2	44	67
17	42	65 1/2
16 1/4	41	65
	40 1/4	
Liq. aéré.	Liq. aéré.	Liq. aéré.
27 1/2	75	76 1/4
26 1/2	73	75 3/4
25	71 1/2	75
	70 1/4	
Liq. bouilli.	Liq. bouilli.	Liq. bouilli.
17 3/4	45	68
17	48	65 3/4
16	41 1/2	64 3/4
	41	

Argent et Platine.

Sulfate de soude, SO^4NaO.	Ac. sulfurique, SO^4H.
Liq. aéré.	Liq. aéré.
59	49
58	47 1/2
57 1/4	45 3/4
Liq. bouilli.	Liq. bouilli.
27	21
26	20
25 1/2	19
Liq. aéré.	Liq. aéré.
58	47
57 1/4	46
56 1/2	45
Liq. bouilli.	Liq. bouilli.
26 3/4	21 1/4
25 3/4	20
25 1/2	19

Zinc et Argent.

Eau pure, OH.	Sulfate de pot., SO^4K.	Sulf. de zinc. SO^4Zn.	Acide sulfurique SO^4H. (Galv. à une seule aiguille.)	Sel marin Ch Na.
Liq. aéré.	Liq. aéré.	Liq. aéré.	Liq. bouilli (liq. neuf).	Liq. bouilli.
38	45	56	74	43
37 1/2	43	51	72 3/4	39
37 1/4	42	47 3/4	72	36 1/2
Liq. bouilli.	Liq. bouilli.	Liq. bouilli.	Liq. aéré (liq. neuf).	Liq. aéré.
30	38	45	74	50
29 3/4	37	43 1/2	72 1/2	46
30	36 1/4	41	71 1/2	44
Liq. aéré.	Liq. aéré.	Liq. aéré.	Liq. bouilli (liq. neuf).	Liq. bouilli.
38 1/4	44 1/2	54 3/4	73	42 1/2
38	42 3/4	50	72	39
37 3/4	42 3/4	47	70 3/4	36
Liq. bouilli.	Liq. bouilli.	Liq. bouilli.	Liq. aéré (liq. neuf).	Liq. aéré.
30 1/2	38 1/4	44 3/4	72 3/4	49 1/4
30 1/2	37	43 1/2	71 3/4	45
30 3/4	36 1/2	42	70 1/2	43 3/4

Zinc et Cuivre.

Eau pure, OH.	Acide sulfurique SO^4H. (Galv. à une seule aiguille)
Liq. aéré.	Liq. aéré (liq. neuf).
43	49 1/2
41 3/4	49
41	48 3/4
Liq. bouilli.	Liq. bouilli (liq. neuf).
36	48 3/4
35 1/2	48 3/4
35 1/2	48 3/4
Liq. aéré.	Liq. aéré (liq. neuf).
44	48 3/4
42 1/4	48 1/2
42	48 1/2
Liq. bouilli.	Liq. bouilli (liq. neuf).
36 1/2	48 1/4
36 1/4	47 3/4
36	47 3/4

Zinc et Platine.

Eau pure, OH.	Sulfate de potasse SO^4K.	Acide sulfurique SO^4H. (Galv. à une seule aiguille.)
Liq. aéré.	Liq. aéré.	Liq. aéré (liq. neuf).
70	55	70
69 1/2	53	69 3/4
69 1/2	52	68 1/2
Liq. bouilli.	Liq. bouilli.	Liq. bouilli (liq. neuf).
60	42	69
59 1/2	41	68 1/2
59 1/2	40	67 3/4
Liq. aéré.	Liq. aéré.	Liq. aéré (liq. neuf).
71	56	68 1/4
71 1/4	54 1/4	67 1/2
71 1/2	52 1/2	67
Liq. bouilli.	Liq. bouilli.	Liq. bouilli (liq. neuf).
60 3/4	42 1/2	67 3/4
61	41 1/2	66 3/4
61 1/2	40 3/4	66 1/2

On voit, par l'ensemble des tableaux que je viens de présenter, que les piles simples produisent, en général, un courant plus énergique dans l'eau et les solutions aérées que dans l'eau ou les solutions privées d'air par l'ébullition. Dans les cas que j'ai étudiés, il n'y a que les piles où entrent le zinc et l'acide sulfurique étendu où l'augmentation d'intensité ne se montre pas sensiblement, et il est important de remarquer que ces piles sont les seules qui soient accompagnées d'un dégagement visible d'hydrogène.

Mais si les expériences précédentes sont généralement suffisantes pour montrer l'influence de l'air, elles sont loin de donner une idée de l'importance du rôle de l'oxygène. D'après le mode d'opération, on conçoit que l'eau bouillie sur laquelle on opère doit renfermer des quantités notables d'air, que les lames ou les fils apportent de l'air lorsqu'on les fait passer de l'un des appareils dans l'autre, que, par suite, les déviations que l'on observe lorsque les lames sont dans l'eau bouillie, sont loin de correspondre à un milieu privé d'oxygène. J'ai donc cherché, par une autre méthode, à quel degré l'on pouvait, en écartant autant que possible l'oxygène libre, affaiblir le courant.

J'ai employé, dans cette recherche, l'appareil indiqué par M. Adie (*fig.* 9). C'est un tube effilé à ses deux extrémités, et portant une troisième effilure à son milieu. On soude les deux fils métalliques qui doivent composer la pile dans les parties effilées extrêmes, on remplit l'appareil comme un thermomètre, et, après avoir fait bouillir le liquide, on ferme l'appareil à la lampe. Il m'a paru assez commode de courber le tube vers la pointe intermédiaire; l'appareil prend alors la forme qui se trouve indiquée dans la *fig.* 10.

Lorsqu'on opère la soudure des fils métalliques dans le verre, les fils de fer, de cuivre se couvrent d'une couche d'oxyde. Comme la présence de cet oxyde au pôle positif de la pile pourrait servir à l'entretien du courant, j'ai cru devoir opérer la soudure dans un courant d'hydrogène.

On introduit dans l'une des effilures du tube le fil que l'on veut souder, et par l'autre extrémité, au moyen d'un long tube de caoutchouc, on fait arriver un courant d'hydrogène. L'excès d'hydrogène sort par la pointe effilée du milieu. La longueur du tube en caoutchouc permet de tourner facilement le tube de verre.

Je pense qu'en continuant pendant quelque temps le passage de l'hydrogène, il serait peut-être possible d'éviter toute oxydation. Dans les expériences un peu grossières que j'ai faites, je suis loin d'avoir atteint ce but; cependant la partie du fil qui était dans l'intérieur du tube était toujours,

après la soudure, beaucoup moins oxydée que si l'on n'avait pas fait passer d'hydrogène.

Quand les soudures sont faites, on introduit le liquide, en ayant soin de ne se servir que de liquide longtemps maintenu à l'ébullition, et aussi chaud que possible. On opère comme pour remplir un thermomètre à alcool ; l'ébullition du liquide dans le tube chasse les bulles d'air adhérentes au verre, et le liquide qui s'introduit à la fin de l'opération, et qu'on ne peut guère faire bouillir, est, comme nous l'avons dit, privé d'air à l'avance par l'ébullition.

Quand l'appareil a été rempli, on le laisse pendant quelque temps se refroidir, en maintenant la pointe dans l'eau bouillie (*fig.* 11). On chasse les dernières petites bulles d'air en chauffant le liquide et l'amenant jusqu'à l'extrémité de la pointe, puis on laisse un peu refroidir le tube, et l'on ferme la pointe à la lampe.

J'ai fait un certain nombre d'expériences avec cet appareil.

J'ai construit des éléments :

Fer, sel marin, cuivre (3 éléments) ;
» sulfate de zinc, » *id.*
» sulfate de potasse, » *id.*
» eau pure, » *id.*

(Tubes, 6 à 7 millimètres de large; longueur, 2 décimètres; distance des deux extrémités des fils soudés dans le verre, 1 centimètre.) Les pôles de chaque élément étaient réunis par un fil métallique. Au bout de douze jours, ces éléments, liés au galvanomètre, produisaient tous des déviations beaucoup plus faibles que des fils de fer et de cuivre plongés dans les liquides aérés.

J'ai également construit des éléments :

Cuivre, acide sulfurique, platine;
Cuivre, eau pure, platine.

Avec l'eau, le sulfate de potasse, la pile cuivre et platine ne m'a pas sensiblement donné de courant.

Mais ces résultats, considérés seuls, seraient évidemment sans importance,

car la faiblesse du courant pourrait toujours être attribuée à la résistance totale du circuit; ils ne peuvent en acquérir qu'autant qu'on leur oppose comparativement les déviations que les mêmes éléments produiraient dans les liquides aérés.

M. Adie cassait la pointe des tubes, laissait l'appareil exposé à l'air pendant cinq à six heures, et au bout de ce temps il cherchait à constater, par des décompositions électrochimiques, l'état du courant. Ce procédé ne réussit guère quand on emploie un galvanomètre. Quand, après avoir observé la déviation produite par un élément, et cassé la pointe effilée, on vient, après sept à huit heures, unir de nouveau l'élément au galvanomètre, on observe, il est vrai, une déviation plus grande, mais l'augmentation dans l'écart de l'aiguille n'est pas considérable. Cela m'a paru tenir à ce que l'air ne peut s'introduire que lentement par la pointe effilée, et j'ai dû chercher les moyens de remplacer rapidement les liquides privés d'air par les liquides fortement aérés.

C'est ce qu'il est facile de faire en donnant au tube de verre une forme un peu différente. Il suffit de remplacer la pointe effilée unique qui se trouve en son milieu par deux pointes placées (*fig.* 12) à ses extrémités. Lorsqu'on a observé la déviation correspondante à l'eau bouillie, on casse les pointes, on plonge l'une d'elles dans le liquide qui a servi à remplir le tube, mais qu'on a laissé plusieurs jours au contact de l'air (*fig.* 13), et, en inclinant le tube, on chasse le liquide privé d'air que l'on remplace par du liquide aéré; le tube avec ses deux pointes faisant fonction de siphon.

Cette disposition est beaucoup plus avantageuse, comme me l'ont montré les expériences que j'ai faites, six jours après la construction des éléments.

Quatre éléments, fer, cuivre et eau, qui donnaient des déviations comprises entre 3 et 10 degrés, donnaient des déviations de 40 à 50 degrés lorsqu'on avait fait passer de l'eau aérée dans le tube.

Deux éléments, fer, cuivre, sulfate de potasse, et deux éléments, fer, cuivre, sel marin, qui déviaient primitivement l'aiguille de 10 à 25 degrés, fournissaient des déviations comprises entre 80 et 90 degrés, lorsque le liquide aéré remplaçait le liquide bouilli.

Deux éléments, cuivre, platine et eau, ne donnaient sensiblement de déviation ni dans l'eau bouillie, ni dans l'eau aérée, et indiquaient ainsi que l'expérience devait être refaite sur un appareil plus grand.

Deux éléments, cuivre, platine, sulfate de potasse, qui donnaient à peine

1 à 2 degrés de déviation faisaient dévier l'aiguille de 19 à 20 degrés quand on introduisait la solution aérée.

Les modes d'expérimentation que je viens d'indiquer ont donné lieu à une objection. M. Beetz a dit que l'affaiblissement du courant dans les tubes complétement fermés pouvait tenir à une pression considérable produite par le développement de l'hydrogène à l'intérieur. Cette objection ne peut être admise; car, quand, après avoir uni un élément avec le galvanomètre et noté la déviation, on vient à casser la pointe, on n'observe pas immédiatement de mouvement dans l'aiguille, quoique la pression à l'intérieur ait été ramenée à la pression atmosphérique.

Les expériences que je viens de citer ne doivent être regardées que comme les préliminaires de séries plus étendues et faites avec plus de soin, que j'ai déjà commencées; mais elles sont cependant suffisantes pour montrer que l'oxygène libre joue certainement un très-grand rôle dans la formation des courants.

On a pu croire que la présence de l'oxygène libre était toujours nécessaire; mais c'est évidemment une erreur.

Les piles où entrent le fer et le zinc avec l'acide sulfurique étendu, dégagent de l'hydrogène, et les expériences faites sur la pile fer et cuivre, en présence de l'eau, du sulfate de potasse, du sel marin, me portent à croire que, avec ces électrolytes, la présence de l'air n'est pas non plus nécessaire à la production du courant. Quand on réfléchit à la rapidité avec laquelle le fer absorbe l'oxygène de l'eau aérée, surtout quand elle renferme quelque sel en solution, on est conduit à penser que l'oxygène libre qu'on a pu laisser dans l'intérieur du tube a du être absorbé en plus de temps, et que la pile, sans oxygène libre, continue à donner lieu à un courant, en dégageant de l'hydrogène.

Il est très-probable que les piles où entre le zinc fourniraient le même résultat. Le dégagement de l'hydrogène dans la pile zinc, eau pure, cuivre, est évident, d'après les explosions que M. Adie a observées en laissant des éléments zinc et cuivre dans l'eau pure pendant un temps assez long.

Quant à savoir si la présence de l'air est, oui ou non, nécessaire à la production du courant dans les piles où le métal le plus oxydable est le cuivre, et où l'électrolyte est l'eau ou le sulfate de potasse, c'est ce que je ne saurais décider; car l'absorption de l'oxygène par le cuivre n'est pas rapide, surtout

dans l'eau pure, et il serait à la rigueur possible que tout l'oxygène contenu dans l'intérieur du tube n'eût pas été absorbé au moment où les premières observations ont été faites : ce qui expliquerait les traces de déviation que j'ai observées.

§ III. — *De l'influence qu'exerce sur le courant la présence de l'oxygène sur chacune des lames d'un élément de pile.*

Maintenant que nous avons parfaitement constaté que l'oxygène joue un rôle dans la pile, nous avons à rechercher quel est le rôle qu'il joue lors de sa présence sur l'une ou l'autre lame.

Cette question est expérimentalement simple à résoudre ; il suffit de mettre dans l'un de nos petits appareils A de l'électrolyte au même degré d'oxygénation, et dans l'autre B le même électrolyte à deux degrés différents d'oxygénation, puis d'observer les courants qui se produisent quand on passe d'un appareil à l'autre, et qu'on place la partie oxygénée de l'appareil B tantôt du côté du métal le moins oxydable, tantôt du côté du métal le plus oxydable.

Les tableaux suivants indiquent les résultats obtenus.

CUIVRE ET ARGENT { Cuivre à gauche. / Argent à droite.

Eau, OH.

B. Air à gauche.	*B*. Air à droite.	*B*. Air à droite.
+ 1/4	+ 8 1/4	+ 7 1/4
0	+ 7 3/4	+ 7 1/4
0	+ 7 3/4	+ 7
0	+ 7 1/2	+ 7

A. Eau aérée.	*A*. Eau aérée.	*A*. Eau bouillie.
+ 9	+ 6 1/2	+ 3
+ 8	+ 5 3/4	+ 2 1/2
+ 7	+ 5 1/2	+ 2 1/2
+ 7	+ 5	+ 2 1/4

B. Air à gauche.	*B*. Air à droite.	*B*. Air à droite.
+ 1/2 à + 1/4	+ 7	+ 7 1/2
0	+ 7	+ 7
0	+ 7	+ 7
0	+ 7	+ 7

A. Eau aérée.	*A*. Eau aérée.	*A*. Eau bouillie.
+ 8	+ 6	+ 2 3/4
+ 7	+ 5 1/2	+ 2 1/2
+ 6 1/4	+ 5 1/4	+ 2 1/4
+ 6	+ 5 1/4	+ 1 1/4

Sulfate de soude, SO^4N.

A. Liq. aéré.	*B*. Air à droite.
+ 30	+ 33 1/2
+ 29	+ 33
+ 29	+ 33

B. Air à gauche.	*A*. Liq. aéré.
Au-dessous de — 15	+ 29 1/2
»	+ 28 3/4
»	+ 28 3/4

A. Liq. aéré.	*B*. Air à droite.
+ 29	+ 33 1/2
+ 28	+ 33
+ 28	+ 33

B. Air à gauche.	*A*. Liq. aéré.
Au-dessous de — 15	+ 29
»	+ 28 3/4
»	+ 28 1/2

A. Liq. aéré.	*B*. Air à droite.
+ 28	+ 33
+ 27 1/2	+ 33
+ 27 1/2	+ 33

B. Air à gauche.	*A*. Liq. aéré.
Au-dessous de — 15	+ 29
»	+ 28 1/2
»	+ 28 1/2

A. Liq. aéré.

+ 28
+ 27 1/2
+ 27 1/2

CUIVRE ET ARGENT { Cuivre à gauche. / Argent à droite.

Sulfate de zinc, SO^4Zn.

1re *expérience*.		2e *expérience*.	3e *expérience*.	
B. Air à droite.	*B*. Air à gauche.	Liq. bouilli.	*A*. Liq. bouilli.	*B*. Air à gauche.
+ 54 1/2	+ 23	+ 27	+ 28	+ 21 1/2
+ 53 3/4	+ 21	+ 26	+ 26 1/4	+ 19
+ 53	+ 20	+ 25	+ 25	+ 18 1/2
A. Liq. aéré.	*A*. Liq. aéré.	Liq. aéré.	*B*. Air à droite.	*A*. Liq. bouilli.
+ 49	+ 47 1/4	+ 45	+ 52	+ 28
+ 48 1/4	+ 46 1/2	+ 44 1/4	+ 50 3/4	+ 26 1/2
+ 48	+ 46	+ 43 1/4	+ 50	+ 25 1/2
B. Air à droite.	*B*. Air à gauche.	Liq. bouilli.	*A*. Liq. bouilli.	*B*. Air à gauche.
+ 52	+ 22	+ 27 1/2	+ 29	+ 28
+ 51	+ 20	+ 26 1/4	+ 27	+ 22 1/2
+ 50 1/2	+ 19	+ 25 1/4	+ 26	+ 22
A. Liq. aéré.	*A*. Liq aéré.	Liq. aéré.	*B*. Air à droite.	*A*. Liq. bouilli.
+ 48 1/2	+ 46	+ 45 1/4	+ 51	+ 28
+ 47 3/4	+ 45	+ 44 1/2	+ 50	+ 27 1/4
+ 47	+ 44 1/2	+ 43 1/2	+ 49 1/4	+ 26 1/4
B. Air à droite.	*B*. Air à gauche.		*A*. Liq. bouilli.	
+ 51	+ 21 1/2		+ 30 1/2	
+ 50 1/4	+ 19 3/4		+ 28 1/2	
+ 49 3/4	+ 19		+ 28	
A. Liq. aéré.	*A*. Liq. aéré.			
+ 48 1/4	+ 45			
+ 47 3/4	+ 44 3/4			
+ 47	+ 44 1/4			

CUIVRE ET ARGENT { Cuivre à gauche. / Argent à droite.

Acide sulfurique étendu, SO^4H.

B. Air à gauche.	*B*. Air à droite.	*B*. Air à gauche.
62	+ 77	+ 69
60	+ 76 3/4	+ 68
59	+ 76 1/2	+ 67
A. Liq. aéré.	*A*. Liq. aéré.	
+ 69	+ 75	
+ 68 1/2	+ 74	
+ 68 1/4	+ 73 3/4	

Sel marin, Ch N.

A. Liq. bouilli.	*B*. Air à droite.
+ 30 3/4	+ 46 1/2
+ 30	+ 45 1/2
+ 29 1/2	+ 44 1/2
B. Air à gauche.	*A*. Liq. bouilli.
+ 28	+ 30
+ 27	+ 29
+ 26	+ 28 1/2

[Suite.] CUIVRE ET ARGENT { Cuivre à gauche. / Argent à droite.

Ac. sulfurique étendu, SO^4H.

B. Air à gauche.	*B*. Air à droite.
+ 62 1/4	+ 78 1/4
+ 60 1/4	+ 77 3/4
+ 59 1/4	+ 77 1/2
A. Liq. aéré.	*A*. Liq. aéré.
+ 70 1/4	+ 76
+ 69 1/2	+ 75 1/4
+ 69	+ 74 1/2
B. Air à gauche.	*B*. Air à droite.
+ 62 3/4	+ 78 3/4
+ 61 3/4	+ 78 1/4
+ 61	+ 78 1/4
A. Liq. aéré.	*A*. Liq. aéré.
+ 71 1/4	+ 76 1/2
+ 71	+ 76
+ 70 1/4	+ 76

Sel marin, ChN.

A. Liq. bouilli.	*B*. Air à droite.
+ 31	+ 47 1/2
+ 30	+ 46 3/4
+ 29 1/2	+ 46
	A. Liq. bouilli.
	+ 30
	+ 28 1/2
	+ 28

CUIVRE ET PLATINE { Cuivre à gauche. / Platine à droite.

Eau, OH.

A. Eau aérée.	*B*. Air à droite
+ 41 1/2	+ 33
+ 40 1/4	+ 32 3/4
+ 39 1/4	+ 32 3/4
B. Air à gauche.	
+ 23	
+ 22 1/2	
+ 22	
A. Eau aérée.	
+ 37	
+ 36 1/2	
+ 36	
B. Air à gauche.	
+ 21	
+ 20	
+ 19 3/4	

Sulfate de soude, SO^4N.

A. Liq. aéré.
+ 33
+ 31
+ 30
B. Air à gauche.
+ 20
+ 17 1/2
»
A. Liq. aéré.
+ 32
+ 30 3/4
+ 29 3/4
B. Air à gauche.
+ 20
+ 18 1/4
+ 17 1/4

Ac. sulfurique, SO^4H.

B. Air à gauche.	*B*. Air à dr.
+ 68 1/2	+ 77 3/4
+ 67 1/4	+ 77 1/4
+ 66 1/2	+ 77
A. Eau aérée.	*A*. Eau aérée.
+ 78	+ 76 1/4
+ 77	+ 76
+ 76 3/4	+ 75 1/2
B. Air à gauche.	*B*. Air à dr.
+ 68	+ 77 3/4
+ 66 1/2	+ 77 1/4
+ 66	+ 77
A. Eau aérée.	
+ 77	
+ 76 1/4	
+ 76	

[Suite.] CUIVRE ET PLATINE { Cuivre à gauche. / Platine à droite.

Eau, OH.	**Sulfate de soude**, SO^4N.	**Ac. sulfurique**, SO^4H.
A. Eau aérée.	*A*. Liq. aéré.	*B*. Air à gauche.
+ 34 1/2	+ 30 1/4	+ 67
+ 34	+ 29	+ 66
+ 33 3/4	+ 28	+ 65
B. Air à gauche.	*B*. Air à droite.	*A*. Eau aérée.
+ 20	+ 32 1/2	+ 76
+ 19 1/2	+ 31	+ 75 1/2
+ 18 3/4	+ 30	+ 75
A. Eau aérée.	*A*. Liq. aéré.	
+ 32 3/4	+ 30	
+ 32 1/4	+ 28 1/2	
+ 32	+ 27 3/4	

ARGENT ET PLATINE { Platine à droite. / Argent à gauche.

Ac. sulfur. étendu, SO^4H.		**Sel marin**, ChN.	
B. Air à droite.	*B*. Air à gauche.	*B*. Air à droite.	*B*. Air à gauche.
+ 47 1/2	+ 13 1/2	+ 32 1/2	+ 21
+ 46	+ 13	+ 31	+ 20
+ 45	+ 12 1/2	+ 29 3/4	+ 19
A. Liq. bouilli.	A. Liq. bouilli.	*A*. Liq. bouilli.	*A*. Liq. bouilli.
+ 19 1/2	+ 20 1/2	+ 24	+ 22
+ 18 1/2	+ 19 3/4	+ 22 1/2	+ 21
+ 18	+ 19 1/2	+ 22	+ 19 1/4
B. Air à droite.	*B*. Air à gauche.	*B*. Air à droite.	
+ 43	+ 14	+ 32	
+ 42 3/4	+ 14	+ 29 1/2	
+ 42 1/4	+ 13 1/2	+ 29 1/4	
A. Liq. bouilli.	*A*. Liq. bouilli.	*A*. Liq. bouilli.	
+ 19 1/4	+ 19 1/4	+ 23 1/2	
+ 18 1/4	+ 19	+ 22 1/2	
+ 17 3/4	+ 18 1/2	+ 21 1/2	
B. Air à droite.	*B*. Air à gauche.		
+ 41	+ 17		
+ 40 3/4	+ 13 1/2		
+ 40	+ 13		

[Suite.] ARGENT ET PLATINE { Platine à droite. / Argent à gauche.

Ac. sulfur. étendu, SO^4H.

A. Liq. bouilli.
+ 18 3/4
+ 18
+ 17 3/4

A. Liq. bouilli.
+ 20 1/2
+ 19 3/4
+ 19 1/2

B. Air à droite.
+ 40
+ 39 1/2
+ 39

A. Liq. bouilli.
+ 19
+ 18
+ 17 3/4

ZINC AMALGAMÉ ET CUIVRE { Zinc à gauche. / Cuivre à droite.

Eau, HO.

On change les liquides.

B. Air à droite.
+ 38 3/4
+ 38 1/2
+ 38 1/2

B. Air à gauche
+ 30 3/4
+ 30
+ 30

A. Liq. bouilli.
+ 32 1/4
+ 32 1/4
+ 32 1/4

A. Liq. bouilli.
+ 32
+ 31
+ 31

B. Air à droite.
+ 40 1/4
+ 40
+ 39 3/4

B. Air à gauche
+ 30 3/4
+ 30 1/2
+ 30 1/4

A. Liq. bouilli.
+ 32 1/2
+ 32 3/4
+ 33

A. Liq bouilli.
+ 32 1/4
+ 31 1/4
+ 31 1/4

B. Air à droite.
+ 41 1/2
+ 40 1/4
+ 40

A. Liq. bouilli.
+ 32
+ 31 1/2
+ 31 1/4

Ac. sulfurique, SO^4H.

Eau aérée à droite (liq. neuf).
+ 34 1/4
+ 34
+ 33 1/4

Eau aérée (liq. neuf).
+ 31 1/2
+ 31 1/2
+ 31 1/2

Eau aérée à droite (liq. neuf).
+ 31 1/2
+ 31 1/2
+ 31 1/4

Eau aérée (liq. neuf).
+ 30 3/4
+ 30 3/4
+ 30 3/4

Sel marin, Ch N.

B. Air à gauche.
+ 32
+ 29 1/4
+ 29

B. Air à droite.
+ 61
+ 59 1/2
+ 58 1/2

A. Liq. bouilli.
+ 33 1/2
+ 31 3/4
+ 31 1/4

A. Liq. bouilli.
+ 38
+ 36
+ 34

B. Air à gauche.
+ 32
+ 29 3/4
+ 29

A. Liq. bouilli.
+ 34
+ 32
+ 31 1/2

ZINC ET ARGENT { Zinc à gauche. Argent à droite.

Eau, HO.

A. Liq. aéré. *B*. Air à droite.

+ 49 1/4 + 51
+ 49 + 51
+ 48 3/4 + 50 1/2

B. Air à gauche.

+ 42
+ 42 1/4
+ 43

A. Liq. aéré.

+ 49
+ 48 3/4
+ 48 3/4

B. Air à gauche.

+ 42 1/2
+ 42 3/4
+ 43

A. Liq. aéré.

+ 49 3/4
+ 49
+ 49

B. Air à gauche.

+ 42 3/4
+ 43 1/4
+ 43 3/4

A. Liq. aéré.

+ 50 1/4
+ 50
+ 49 3/4

Sulfate de zinc, SO^4Zn.

On change les liquides.

A. Liq. bouilli. *B*. Air à gauche.

+ 38 + 48
+ 37 + 44
+ 36 + 39

B. Air à droite. *A*. Liq. bouilli.

+ 60 + 51
+ 55 + 44 1/2
+ 51 1/2 + 40 1/4

A. Liq. bouilli. *B*. Air à gauche.

+ 41 + 46
+ 36 1/2 + 40
+ 33 + 38

B. Air à droite. *A*. Liq. bouilli.

+ 58 + 49 3/4
+ 54 + 44 1/2
+ 50 + 41 3/4

A. Liq. bouilli.

+ 41 1/2
+ 36 1/2
+ 34

B. Air à droite.

+ 56 1/2
+ 51 1/2
+ 48 1/2

A. Liq. bouilli.

+ 42
+ 37
+ 34 1/4

ZINC AMALGAMÉ ET ARGENT { Zinc a gauche. / Argent à droite.

Ac. sulfurique, SO^4H.

Eau non aérée (neuve).

53
52 1/4
52

Eau aérée à droite (liq. neuf).

53 1/4
52 1/2
52 1/2

Eau non aérée (liq. neuf).

52 1/4
52
51 3/4

Eau aérée à droite (liq. neuf).

52 1/4
52
52

Sel marin, Ch N.

On change les liquides.

B. Air à droite. — *B*. Air à gauche.

72 — 53
68 1/4 — 48 1/4
66 — 47

A. Liq. bouilli. — *A*. Liq. bouilli.

52 — 55
45 — 51 1/4
43 — 49

B. Air à droite. — *B*. Air à gauche.

71 — 52 1/2
67 — 46 1/2
65 — 44

A. Liq. bouilli. — *A*. Liq. bouilli.

52 — 54
45 1/2 — 49
43 3/4 — 48 1/2

B. Air à droite. — *B*. Air à gauche.

70 1/4 — 50 1/4
67 1/2 — 44 1/2
65 3/4 — 43 3/4

A. Liq. bouilli.

53
46
44 3/4

ZINC ET PLATINE { Zinc à gauche. / Platine à droite.

Eau, HO.

On arrête l'opération. On change les liquides.

A. Eau aérée. — *A*. Eau aérée. — *B*. Air à gauche.

68 1/2 — 67 1/4 — 61 3/4
69 — 68 1/4 — 61 3/4
69 3/4 — 68 1/2 — 61 3/4

Ac. sulfurique, SO^4H.

Liq. bouilli.

66 3/4
66 1/2
66

[Suite.] ZINC ET PLATINE { Zinc à gauche. Platine à droite.

Eau, HO.			**Ac. sulfurique**, SO^4H.
On arrête l'opération. On change les liquides.			
B. Air à gauche.	*B*. Air à droite.	*A*. Eau aérée.	Air à droite (liq. neuf).
58 1/4	66 1/2	68 3/4	»
59	66 1/2	69 1/4	66 1/2
60	67	69 1/4	66
A. Eau aérée.	*A*. Eau aérée.	*B*. Air à gauche.	Liq. bouilli (liq. neuf).
69	66 3/4	60	»
69 1/4	67	60	65 1/2
69 1/4	67 1/4	60	65
B. Air à gauche.	*B* Air à droite.		Air à droite (liq. neuf).
61 1/4	68		65 3/4
61 1/4	68 1/4		65 1/2
61 3/4	68 3/4		65
A. Eau aérée.	*A*. Eau aérée.		
70	67 3/4		
70 1/2	68		
70 3/4	68		
B. Air à gauche.	*B*. Air à droite.		
63 1/4	68 3/4		
63 1/2	69		
64	69 1/4		
	A. Eau aérée.		
	68 1/2		
	69		
	69 1/4		

Les résultats indiqués dans les tableaux précédents montrent d'une manière évidente que la présence de l'oxygène sur la lame positive diminue le courant, que sa présence sur la lame négative l'augmente.

Considérons, par exemple, les courants produits par l'argent et le platine dans l'acide sulfurique étendu.

L'argent est à gauche, le platine est à droite.

Le tableau des résultats obtenus nous montre que dans l'eau bouillie la déviation variait de 18 à 20 degrés; que quand la lame droite ou le platine était en présence de l'oxygène, les déviations étaient comprises entre 40 et 58 degrés, et que quand la lame gauche ou l'argent était au contraire en présence de l'oxygène, les déviations descendaient à 13 à 14 degrés.

Considérons encore les courants produits par le cuivre et l'argent en présence du sulfate de soude.

Dans l'eau aérée, la déviation était comprise entre 27 et 30 degrés; elle diminuait quand on faisait passer la lame de platine dans l'eau bouillie et descendait au-dessous de 15 degrés; elle augmentait, au contraire, lorsqu'on remplaçait l'eau aérée de la lame d'argent par de l'eau bouillie.

Dans les deux cas, on voit que la présence de l'oxygène sur la lame la moins oxydable augmente le courant, que sa présence sur l'autre le diminue, et les résultats renfermés dans les autres tableaux conduisent à la même conclusion.

Je crois même, autant que j'ai pu en juger par une ou deux expériences, que dans une pile formée de deux métaux, il est quelquefois possible de renverser le sens ordinaire du courant en faisant arriver l'oxygène sur la lame la plus oxydable.

Dans les expériences où, par l'emploi d'un tube à deux pointes portant à ses extrémités des fils métalliques scellés, j'ai voulu montrer à quel point l'oxygène libre était nécessaire à la production du courant, on se rappelle que, quelque temps après la construction des éléments, on cassait les pointes et qu'on remplaçait le liquide privé d'air que renfermait le tube par du liquide aéré. Lorsqu'on introduisait le liquide aéré par la pointe placée du côté du métal le plus oxydable, l'aiguille du galvanomètre, primitivement déviée, se rapprochait toujours du zéro dans les premiers instants pour dévier ensuite plus fortement; mais, de plus, j'ai quelquefois vu au premier moment, non-seulement l'aiguille s'approcher du zéro, mais encore passer de l'autre côté, rester quelques instants dans une position qui indiquait que le métal le plus oxydable était fortement négatif; puis, lorsque le liquide aéré atteignait le métal le moins oxydable, l'aiguille revenait sur elle-même, passait une nouvelle fois de l'autre côté du zéro, et reprenait une déviation de même sens, mais beaucoup plus grande que la déviation primitive. Ces résultats, que j'ai obtenus avec deux ou trois éléments, fer et cuivre, ne se sont pas présentés avec les piles fer et platine, et, à priori, il est très-probable que l'on ne peut les observer que dans le cas où les métaux sont tous les deux oxydables.

Ces expériences, que je ne cite qu'avec la plus extrême réserve, parce que je n'ai pas eu le temps de les répéter, seront, je crois, un des plus beaux exemples de l'importance électrochimique de l'oxygène.

La théorie de tous les phénomènes que nous venons d'étudier peut se calquer sur celle que nous avons donnée plus haut des courants produits

entre deux lames de même nature plongées dans des liquides différemment aérés.

Si nous considérons dans un liquide non aéré une plaque de zinc et une plaque de platine; sous l'influence du zinc le liquide se polarisera, et si le circuit est fermé, il est possible qu'il y ait courant: alors il y aura dépôt d'hydrogène sur le platine. Si nous admettons maintenant que le platine soit recouvert d'oxygène, cet oxygène contribuera avec le zinc à polariser le liquide; nous aurons donc production d'un courant avec formation d'eau sans dépôt d'hydrogène, dont la force électromotrice sera plus grande que celle du courant précédent. La présence de l'oxygène sur le zinc tendrait évidemment à contre-balancer l'action polarisante du zinc, et, par suite, diminuerait le courant.

Quelques savants, M. de la Rive et M. Beetz, ont soutenu que dans ces expériences, ou les expériences analogues de la pile à gaz, il y avait d'abord une première oxydation sur la lame positive et un dépôt d'hydrogène sur la lame négative, et que l'oxygène n'intervenait que pour dépolariser le platine. Je pense, au contraire, que dans la pile cuivre, eau, platine, où le métal le plus oxydable n'a que peu d'affinité pour l'oxygène, c'est aux affinités réunies de l'oxygène, de l'eau pour le cuivre, de l'oxygène libre pour l'hydrogène de l'eau, qu'est dû le passage du courant.

Que dans les piles où le courant peut se produire sans l'intervention de l'oxygène, dans la pile zinc, eau, platine par exemple, il puisse se produire un dépôt d'hydrogène, et que l'introduction subséquente de quelques molécules d'oxygène puisse servir à dépolariser les lames, c'est ce dont je ne disconviens pas; mais si, lors de la production du courant, cet oxygène se trouve en contact avec le platine, je pense qu'il n'y a pas d'abord dépôt d'hydrogène, puis dépolarisation, mais que l'affinité de l'oxygène libre pour l'hydrogène intervient comme force électromotrice dans le courant.

Lorsque dans les piles à gaz on est obligé d'admettre que certains gaz, le chlore, l'hydrogène, agissent comme électromoteurs, je ne vois pas pourquoi on refuserait la même propriété à l'oxygène.

Dans les piles où entrent le fer ou le zinc et l'acide sulfurique étendu, l'influence de l'oxygène semble disparaître; mais ce fait ne me paraît pas une objection sérieuse à la théorie. Car, comme ces piles possèdent naturellement par elles-mêmes une force électromotrice considérable, on conçoit très-bien que l'accroissement du courant par la présence de l'oxygène puisse ne pas être sensible, d'autant plus que le dégagement de l'hydrogène doit éloigner presque tout l'oxygène de la lame négative.

Je terminerai en faisant remarquer que dans les piles que nous avons étudiées l'oxygène des liquides aérés ne doit pas seulement disparaître par suite du courant entre les deux lames, mais qu'une certaine quantité d'oxygène doit encore être absorbée par suite de courants superficiels à la surface de la lame aérée. Les premiers ont, il est vrai, sur les derniers, l'avantage d'une force électromotrice plus grande; mais ceux-ci l'emportent par la conductibilité du circuit qu'ils doivent parcourir. Suivant les circonstances, les deux sortes de courants doivent donc l'emporter l'un sur l'autre; c'est ce que l'expérience confirme, comme nous le verrons plus loin.

§ IV. — *Des phénomènes chimiques qui accompagnent l'action électromotrice de l'oxygène.*

Les considérations théoriques que nous avons présentées dans les paragraphes précédents indiquent que la formation des courants que nous venons d'étudier au galvanomètre doit être accompagnée de modifications chimiques et dans les lames et dans les électrolytes.

J'ai cherché à vérifier expérimentalement ces conséquences théoriques, et quoique les expériences n'aient pas toujours conduit aux résultats qu'on aurait pu attendre au premier abord, cependant ces résultats s'accordent fort bien avec ceux auxquels conduit une étude plus attentive de la théorie et des conditions expérimentales.

Je citerai d'abord les tentatives que j'ai faites pour démontrer que lorsque deux lames de même nature étaient en présence de quantités différentes d'oxygène, la formation du courant était accompagnée d'une absorption d'oxygène sur la lame négative.

Les premières expériences étaient faites avec six lames de cuivre et de l'acide sulfurique étendu.

Les appareils (*fig.* 14) que j'employais consistaient chacun en deux petites éprouvettes, dont l'une était remplie d'oxygène et l'autre de l'électrolyte en expérience, qui recouvraient deux lames de cuivre. Si l'on suppose construits un certain nombre de ces appareils, si l'on réunit les deux lames de cuivre dans un certain nombre d'entre eux, et si dans les autres on laisse le circuit ouvert, théoriquement l'absorption de l'oxygène devra être plus grande dans les appareils fermés que dans les appareils ouverts; car l'oxygène, dans les premiers, est absorbé non-seulement par l'oxydation locale, mais encore par suite de la production du courant entre les deux lames.

Les éprouvettes A et B que j'employais avaient environ 1 décimètre de

long sur 10 à 12 millimètres de diamètre. Les lames de cuivre (*fig.* 15) étaient formées d'abord d'une partie large de 1 centimètre, longue de 10 centimètres, puis d'une languette beaucoup plus étroite, de plus de 1 décimètre de long. Au moyen d'un bouchon, les éprouvettes étaient soutenues dans un petit vase en verre.

Pour monter l'appareil, on introduisait la partie large des lames dans les tubes, on recourbait les languettes que l'on faisait sortir du petit vase à travers de petits tubes en verre *a* et *b*, placés dans le bouchon. En recourbant une nouvelle fois les languettes, on arrêtait les lames et on les empêchait de tomber.

On conçoit ensuite facilement comment, après avoir rempli de liquide les deux tubes et le petit vase, on pouvait faire passer de l'oxygène sur l'une des lames.

Tel fut l'appareil dans le principe; mais l'expérience me prouva bientôt l'utilité de quelques modifications. J'avais monté six de ces appareils, et je pensais qu'en unissant les languettes au galvanomètre, j'obtiendrais les mêmes déviations. Or je fus loin de réussir; toutes les déviations n'étaient pas même dans le même sens. Bientôt je m'aperçus que l'agitation des lames dans le liquide, qui avait lieu lorsqu'on attachait les fils du galvanomètre aux languettes, était la principale source d'erreur, et qu'elle atteignait son maximum lorsque, par suite du glissement d'un des petits tubes en verre *a* ou *b*, la portion oxydée de la lame placée à la surface de séparation de l'électrolyte et de l'air venait à s'enfoncer dans le liquide.

Je fus ainsi conduit d'abord à sceller les languettes dans les tubes en verre avec de la glu marine, puis à attacher aux languettes des fils très-fins qui pussent s'unir aux fils du galvanomètre sans qu'aucun mouvement fût imprimé à l'appareil.

Avec ces précautions on peut espérer d'obtenir, avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, des courants toujours dirigés dans le même sens et à peu près égaux, surtout si l'on a soin de ne faire les observations que quelque temps après que les appareils ont été montés.

Lames décapées avec du papier à l'émeri.

	Acide sulfurique étendu.	
2 appareils.....	75	(1)
	77	(2)
4 appareils semblables.	86	(3)
	86	(4)
	85	(5)
	86	(6)

Pour bien faire voir que ces déviations n'étaient pas passagères, l'un des appareils, n° 3, fut laissé pendant vingt-quatre heures uni au galvanomètre; on observa les déviations suivantes :

0^h	86°
3^h	83°
$4^h\,30^m$	82°
$6^h\,30^m$	80° 1/4
$7^h\,30$	80°
21^h	71° 1/2

Les autres appareils, essayés au bout du même temps, indiquaient des déviations analogues :

(4)	+ 74
(5)	+ 70
(6)	+ 76
(1)	+ 65
(2)	+ 63

Ayant ainsi amené mes divers éléments de pile à produire des courants assez semblables entre eux, je cherchai à déterminer comparativement les quantités d'oxygène absorbées dans les éléments fermés et dans les éléments ouverts; mais je fus loin d'observer les mêmes absorptions dans des appareils en apparence semblables, comme il résulte des tableaux suivants :

Expériences sur six appareils construits avec soin.

Acide sulfurique étendu.

		Élévation du liquide après 4 heures.	Élévation du liquide après 17 heures.
Appareils fermés..	N° 1	5mm	18mm
	N° 2	6	25
	N° 3	5	24
Appareils ouverts.	N° 4	7	23
	N° 5	8	34
	N° 6	4 1/4	14

Expériences sur 4 éléments.

		Observations au bout de 24 heures.
Appareils fermés..	N° 1	+ 22
	N° 2	+ 11
Appareils ouverts.	N° 3	25
	N° 4	9

Pour me rendre indépendant des petites différences qui pourraient

exister entre les appareils ouverts et les appareils fermés, j'ai cru devoir répéter chaque série d'expériences faites sur des appareils neufs, en me servant des mêmes appareils et en laissant ouverts ceux qui d'abord étaient fermés, et fermés ceux qui d'abord étaient ouverts.

Les nouveaux résultats obtenus sont contenus dans les tableaux suivants :

Expériences sur 4 éléments.

		Au bout de 30 heures.
Appareils fermés..	N° 1.....	25
	N° 2.....	35
Appareils ouverts.	N° 3.....	20
	N° 4.....	19

Expériences sur les mêmes éléments.

Appareils fermés..	N° 3.....	23
	N° 4.....	18 3/4
Appareils ouverts.	N° 1.....	21
	N° 2.....	19

Expériences sur 2 éléments nouvellement construits.

Appareil fermé..	N° 1.....	29
Appareil ouvert..	N° 2.....	20 1/2

Expériences sur les mêmes éléments.

Appareil fermé..	N° 2.....	23
Appareil ouvert.	N° 1.....	23 1/2

Expériences sur 2 éléments nouvellement construits.

Appareil fermé..	N° 1.....	17
Appareil ouvert.	N° 2.....	24

Expériences sur les mêmes éléments.

Appareil fermé..	N° 2.....	26
Appareil ouvert.	N° 1.....	25

Ces expériences irrégulières montraient au moins que l'absorption de l'oxygène par la lame qui y était plongée formait presque toute l'absorption totale. Je pensai que l'on obtiendrait peut-être un résultat, d'un côté, en diminuant la lame plongée dans l'oxygène, et la réduisant à un simple fil ; de l'autre, en augmentant la lame plongée tout entière dans l'eau acidulée.

Les premières expériences présentèrent de grandes différences, et, en examinant les appareils, je reconnus une nouvelle cause perturbatrice. Dans les tubes où le fil touchait, par son extrémité supérieure, la partie de la cloche pleine d'oxygène, l'absorption était plus grande. Au point de contact, on

voyait une goutte liquide et une tache noire se détachant nettement sur le reste du fil; évidemment ce point avait été le siége d'une absorption locale très-énergique. Je pensai donc qu'il était utile, pour la régularité des expériences, que la portion du fil ou de la lame au-dessus du liquide ne touchât les bords de l'éprouvette en aucun point.

C'est ce que confirmèrent les résultats suivants obtenus avec des éléments où ces conditions étaient remplies.

Élévation du liquide dans le tube à oxygène, au bout de douze jours.

Appareils fermés.	N° 1.	33
	N° 2.	33
	N° 3.	34 1/2
Appareils ouverts.	N° 4.	34
	N° 5.	27 3/4
	N° 6.	32

Mêmes appareils que précédemment, au bout de neuf jours.

Appareils fermés.	N° 4.	26 1/2
	N° 5.	23 1/2
	N° 6.	27 1/2
Appareils ouverts.	N° 1.	25
	N° 2.	26
	N° 3.	24

Autre expérience.

Appareil fermé.	N° 1.	42 1/2
Appareil ouvert.	N° 2.	44

Mêmes appareils.

Appareil fermé.	N° 2.	39 1/2
Appareil ouvert.	N° 1.	38

Ces nouvelles expériences, quoique plus régulières, me laissant toujours dans l'incertitude, j'abandonnai la question, en concluant qu'il n'y avait pas de différence sensible entre les quantités d'oxygène absorbées par les éléments ouverts et par les éléments fermés, conclusion que je tirai avec peine de mes expériences, croyant y voir une objection sérieuse à la théorie.

Plus tard, en réfléchissant sur les résultats précédents, il me parut que l'objection pourraît n'être pas fondée théoriquement, ainsi que je l'ai déjà dit. Lorsqu'une molécule *d* d'oxygène (*fig.* 16) se fixe sur la surface du cuivre dans l'éprouvette à oxygène, les autres points de cette lame, tels que *e*, *f*, etc., se trouvent dans des conditions bien plus favorables pour

produire un courant avec le point *d* qu'un point quelconque de la lame B; que, par suite, il doit se produire à la surface de la lame A des courants superficiels beaucoup plus énergiques que ceux qui passent de la lame A à la lame B; et, par suite, l'absorption de l'oxygène produite par le courant observé au galvanomètre peut bien n'être qu'une fraction expérimentalement indéterminable de l'absorption totale.

Pour vérifier si cette explication était applicable, par exemple, aux premières piles que nous avons étudiées et qui nous donnaient une déviation de 80 degrés environ, j'ai cherché quelle était la quantité d'oxygène produite par la décomposition de l'eau au moyen d'un courant capable d'opérer une déviation de 80 degrés dans le galvanomètre; cette quantité devant être, d'après la loi de Faraday, la quantité d'oxygène absorbée dans le même temps par le courant.

Il était évidemment impossible d'opérer directement, et je dus employer la méthode des courants dérivés. Je pris 3 éléments de Bunsen, j'unis l'un des pôles avec le voltamètre *v* (*fig.* 17), puis ce voltamètre avec l'autre pôle de la pile par un fil de cuivre de plus de 1 millimètre de diamètre. J'attachai ensuite au galvanomètre deux fils de cuivre bien recuits, *km* et *ln*, et enroulai leurs extrémités *k* et *l* sur le fil de cuivre *pq*, en formant de petites spirales bien serrées. Par suite de la formation d'un courant dérivé, l'aiguille dévia, et, en faisant glisser la partie *k*, j'amenai l'aiguille à une déviation de 80 degrés environ; je mis alors les cloches sur les fils de platine du voltamètre, et comme l'aiguille du galvanomètre descendit alors un peu, je la ramenai rapidement à la déviation de 80 degrés par le mouvement de l'extrémité *k* du fil du galvanomètre. Au bout de cinq minutes j'arrêtai l'expérience; il s'était dégagé 3 centimètres cubes d'oxygène à peu près, quantité qui aurait correspondu à 864 centimètres cubes par jour. Comme le fil *ksl* avait $1^{mm},3$ de diamètre et une longueur de $0^{m},3$, que le fil *kmnl* avait pour diamètre $\frac{1^{mm}}{3}$ et pour longueur 300 mètres environ, les conductibilités étaient proportionnellement entre elles $:: \frac{(1,3)^2}{0,3} : \frac{(\frac{1}{3})^2}{300} :: 15210 : 1$. Par suite, le courant qui, en passant dans le galvanomètre G, produisait une déviation de 80 degrés, était le $\frac{1}{15211}$ du courant des 3 éléments de Bunsen, et, par suite, il aurait été capable de dégager voltaïquement, par la décomposition de l'eau, $\frac{864^{cb}}{15211}$ ou $\frac{1^{cc}}{17}$ d'oxygène. D'après la loi de Faraday, $\frac{1}{17}$ de centimètre cube était donc la quantité d'oxygène qui devait dispa-

raître par jour sur la lame aérée par suite du courant qui se produisait entre les deux lames; or, comme l'absorption totale de l'oxygène sur la lame négative dans les éléments qui déviaient l'aiguille du galvanomètre de 80 degrés, variait de 2 centimètres cubes environ par jour, on conçoit que cet excès de $\frac{1}{17}$ de centimètre cube n'a pu être reconnu expérimentalement.

Non-seulement l'impossibilité où j'ai été de constater une différence dans les quantités d'oxygène absorbées par les piles ouvertes ou par les piles fermées n'est pas dans les conditions d'imperfection du procédé une objection à la théorie, mais même l'observation de cette différence dans ces conditions serait ou un résultat d'expériences défectueuses, ou une objection sérieuse contre les idées théoriques de Faraday; et ce résultat négatif fourni par l'expérience, qui, s'il avait été prévu à l'avance, aurait eu peu de valeur, en acquiert à mes yeux par la manière imprévue dont il s'est présenté, et par toutes les tentatives que j'ai faites pour obtenir une différence.

Cette discussion explique évidemment pourquoi je n'ai pas été plus heureux dans d'autres expériences de même nature, faites avec des électrolytes et des métaux différents.

On pourrait penser qu'en employant des appareils plus grands on arriverait à constater l'absorption de l'oxygène par suite de la production du courant; mais on doit remarquer que, tandis qu'on augmenterait l'absorption due au courant des deux lames, on augmenterait également l'absorption due aux courants superficiels. C'est donc particulièrement dans le perfectionnement du mode de préparation des lames, dans une meilleure disposition des appareils, qu'il faut chercher les moyens de donner aux expériences la régularité qu'elles demanderaient.

L'insuccès des expériences précédentes m'avait d'abord fait penser qu'il me serait impossible de constater la décomposition de l'électrolyte par le courant des deux lames, par suite de la confusion entre les produits du courant des deux lames et les produits des courants superficiels. Aussi n'ai-je essayé aucune expérience; cependant maintenant je suis revenu de cette opinion. Il est des piles où, à priori, ces vérifications me paraissent possibles, ce sont celles où l'électrolyte est un sel tel que du sulfate de potasse, du chlorure de sodium; car, dans ce cas, il doit se former du sulfate ou du chlorure de cuivre ou de zinc d'un côté, et de l'autre de la potasse et de la soude, tandis qu'en employant des précautions convenables, le résultat des courants superficiels peut toujours être ramené à un oxyde métallique, ainsi que je l'ai fait voir plus loin.

Si des courants produits par deux lames d'un même métal nous passons aux courants qui se produisent avec deux lames de métaux différents, il est très-facile de prouver qu'il y a au pôle positif disparition de l'oxygène lorsque le circuit est complété et que l'électrolyte est décomposé.

Pour montrer l'absorption de l'oxygène, j'ai généralement employé, comme précédemment, un petit appareil où les deux métaux étaient recouverts de petites cloches. Tantôt je n'introduisais de l'oxygène que du côté de la lame négative, tantôt j'en introduisais des deux côtés. Dans les éléments où entrait le zinc, la difficulté d'introduire sous la cloche, sans le casser, un fil de zinc amalgamé ayant la forme nécessaire, m'a fait souvent placer l'une des cloches par un simple tube ouvert à ses deux extrémités où le zinc était plongé (*fig.* 18).

Piles zinc et cuivre, eau (4 éléments).

	Élévation du liquide au bout de 5 jours dans le tube de cuivre.
Circuit fermé.....	20^{mm}
	23
Circuit ouvert.....	4
	3

Éléments zinc et argent, eau (2 éléments).

Circuit fermé.....	24^{mm}
Circuit ouvert.....	2

Éléments zinc et platine, eau (2 éléments).

Circuit fermé.....	28^{mm}
Circuit ouvert.....	3

Éléments zinc, cuivre et sulfate de potasse (6 éléments).

		Élévation du liquide dans le tube renfermant la lame négative au bout de 15 heures.
Circuits fermés..	N° 1.....	25^{mm}
	N° 2.....	32
	N° 3.....	28
Circuits ouverts.	N° 4.....	3 environ,
	N° 5.	4
	N° 6.....	4

Le niveau du liquide fut alors marqué dans les tubes à oxygène. On coupa

les fils qui unissaient les pôles dans les piles fermées, et l'on réunit les deux pôles des autres éléments.

Élévation au bout de 8 heures.

Circuits ouverts.	N° 1.....	2^{mm}
	N° 2.....	$3\,1/2$
	N° 3.....	3
Circuits fermés..	N° 4.....	12
	N° 5.....	11
	N° 6.....	10

Éléments zinc et argent, sulfate de potasse (2 éléments).

Résultats analogues au bout de 10 à 15 heures.

Circuit ouvert.....	28^{mm}
Circuit fermé.....	2

Éléments fer et cuivre (HO eau).

Au bout de 8 jours.

Circuit ouvert.....	1^{mm}
Circuit fermé.....	13

Éléments fer et cuivre, sulfate de potasse.

Au bout de 36 heures.

Circuit ouvert.....	3^{mm}	trace de sesquioxyde de fer hydraté jaune au fond du vase.
Circuit fermé.....	45	dépôt bleu-verdâtre foncé très-abondant.

Éléments fer et cuivre, acide sulfurique étendu.

Dégagement rapide d'hydrogène dans les éléments fermés.

Éléments fer et cuivre, sel marin.

Au bout de 36 heures.

Circuit ouvert.....	4^{mm}	dépôt rougeâtre.
Circuit fermé.....	44	couche noire au fond du vase, dépôt noir-verdâtre.

Éléments fer et argent, sulfate de potasse.

Circuit ouvert.....	3^{mm}
Circuit fermé.....	27

Quand on démontait les appareils, la lame d'argent appartenant à l'élément dont le circuit était fermé présentait une très-légère réaction alcaline qu'on ne reconnaissait pas sur l'autre.

Éléments cuivre et argent, acide sulfurique.

Au bout de 4 jours.

Circuit ouvert.....	3^{mm}
Circuit fermé.....	15

On marqua le niveau des liquides, on ferma le circuit d'abord ouvert, on ouvrit le circuit fermé.

	Au bout de 3 jours.
Circuit fermé	11
Circuit ouvert.....	$^1/_2$

Les expériences que je viens de citer me paraissent assez concluantes pour démontrer l'absorption de l'oxygène au pôle positif lors de la production du courant

Il n'y a pas de difficulté à comprendre pourquoi l'absorption de l'oxygène, par la production du courant entre les deux lames, est sensible lorsque les lames sont hétérogènes, et pourquoi cette absorption cesse de l'être lorsque les deux lames sont de même nature.

Lorsque deux lames de cuivre A et B, par exemple, sont en présence, si la lame B est couverte d'oxygène, toute molécule d'oxygène qui se trouve sur la plaque tend à produire un courant avec la plaque A et avec tous les points de la plaque B où le cuivre est en contact avec l'eau. Comme les courants qui tendent à se former à la surface de la plaque B ont la même force électromotrice que les courants qui tendent à se produire entre les deux plaques; que les circuits des premiers ont l'avantage de ne présenter qu'une résistance très-faible, on conçoit parfaitement que la plus grande partie de l'oxygène placé sur la lame B devra disparaître dans la production des courants superficiels.

Dans une pile zinc, eau et cuivre, au contraire, où le cuivre est recouvert d'une cloche pleine d'oxygène, si les circuits des courants superficiels ont toujours sur le circuit de la pile l'avantage d'une conductibilité plus grande, le courant de la pile possède une force électromotrice plus grande que les courants superficiels, et l'on conçoit alors que l'absorption de l'oxygène par le courant de la pile peut égaler et même surpasser l'absorption due aux courants superficiels.

La théorie indique qu'à l'absorption de l'oxygène au pôle positif doivent correspondre deux phénomènes chimiques. D'une part, l'oxygène absorbé doit se combiner avec l'hydrogène de la solution ou le métal du sel dissous; de l'autre, la lame positive doit être attaquée par l'électrolyte, et il doit se former soit un oxyde, soit un sel.

Si, par exemple, nous considérons une pile formée par du fer, du sulfate de potasse, du cuivre, la formation du courant doit être accompagnée de la formation de sulfate de fer au pôle négatif, de potasse au pôle positif. Si

l'eau pure remplace le sulfate de potasse, il se produira de l'oxyde de fer d'un côté, et de l'autre de l'eau.

Dans les piles fermées où l'eau pure forme l'électrolyte, l'eau qui se forme au pôle positif se confond l'avec l'eau qui existe déjà, et l'on ne peut avoir ainsi aucune preuve expérimentale de la formation de l'eau. La formation de l'oxyde de fer au pôle négatif peut, au contraire, parfaitement se reconnaître. Si l'on prépare deux éléments de la pile fer, eau, cuivre, si on laisse l'un d'eux ouvert, et si l'autre est fermé, on reconnaît, au bout de quelques jours, qu'il s'est formé de l'oxyde de fer dans les deux éléments; mais la production de l'oxyde de fer est, à la vue, évidemment plus grande dans la pile fermée que dans la pile ouverte. J'ai même pu, en opérant sur des cloches et des lames assez grandes, comparer le poids de l'oxyde formé. Ces expériences prouvent évidemment qu'indépendamment de l'action qui a lieu sur la lame de fer par l'air tenu en solution dans l'eau qui l'environne, il y en a une autre qui correspond à l'absorption de l'oxygène au pôle positif.

Dans les piles où l'électrolyte est une solution saline (sulfate de potasse, chlorure de sodium), on voit très-évidemment que dans les piles fermées l'attaque du fer est plus considérable que dans les piles ouvertes; mais on peut encore montrer que, tandis qu'il se forme, par suite du courant, du sulfate ou du chlorure de fer sur la lame positive, il se forme de la potasse ou de la soude sur la lame négative.

Pour mettre ce fait en évidence, j'ai employé un petit appareil (*fig.* 19) qui ne diffère de ceux que j'ai employés précédemment qu'en ce que les petites cloches a et a', et les lames métalliques b et b' qu'elles renfermaient étaient, chacune, maintenues par un bouchon g, g', dans des tubes plus larges c et c' fermés à leur partie inférieure par des membranes. Les petites cloches a et a', les tubes c et c' étaient remplis de l'électrolyte et plongés dans un vase D également rempli du même liquide; puis on faisait passer de l'oxygène dans la cloche a' qui renfermait le cuivre, en soulevant le bouchon g', et en introduisant le tube à dégagement d'un appareil à chlorate de potasse.

Ayant construit deux de ces appareils, je fermai le circuit dans l'un d'eux et je le laissai ouvert dans l'autre.

Au bout de deux jours, 3 à 4 centimètres cubes de gaz avaient été absorbés dans l'élément à circuit fermé; je démontai alors cet appareil, et voici ce que j'observai.

Le liquide qui se trouvait dans la cloche a et dans le tube c renfermait une certaine quantité d'oxyde de fer. Le liquide ayant été mis dans un verre

et le fil de fer *b* ayant été agité dans ce liquide de manière à ce que les sels solubles qui se trouvaient à sa surface pussent bien se dissoudre, on filtra le liquide. Une très-petite portion de la liqueur, ayant été essayée par le cyanure jaune et le cyanure rouge, indiqua la présence du fer dissous à l'état de protoxyde et d'une petite quantité de sel de sesquioxyde de fer. D'un autre côté, le liquide qui se trouvait dans la cloche *a'* et le tube *b'*, essayé au papier rouge de tournesol, indiqua une forte réaction alcaline.

Pour bien faire voir que le sulfate de fer formé au pôle négatif, et la potasse formée au pôle positif, étaient atomiquement correspondants, je mêlai les liquides recueillis sur la lame de fer et sur la lame de cuivre; il se forma immédiatement un précipité verdâtre, et la liqueur abandonnée à elle-même, puis filtrée, ne renfermait guère que du sulfate de potasse.

On pourrait penser tout d'abord que le phénomène est loin d'être aussi simple que je l'indique, que la présence du sulfate de fer au pôle négatif, et de la potasse au pôle positif, peut être une conséquence de l'attaque du fer par l'eau aérée qui se trouve en contact avec la lame de fer, et de l'attaque de la lame de cuivre par l'eau oxygénée qui la baigne; mais un raisonnement très-simple fait voir qu'il ne peut en être ainsi, si l'on a soin de bien laver chaque lame dans la portion de l'électrolyte qui lui correspond.

Au contact de la lame de fer et de la solution plus ou moins aérée de sulfate de potasse, il y a, il est vrai, attaque du fer; mais il est facile de prouver que les produits de cette action ne peuvent se confondre avec le sulfate de fer formé par le courant. Si la corrosion a lieu par l'eau aérée seule, il ne peut se produire que de l'oxyde et pas de sulfate; si, comme je le pense, l'attaque du fer a lieu par la décomposition du sulfate de potasse, la formation du sulfate de fer est accompagnée de la production d'une quantité correspondante de potasse, et si nous avons soin de bien agiter les lames dans le liquide avant la filtration, tout le sulfate de fer formé aura été décomposé par la potasse. Dans tous les cas, l'action du liquide aéré sur le fer ne peut donc laisser de sulfate de fer dans la liqueur.

On conçoit de même que l'attaque de la lame de cuivre par l'eau aérée qui la touche, ne peut donner naissance à de la potasse libre, persistant après l'agitation.

Ce qui confirme ces considérations, c'est que si l'on vient à examiner les liquides de l'appareil dont le circuit est resté ouvert, on ne trouve pas de sulfate de fer dans le liquide qui baigne la lame de fer, pas de potasse dans le liquide qui baigne la lame de cuivre.

On ne peut douter que dans l'expérience que je viens de citer sur la pile

fer, sulfate de potasse, cuivre, la formation du sulfate de fer sur la lame de fer, celle de la potasse sur la lame de cuivre, ne soient des conséquences du courant.

J'ai fait les mêmes expériences sur les piles:

Fer, chlorure de sodium, cuivre ;
Zinc, sulfate de potasse, cuivre ;
Zinc, chlorure de sodium, cuivre,

en examinant toujours comparativement un élément à circuit ouvert et un élément à circuit fermé; elles conduisent évidemment aux mêmes conséquences.

Si, dans les premiers éléments que j'ai montés avec le fer ou le zinc, le sulfate de potasse ou le sel marin, et dans lesquels l'électrolyte n'était pas partagé en plusieurs parties par des membranes, je n'ai pu obtenir des traces de la décomposition électrochimique résultant du courant que par la faible réaction alcaline que présentait la lame négative, cela tient évidemment à ce que le sel de fer ou de zinc formé était presque en totalité décomposé par la potasse ou la soude en solution.

C'est cette réaction secondaire qui explique pourquoi on observe dans une pile fer, sulfate de potasse, cuivre, la formation d'une plus grande quantité d'oxyde lorsque la pile est fermée que lorsqu'elle est ouverte, quoique le fer attaqué par l'électrolyte ne donne d'abord lieu qu'à du sulfate de fer.

Je continue ces expériences, encore assez incomplètes, et j'ai l'intention d'en soumettre les résultats à une vérification analogue à celle à laquelle j'ai soumis les résultats négatifs obtenus avec deux lames de même nature; c'est-à-dire de calculer d'après l'intensité des courants les quantités d'oxygène absorbées, de sel métallique, de potasse ou de soude formées, et de comparer les résultats du calcul avec les résultats de l'expérience.

En résumé, je crois avoir prouvé :

1°. Que lorsque deux lames de même nature sont plongées dans le même électrolyte en présence de quantités suffisantes d'oxygène dissous, la lame oxygénée est négative par rapport à la lame non oxygénée;

2°. Que dans les piles simples formées par deux métaux différents, l'intensité augmente avec la quantité d'oxygène dissous;

3°. Que dans les piles, l'oxygène intervient par sa présence sur la lame négative, et que sa présence au pôle positif ne modifie pas sensiblement ou diminue l'intensité du courant;

4°. Que l'oxygène placé au pôle positif dans les piles simples formées de deux métaux différents est absorbé, et que l'électrolyte est décomposé;

5°. Que l'impossibilité où l'on est de constater l'absorption de l'oxygène par suite de la fermeture du circuit des piles formées par deux lames de même nature, ne peut être regardée comme une objection, attendu que cette absorption doit être beaucoup au-dessous des quantités que nous saurions apprécier.

Au point de vue théorique, j'admets les idées de MM. Faraday et Grove un peu modifiées, et je pense que l'oxygène intervient directement comme corps électromoteur.

L'utilité de l'oxygène se montre principalement dans les piles qui, lorsqu'elles fonctionnent dans de l'eau parfaitement bouillie, n'ont qu'une force électromotrice très-faible. Dans celles au contraire où, indépendamment de l'air, la force électromotrice est considérable dans les piles zinc, platine, eau acidulée, par exemple, l'influence des petites quantités d'oxygène, qui de temps en temps viennent dépolariser la lame négative ou augmenter la force électromotrice du courant, disparaît dans l'effet total.

Ce que je dis pour les éléments voltaïques eux-mêmes pourrait se dire pour les appareils à décomposition. Si la somme des forces électromotrices est considérable dans le circuit et si le courant est très-intense, la présence de l'air n'a pas d'influence sensible sur la décomposition; si, au contraire, la somme des forces électromotrices est très-faible, la présence de l'oxygène peut augmenter considérablement le courant : c'est ce qui résulte d'une expérience de M. Grove.

Quelques expériences seraient cependant nécessaires pour confirmer cette opinion qui doit servir d'explication aux dépôts d'oxyde qui se forment dans les appareils de décomposition lorsque l'intensité du courant et surtout lorsque les forces électromotrices sont très-faibles, et qui semblaient s'écarter des lois connues des décompositions électrochimiques.

Vu et approuvé,

Le Août 1850.

Le Doyen,
MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

L'Inspecteur général de l'Université,
Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
ROUSSELLE.

PROGRAMME D'UNE THÈSE DE CHIMIE.

DE LA

CORROSION DES MÉTAUX AU CONTACT DE L'AIR.

Cuivre.

De l'oxydation du cuivre au contact de l'air humide ou de l'eau pure aérée.

De l'oxydation du cuivre au contact de l'eau de mer.

De la nécessité de la présence de l'air. Des produits de la corrosion.

De la protection électrochimique du cuivre par l'étain, le fer et le zinc (H. Davy). — De l'action chimique qui accompagne cette préservation du cuivre (H. Davy).

Différentes expériences de Davy qui montrent qu'il y a formation d'un courant. — Expériences de M. Van Beck.

Inconvénients de la protection électrochimique.

Plomb.

De l'oxydation du plomb au contact de l'eau pure aérée.

De l'oxydation du plomb au contact de l'eau renfermant des sels en solution (MM. Christison, Yorkes, Balard).

Étain.

De l'oxydation de l'étain dans l'eau aérée.

De sa protection électrochimique par le zinc et le fer (M. Van Beck et H. Davy).

Fer.

De l'action de l'eau pure privée d'air sur le fer (Lavoisier, Carozzali, Marshall Hall, Karsten, Guibourt, Robert Mallet, etc.).

De l'action de l'air sec sur le fer.

De l'action de l'eau pure aérée sur le fer. — Des composés qui se forment lors de l'attaque. — Formation de quelques oxydes quelquefois cristallisés (Becquerel). — Formation de divers carbonates (Thompson, Soubeiran).

De l'action de l'eau de mer.

L'eau de mer privée d'air attaque-t-elle le fer à la température ordinaire? — Opinions d'Ed. Davy, de Van Beck; expériences de R. Mallet.

Action de l'eau de mer aérée. — Des produits qui se forment dans cette action; oxydes, chlorures, sulfates de fer, hydrate et carbonate de magnésie. — De l'action très-remarquable de l'eau de mer sur la fonte, l'acier et le fer (observations de Priestley, Berzelius, M. Culloch, Hatchet, Daniel, Becquerel, Thompson, Henry, Brande, Pepys, Robert Mallet, etc.). — Formation de plombagine.

Action de l'eau de source ou de rivière.

De la corrosion de la fonte observée dans les conduites des eaux de la ville de Grenoble par une commission formée de MM. Gaymard, Vicat, Crozet, Choper, Correze et Breton. — Observations analogues faites au Cap par Herschel, etc.

Recherches de M. Payen sur la cause de cette oxydation. Recherches de M. Robert Mallet à ce sujet. — Discussion des expériences de M. Payen. Résumé des expériences faites par M. Robert Mallet sur l'oxydation du fer, de la tôle, de la fonte, de l'acier, dans l'eau de mer et dans l'eau de rivière, dans les eaux troubles et dans les eaux claires.

Indication des Tables qu'il a données.

De la protection du fer par les vernis (MM. Thomas Rhodes, Lampadius, Ackin, Dumas, Payen.)

De la valeur relative des divers vernis; expériences de M. Robert Mallet; leur concordance avec les résultats obtenus par M. Prinsep.

De l'emploi du ciment romain pour protéger la fonte, par M. Vicat. — Des douves en bois employées dans quelques mines en Angleterre. — De l'emploi de la fonte émaillée.

De la protection de la fonte par l'introduction de quelques huiles dans les pores de la fonte (Juncker).

De la protection électrochimique du fer par le zinc (H. Davy, John Davy, Van Beck, Mulder, Ed. Davy, Payen, Robert Mallet, Sorel).

Discussion entre M. John Davy et MM. Van Beck et Mulder sur la prétendue protection du fer par l'étain. — Discussion entre MM. Ed. Davy, Robert Mallet et M. Hartley sur la prétendue protection du fer par le bronze. Des expériences qui ont déterminé ces erreurs. — De la manière dont il faut concevoir l'utilité de l'étamage, de la dorure du fer.

De la protection du fer par le zinc au moyen du simple contact.

De la protection du fer par le zinc au moyen d'un contact métallique. Différences considérables entre ces deux modes de protection. Du fer galvanisé.

De la relation électrochimique des diverses sortes de laiton avec la fonte (Robert Mallet).

De la relation électrochimique des diverses sortes de bronze avec la fonte.

De la relation électrochimique des diverses sortes de fonte entre elles.

Applications industrielles. — Des précautions qu'il faut prendre dans l'association du laiton, du bronze et des diverses sortes de fonte. — De la composition qu'il faut donner aux alliages que forment le laiton et le bronze suivant les circonstances.

De l'avantage de couvrir le fer d'un amalgame de zinc, par M. Mallet. — Du procédé d'opération.

Zinc.

De l'oxydation du zinc au contact des liquides aérés.

Théorie de la corrosion des métaux au contact de l'air et des liquides.

Les considérations que j'ai présentées dans le Mémoire précédent ont déjà donné une idée de la manière dont je conçois l'oxydation des métaux au contact de l'air et de l'humidité.

Partant de ce principe, que lorsque deux lames de même nature sont plongées dans un même liquide, la présence de l'oxygène sur l'une d'elles tend à la rendre négative, et qu'il y a production d'un courant métallique de la lame non aérée, j'en conclus que lorsqu'une lame métallique est en présence de l'oxygène, les parties recouvertes d'oxygène doivent être négatives par rapport aux parties qui sont en contact direct avec le liquide, et c'est par les courants qui prennent alors naissance que j'explique la corrosion des métaux.

Les conditions dans lesquelles s'opère cette attaque s'accordent fort bien

avec cette manière de voir, et me paraissent plus favorables à cette hypothèse qu'à celle de l'oxydation directe.

C'est ce que je vais chercher à montrer, en rapportant d'abord les conditions de l'oxydation du cuivre.

On sait qu'à la température ordinaire le cuivre n'est pas attaqué par l'air ou l'oxygène sec; que l'eau pure, les solutions salines privées d'air n'attaquent pas non plus sensiblement le cuivre, mais que lorsque l'oxygène ou l'air intervient conjointement avec ces liquides, il y a une corrosion rapide. Si l'eau est pure, la surface du cuivre se couvre d'une légère couche d'oxyde avec le premier, de carbonate avec le second, pourvu que l'air puisse se renouveler. Dans l'eau de mer ordinaire aérée, il se produit d'abord une ternissure jaune sur le cuivre et un nuage dans l'eau; la couleur du nuage devient blanche, puis verte, et, en moins d'un jour, un précipité vert se forme, qui va toujours en augmentant à mesure que la surface du cuivre se corrode, paraissant rouge dans l'eau, et d'un vert d'herbe au contact de l'air. Du carbonate de soude se forme graduellement sur cette matière vert d'herbe, et ces changements continuent jusqu'à ce que l'eau devienne moins saline (Davy).

Le précipité paraît être formé de sous-chlorure de cuivre et d'hydrate de magnésie, suivant Davy.

Évidemment ce n'est pas à l'eau seule qu'est due la corrosion, puisque l'eau pure et les eaux salines bouillies n'attaquent pas le cuivre, et que, dans tous les cas, la corrosion n'est jamais accompagnée d'un dégagement d'hydrogène (Davy).

La nécessité de la présence de l'oxygène, son absorption prouvent évidemment que l'oxygène libre entre en combinaison (Davy).

On admet généralement que la combinaison de l'oxygène avec le cuivre est directe; mais il me semble que les produits de la corrosion du cuivre ne peuvent guère s'expliquer dans cette hypothèse. Rappelons-nous que dans l'eau de mer, indépendamment d'une certaine quantité de cuivre qui entre en solution, du carbonate de soude qui se forme, le dépôt insoluble qu'on retrouve soit sur la lame, soit au fond du vase, est particulièrement composé de sous-chlorure de cuivre et d'hydrate de magnésie. Or si l'oxygène libre se combinait directement avec le cuivre pour former de l'oxyde de cuivre, je ne conçois pas comment l'action de l'oxyde de cuivre sur l'eau de mer pourrait ensuite, d'une manière secondaire, donner naissance aux produits dont Davy a reconnu la formation. L'oxyde de cuivre ne sépare pas la soude du chlorure de sodium, c'est la soude au contraire qui précipite l'oxyde de cuivre.

L'ensemble des phénomènes s'explique, au contraire, de la manière la plus nette, en admettant que la corrosion provient des courants qui s'établissent entre les parties du cuivre recouvertes d'oxygène et les portions de cuivre directement en contact avec les liquides; car, ainsi que nous l'avons expliqué dans le Mémoire précédent, puisque l'eau de mer est composée d'eau, de sel marin, de sulfate de magnésie, de sels de chaux, etc.,

O	H
Cl	Na
SO^4	K
	Mg
	Ca

il doit doit se former sur les parties métalliques nues formant la partie positive des éléments voltaïques, de l'eau, du chlorure, du sulfate de cuivre; sur les parties recouvertes d'oxygène il doit se déposer de l'eau, de la soude, de la potasse, de la chaux, de la magnésie qui peuvent rester libres ou passer à l'état de carbonates par l'acide carbonique de l'air. Parmi ces produits, par suite de l'abondance du sel marin, des sels de magnésie et de l'insolubilité du sous-chlorure de cuivre et de l'hydrate de magnésie, ces deux produits doivent plus particulièrement dominer, et ce sont les corps qui ont été indiqués par Davy. Quant aux autres corps qui doivent se former, leur grande solubilité ou leur faible proportion sont des causes qui tendent à empêcher de les reconnaître, et on conçoit qu'ils aient pu échapper à l'examen de Davy.

Ce que j'ai dit pour le cuivre s'applique identiquement au fer.

L'eau pure ou les solutions salines n'attaquent sensiblement le fer à la température ordinaire que si l'air intervient. Lorsque l'eau est pure, il se forme soit de l'oxyde magnétique, soit de l'hydrate de sesquioxyde de fer, quelquefois des carbonates.

Lorsque le fer est en contact avec l'eau de mer, il se produit d'abord une espèce de protoxyde qui, ensuite, passe rapidement à l'état d'oxyde magnétique ou de sesquioxyde hydraté peu adhérent, du sous-chlorure de fer qui, s'unissant à l'oxyde de fer, forme un composé insoluble, quelquefois du sulfate basique de fer; l'eau devient alcaline, et il se dépose du carbonate et de l'hydrate de magnésie sur le fer.

La corrosion, déjà rapide sur le fer, marche avec plus de rapidité avec l'acier et la fonte, qui, comme on le sait, laissent au bout de très-longues

années un composé formé particulièrement de charbon et d'oxyde de fer plus ou moins analogue à la plombagine.

Tous ces résultats s'accordent évidemment avec ceux que fournit le cuivre; ils viennent à l'appui de cette idée, que l'oxydation de la surface des métaux se fait par une série de petits courants électriques superficiels entre les parties métalliques recouvertes d'oxygène, et les parties directement en contact avec le liquide. Il me semble évident que l'attaque n'a pas été directe, que les composés ne résultent pas d'actions secondaires; car, dans les actions chimiques ordinaires, l'oxyde de cuivre, et surtout l'oxyde de fer, ne décomposent pas les sels de soude, de potasse, de magnésie, pour mettre la soude, la potasse, la magnésie en liberté. Il me semble évident qu'il faut concevoir la réaction d'une autre manière, et l'hypothèse de leur formation par de petits courants me paraît simple et fort probable.

Suivant moi, la corrosion du cuivre, du fer, etc., dans l'eau de mer se fait particulièrement par suite de la formation de chlorure, de sulfate; il doit également se former des éléments de pile où l'électrolyte est l'eau pure, et dans lesquels le cuivre s'oxyde par l'oxygène de l'eau; mais, à cause du peu de conductibilité de l'eau, la quantité d'oxyde ainsi formée doit être bien inférieure à celles de sulfate et de chlorure.

Si, expérimentalement, la quantité d'oxyde semble l'emporter au contraire, cela tient à ce que la soude, la potasse, dont la formation accompagne celle des chlorures et des sulfates, réagissent sur ces sels et en détruisent une partie en précipitant l'oxyde. Aussi, quand on veut constater la présence des composés primitivement formés, faut-il avoir soin de ne pas agiter le liquide; si l'agitation a lieu, la liqueur cesse d'être alcaline, la présence des sels métalliques sur les lames ne peut plus se reconnaître, et l'oxyde paraît être le seul résultat de l'action des solutions salines aérées.

Ce qui me confirme dans l'idée d'attribuer à des courants l'oxydation des métaux, c'est que cette idée se lie de la manière la plus nette avec l'explication des phénomènes de protection des métaux par des métaux plus oxydables, etc., avec l'influence destructive qu'exerce sur un métal le contact d'un corps moins oxydable.

On sait que H. Davy a essayé de protéger le cuivre des vaisseaux de la corrosion de l'eau de mer, en l'unissant avec du zinc, de la fonte.

Les expériences qu'il a faites sur la plus grande échelle ont montré que lorsque le zinc et le fer étaient en contact avec le cuivre dans l'eau de mer et le protégeaient, ils étaient rapidement attaqués, et qu'il se formait un pré-

cipité blanc avec le zinc, un précipité rougeâtre avec le fer, et que le cuivre se couvrait d'hydrate de magnésie et de carbonate de chaux.

Davy, avec raison, a attribué la protection du cuivre à la formation d'un élément de pile, et l'on peut remarquer que les produits qu'il a observés sont tout juste les produits insolubles qui résulteraient d'un élément zinc, cuivre, ou fer, cuivre, plongé dans l'eau de mer, c'est-à-dire dans de l'eau renfermant du sel marin, du sulfate de magnésie, des sels de chaux.

D'ailleurs, le courant qui se produit entre les lames protectrices et les lames protégées peut se reconnaître en unissant ces lames par le fil d'un galvanomètre ; on voit alors que la lame protégée est négative.

Ce qui achève de prouver que c'est à l'existence de ce courant qu'est due l'action protectrice, c'est que, si l'on vient à interrompre la continuité du liquide entre les deux lames, ou leur liaison métallique, la protection cesse immédiatement.

Les principes de Davy ont reçu leur confirmation des expériences faites sur la protection des métaux autres que le cuivre. Il est maintenant parfaitement démontré que de même que l'étain, le fer, le zinc protégent le cuivre, de même le fer et le zinc protégent l'étain, et le zinc protége le fer; qu'en général, lorsque deux lames plongées dans un liquide produisent un courant, la lame négative est protégée par la lame positive, et les exceptions qui ont été opposées à cette règle ont toujours été reconnues fausses. L'expérience tend toujours à prouver que, dans l'eau de mer, par exemple, tandis que le métal le plus oxydable est attaqué, il se dépose sur la lame négative de l'hydrate de magnésie et du carbonate de chaux (quelquefois à l'état cristallisé).

Il est très-facile de comprendre dans les idées que nous avons émises sur l'oxydation des métaux quel est le rôle protecteur d'un métal plus oxydable.

Lorsqu'une molécule d'oxygène se trouve, par exemple, en contact avec le cuivre, elle tend à former avec toutes les parties de la lame directement en contact avec le liquide des courants électriques qui auraient pour effet d'oxyder la lame de cuivre ; mais si vous mettez la lame de cuivre en contact avec un morceau de zinc, la molécule d'oxygène tendra à former un courant avec les parties du zinc qui sont au contact du liquide. Or ce dernier courant a une force électromotrice bien plus grande que celui qui peut se former dans le premier cas; si donc la distance de la lame de zinc et, par suite, la résistance au courant ne sont pas trop grandes, alors le zinc sera attaqué de préférence au cuivre.

Ce mode de protection n'a pas pour effet d'empêcher les phénomènes de corrosion de se produire, mais de déplacer le lieu de la corrosion et de le concentrer sur des parties qui, par leur position, peuvent facilement se renouveler. Si le fer protége le cuivre, le cuivre augmente la corrosion du fer. En général, le contact d'un métal avec un métal plus oxydable augmente la corrosion de ce dernier; c'est la contre-partie de la loi de protection, et c'est une règle qu'il faut toujours avoir à l'esprit lorsqu'on unit des corps de nature différente qui doivent être exposés aux actions atmosphériques.

Aussi M. Robert Mallet, dans un immense travail qu'il a fait sur la corrosion du fer et sur les moyens de diminuer la corrosion, a-t-il rendu un grand service à l'industrie, en unissant avec la fonte des laitons, des bronzes dont la composition variait d'une manière presque continue, et en indiquant la composition qu'il fallait pratiquement leur donner pour réduire la corrosion au minimum.

Dans les cas où l'on est obligé de réunir des substances très-différentes au point de vue électrochimique, c'est en introduisant entre elles des matières non conductrices, c'est-à-dire en arrêtant le courant, qu'il cherche à empêcher l'action destructive de la lame la moins oxydable sur la lame la plus oxydable. Et l'utilité que l'on a reconnue à cette méthode est une nouvelle confirmation des idées de Davy.

Ce genre d'influence que nous venons d'étudier se montre souvent dans la corrosion des lames métalliques que l'on rencontre dans le commerce. Les matières étrangères qu'elles présentent dans leur composition créent à leur surface une multitude de petites piles dont les deux pôles sont formés par des substances différentes, et alors l'oxygène agit bien plus énergiquement que si les lames étaient homogènes. Ce qu'on connaît sur la corrosion comparative du zinc du commerce et du zinc distillé montre évidemment tout l'avantage qu'il y aurait à n'employer que des métaux purs.

Vu et approuvé,

Le Août 1850.

Le Doyen,
MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,
L'Inspecteur général de l'Université,
Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
ROUSSELLE.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCE

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.

fig 1

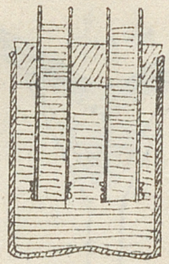
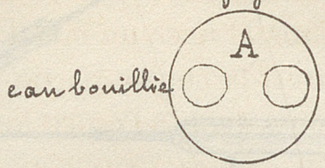


fig 2



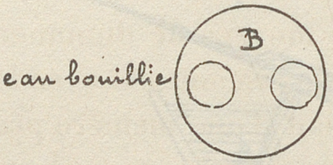
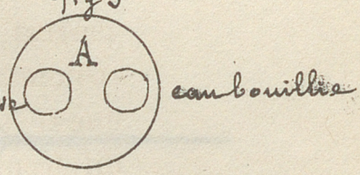
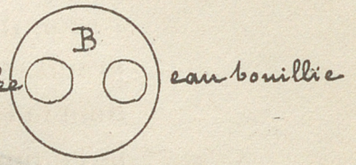


fig 3





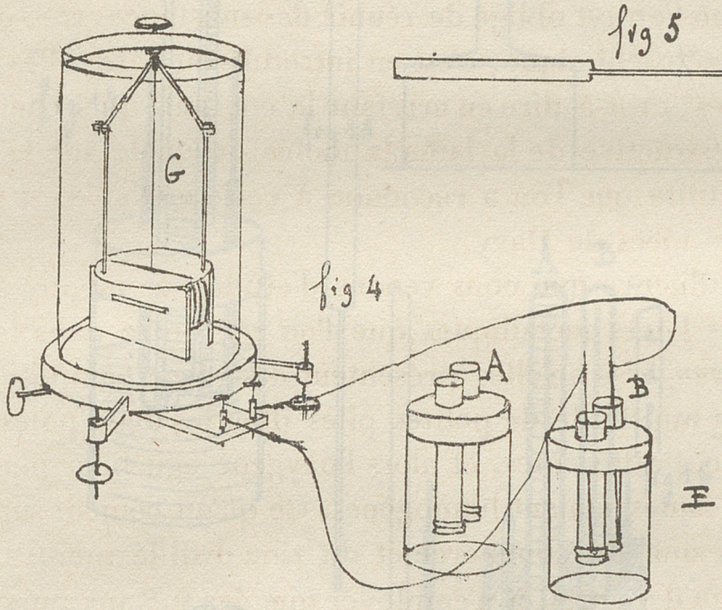
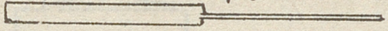


fig 4

fig 5



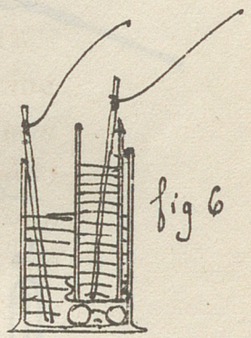


fig 6

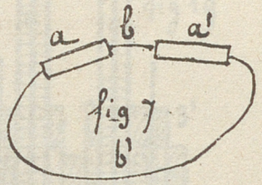


fig 7

Cu | O H O H O |

Cu | SO^4 K SO^4 K O |

fig 8

Cu | SO^4 H SO^4 H O |

Cu | Ch N Ch N O |

fig 9

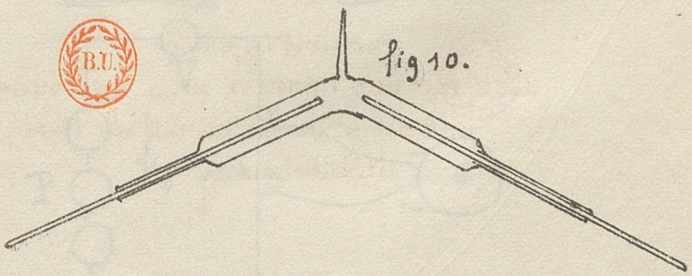


fig 10.

B.U.

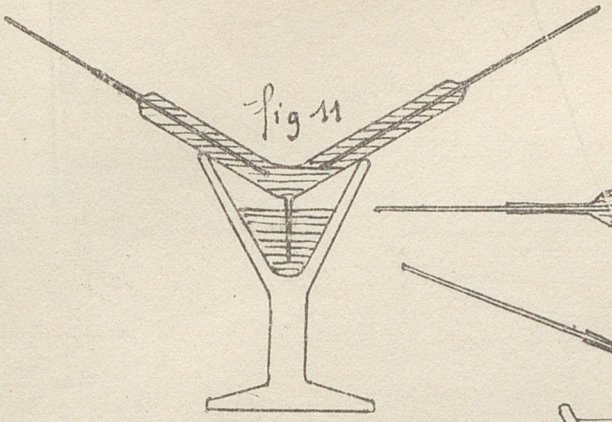


fig 11

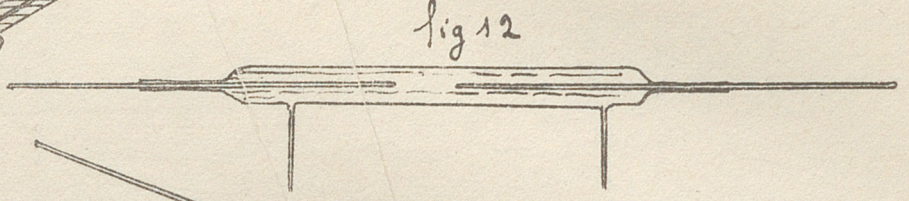


fig 12

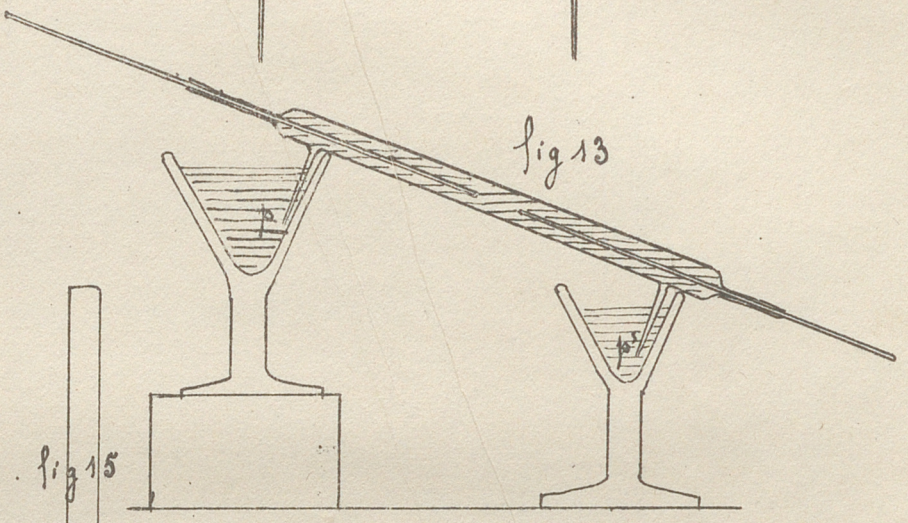


fig 13

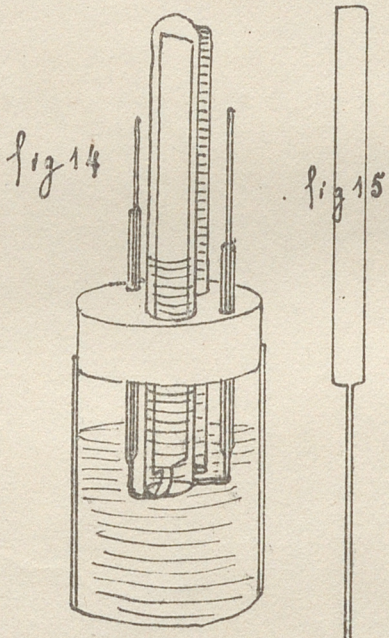


fig 14

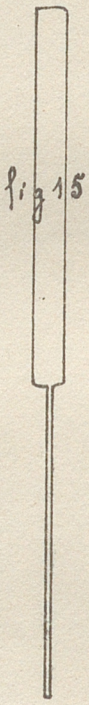


fig 15

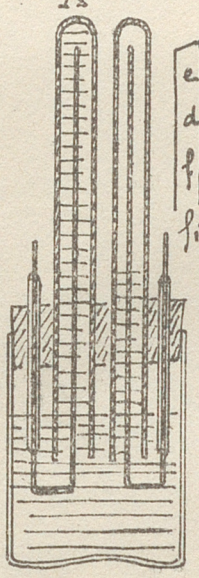


fig 16

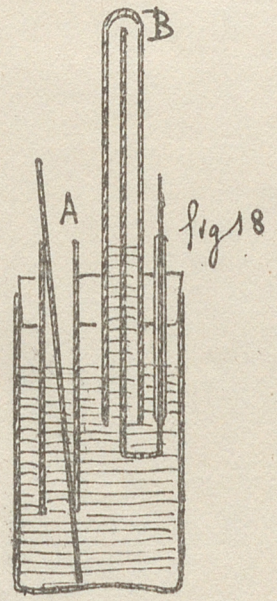


fig 18

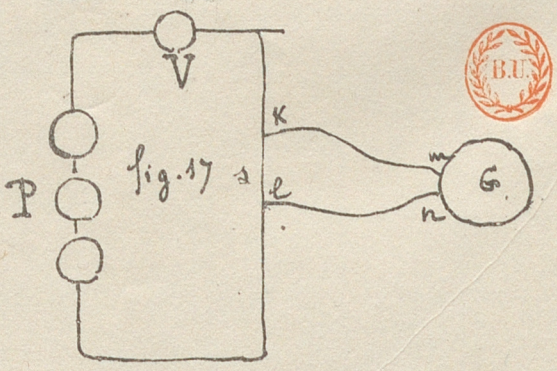


fig. 17

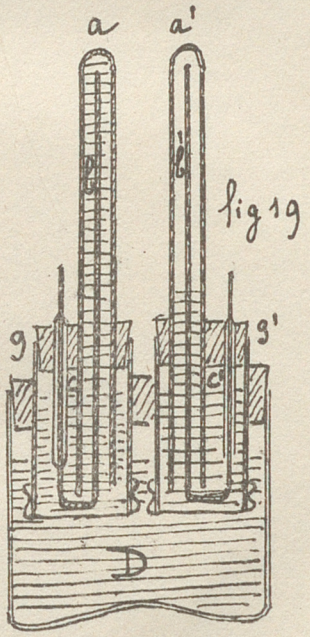


fig 19

B.U.