

N° D'ORDRE

195.

H. Fa. f. 167. (V. l. l.)
THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES,

PAR

M. J.-CH. D'ALMEIDA.



THÈSE DE PHYSIQUE. — SUR LA DÉCOMPOSITION PAR LA PILE DES SELS DISSOUS
DANS L'EAU.

PROPOSITIONS DE CHIMIE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenue le 12 août 1856 devant la Commission d'examen

MM. DESPRETZ, *Président.*

BALARD, }
DESAINS, } *Examineurs.*

PARIS,

IMPRIMERIE DE L. MARTINET,

RUE MIGNON, 2.

1856.



(1884) 2017-07-14

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

DOYEN MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie, Physiologie.

PROFESSEURS HONORAIRES. { Le baron THENARD.
BIOT.
PONCELET.

PROFESSEURS. {

CONSTANT PRÉVOST Géologie.
DUMAS Chimie.
DESPRETZ. Physique.
N Mécanique.
DELAFOSSÉ Minéralogie.
BALARD Chimie.
LEFÉBURE DE FOURCY Calcul différentiel et intégral.
CHASLES Géométrie supérieure.
LE VERRIER Astronomie physique.
DUHAMEL Algèbre supérieure.
CAUCHY Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
GEOFFROY-SAINT-HILAIRE Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie
LAMÉ Calcul des probabilités, Physique mathématique.
DELAUNAY Mécanique physique.
PAYER Botanique.
CLAUDE BERNARD Physiologie générale.
P. DESAINS Physique.

AGRÉGÉS. { BERTRAND } Sciences mathématiques.
J. VIEILLE }
MASSON } Sciences physiques.
PÉLIGOT }
DUCHARTRE Sciences naturelles.

SECRETARIE E. PREZ-REYNIER.



2200

M. F. n. f. 167 (V. 12)

DÉCOMPOSITION

PAR LA PILE

DES SELS DISSOUS DANS L'EAU.

HISTORIQUE.

Lorsqu'une dissolution saline est soumise à l'action d'un courant, le sel détruit disparaît en quantité inégale au voisinage des deux pôles. Pour le reconnaître, il suffit d'opérer la décomposition dans un tube en U, ou tout autre appareil à deux compartiments. On voit que la richesse de la dissolution diminue très inégalement dans chacune de ses moitiés. La partie qui s'appauvrit le plus rapidement est tantôt celle qui reçoit le pôle positif, tantôt celle qui reçoit le pôle négatif.

Ce phénomène est en contradiction avec les idées des physiciens relatives aux décompositions électro-chimiques. La théorie de Grotthuss qu'ils ont adoptée semble exiger que le sel disparaisse en égale quantité près des deux pôles.

MM. Daniell et Miller (1) ont signalé d'abord cette anomalie, et en la signalant, ils ont tenté de l'expliquer. Ils l'ont fait en supposant que les échanges successifs imaginés par Grotthuss n'ont pas lieu, ou qu'ils s'opèrent avec une facilité dépendant de la nature du sel. Sans rejeter absolument la théorie reçue, ils sont arrivés en fait à la renverser.

Pour faire comprendre le phénomène et l'interprétation qu'ils en ont donnée, je vais citer leurs expériences en commençant par celle qui les a conduits à l'étude des faits qui

(1) *Philos. Transact.*, année 1844.

nous occupent : c'est la décomposition du sulfate double de potasse et de cuivre. Ils opéraient la décomposition dans un vase séparé en deux parties par un diaphragme poreux. L'un des compartiments où plongeait le pôle positif était rempli d'une dissolution de sulfate double de potasse et de cuivre ; l'autre contenait de l'acide sulfurique étendu d'eau. Par cette disposition, le courant devait traverser d'abord une dissolution composée de sulfate double, puis cheminer dans l'eau acidulée qui suivait immédiatement.

Après son passage, on reconnut qu'une quantité insignifiante de sulfate de cuivre avait été décomposée. On n'en découvrit que des traces dans le liquide où plongeait le pôle négatif, tandis que ce même liquide s'était chargé du sulfate de potasse.

MM. Daniell et Miller attribuèrent la présence du sulfate de potasse dans la branche négative à une série de décompositions et recompositions successives. La chaîne de Grotthuss s'était formée entre le sulfate de potasse et l'eau acidulée (sulfate d'hydrogène). Cette eau avait échangé des molécules d'hydrogène pour des molécules de potassium. Et comme le cuivre n'était pas venu dans la branche négative, ils tirèrent cette conséquence : dans la décomposition électro-chimique, l'hydrogène ne peut s'échanger avec le cuivre.

La même expérience fut reprise avec le sulfate de cuivre, mis seul à la place du sulfate double de cuivre et de potasse. Le cuivre n'apparut pas davantage dans la branche négative.

Enfin, tout l'appareil fut rempli de sulfate de cuivre dissous dans l'eau. Après la décomposition, on reconnut que tout le métal déposé sur l'électro-chimique négatif avait disparu du compartiment négatif. Le cuivre n'avait pas cheminé d'une dissolution à l'autre.

C'est ce fait que MM. Daniell et Miller traduisirent dans l'explication que nous avons déjà citée : « *Copper appeared to refuse to exchange with itself in electrolysis.* » Le cuivre semblait refuser de s'échanger avec lui-même dans l'électrolyse.

Ainsi ils conçoivent que la décomposition s'opère par un mode tout autre que la série de décompositions et de recompositions imaginées par Grotthuss. Mais, sur ce nouveau mode, ils ne donnent aucun détail. Toute leur explication se réduit à la phrase que je viens de citer.

Avec les sels de fer, de zinc, etc., ils obtinrent des résultats analogues.

Ils étudièrent aussi quelques sels alcalins et terreux. Les uns se conduisirent comme les précédents, d'autres donnèrent des résultats en sens inverses. Mais les phénomènes n'étaient pas généralement aussi tranchés. Certains éléments, pour employer le langage de MM. Daniell et Miller, ne refusent pas de s'échanger avec eux-mêmes ; mais l'échange se fait avec peine.

L'ensemble des faits les a conduits à admettre que les éléments qui s'échangent le mieux sont ceux qui ont quelque solubilité dans l'eau. L'alumine ne s'échange pas ; la magnésie le fait un peu, la baryte de même ; l'acide carbonique assez mal, tandis que la potasse s'échange très facilement.

M. Pouillet (1), de son côté, fut amené à constater les mêmes phénomènes, en étudiant la puissance relative des pôles pour opérer les décompositions chimiques.

Dans ce but, il décomposa des sels en dissolution contenus dans des tubes en U. Un électrode de platine plongeait dans chaque branche. Ces expériences eurent pour objet les chlorures.

Avec le chlorure d'or, il reconnut qu'après le passage du courant, le liquide de la branche positive contenait autant de chlorure d'or qu'au commencement de l'expérience, tandis que celui de la branche négative en avait perdu une quantité précisément égale au poids de l'or déposé sur le fil négatif. Il expliqua le fait en admettant que la décomposition du chlorure d'or, la puissance décomposante appartient exclusive-

(1) *Comptes rendus*, t. XX, année 1845.

ment au pôle négatif. Cette conclusion s'applique aux chlorures de cuivre, de nickel, de cobalt, de zinc, etc.

Quant aux chlorures alcalins, les phénomènes sont différents : le pôle négatif, sans être exclusivement efficace, est encore prédominant pour le chlorure de magnésium ; mais c'est le contraire pour les chlorures de potassium, sodium, etc. Ici c'est le pôle positif qui devient prédominant, à tel point que le chlorure décomposé par le fluide négatif est à peine le quart de celui qui est décomposé par le positif.

Dans ces derniers temps, M. Hittorf (1) a repris la question ; il s'est occupé spécialement des sels métalliques proprement dits. et, dans des expériences faites avec le plus grand soin, il s'est attaché à étudier le phénomène dans les conditions les plus diverses : il fit varier, dans d'assez grandes limites, la température, la concentration du liquide, et enfin l'intensité du courant.

L'appareil qu'il crut devoir employer se compose de deux vases cylindriques qui peuvent se superposer l'un à l'autre. Pendant l'expérience, le vase inférieur a son ouverture tournée vers le haut, le vase supérieur son ouverture vers le bas, et leur ensemble forme comme un seul et même vase complètement fermé. Une disposition particulière permet de réunir et de séparer les deux parties de l'appareil, même quand elles sont pleines de liquide. On peut donc étudier, après le passage du courant, chaque dissolution et reconnaître les modifications qu'elle a subies. Ajoutons que l'auteur prit soin d'employer un électrode soluble pour pôle positif, afin de maintenir le sel neutre. De plus, il fit toujours arriver cet électrode dans le vase inférieur. Ce qui est important : sans cette dernière précaution, les liquides se seraient mélangés à cause de leur différence de densité.

Les expériences du savant physicien le conduisirent à ramener à des proportions beaucoup moindres les phéno-

(1) *Ann. der Physik.*, t. LXXXIX, année 1853.

mènes signalés par ceux qui l'avaient précédé. Il vit qu'après la décomposition, la dissolution de chaque compartiment avait toujours perdu une partie du sel qu'elle renfermait. Avec le sulfate de cuivre, par exemple, il reconnut que la dissolution positive fournissait jusqu'à 0,3^e du cuivre qui se déposait au pôle négatif. Avec l'azotate d'argent, à peu près quantités égales de ce sel disparaissaient des deux côtés. Le sulfate d'argent donna des résultats intermédiaires entre ceux des deux premiers sels. Enfin, l'acétate d'argent était enlevé surtout près du pôle positif, contrairement à ce qui arrivait pendant les autres décompositions.

M. Hittorf proposa une nouvelle explication de ces phénomènes. Il admit que le passage du courant s'opère par une suite de décompositions et de recompositions successives, comme dans la théorie de Grotthuss ; seulement chaque élément constitutif du sel parcourt des chemins inégaux : tantôt c'est le métal qui fait le plus long trajet au moment des recompositions (exemple : acétate d'argent), tantôt c'est l'élément non métallique (exemple : sulfate de cuivre).

Enfin, M. de la Rive (1), en rendant compte des expériences de M. Pouillet, indique une quatrième explication. Il est porté à supposer que l'eau de la dissolution, traversée par le courant, se décompose. L'hydrogène naissant au pôle négatif réduit le sel, et le dépôt du métal est dû en totalité ou en partie à une de ces actions secondaires si fréquemment observées en électro-chimie.

Cette explication ne s'applique qu'aux sels métalliques proprement dits. Lorsqu'elle fut proposée, M. Pouillet n'avait publié que ses observations sur cette espèce de sels. Maintenant elle est donc insuffisante. D'ailleurs, comme l'a dit M. de la Rive lui-même, avant d'être acceptée elle demande une vérification. Il faut reconnaître si le courant décompose l'eau dans ces circonstances. Question très diversement résolue par

(1) *Archives de l'électricité*, t. V.

les physiciens, mais sur laquelle les expériences manquent entièrement.

Tel est l'ensemble des travaux relatifs au sujet que je me suis proposé de traiter. Telles sont les explications qui ont été données.

En résumé. — Une dissolution saline, soumise à l'action du courant, perd des quantités inégales de sel, au voisinage de chaque pôle. La théorie de Grotthuss ne semble pas pouvoir rendre compte de ce phénomène. Quatre explications ont été proposées.

1° MM. Daniell et Miller supposent que les éléments du sel refusent plus ou moins absolument de s'échanger selon la théorie de Grotthuss.

2° M. Pouillet imagine que les pôles de la pile ont une puissance différente pour opérer des décompositions.

3° M. Hittorf pense que les éléments du sel forment la chaîne de Grotthuss, mais avancent de quantités inégales l'un vers l'autre.

4° M. de la Rive regarde le phénomène comme un résultat secondaire, produit par l'action de l'hydrogène naissant.

Dans le travail que j'ai entrepris sur la question, je suis arrivé à reconnaître que l'anomalie qui nous occupe était due à l'influence de l'acide et de l'alcali qui se développent dès les premiers instants de la décomposition. Je vais exposer les expériences qui m'ont conduit à cette conclusion.

DÉCOMPOSITION DES SELS MÉTALLIQUES.

La décomposition d'une dissolution saline, formée par un sel métallique, donne des résultats tout différents, selon que cette dissolution est neutre ou qu'elle contient un excès d'acide libre.

1° Lorsqu'on décompose par la pile une dissolution saline neutre et conservée neutre pendant toute l'expérience, le dépôt de métal qui s'opère au pôle négatif est dû à la décom-

position directe du sel par le courant. L'eau ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant. Lorsque, après l'électrolyse, on étudie la dissolution positive et la dissolution négative, on reconnaît qu'elles ont perdu toutes deux une quantité égale de sel ; et si l'égalité de perte n'est pas absolue, cette égalité est du moins une limite dont on s'approche d'autant plus, que l'on parvient à conserver plus parfaitement la neutralité de la dissolution.

2^o Lorsqu'on décompose une dissolution acide dès le début, le dépôt de métal au pôle négatif est en totalité, ou en partie, le résultat d'une action secondaire. L'eau acidulée est décomposée et l'hydrogène naissant réduit le sel. L'analyse des dissolutions montre que des quantités très inégales de sel disparaissent de chacune d'elles pendant l'expérience. C'est alors que les phénomènes annoncés par MM. Daniell et Miller, d'une part, et par M. Pouillet, de l'autre, se révèlent à l'observation.

Ces expériences exigent un appareil qui satisfasse à deux conditions presque contradictoires. Il faut que la dissolution positive et la dissolution négative soient séparées rigoureusement, sans cela elles peuvent se mélanger sous l'influence d'une multitude de causes ; on ne peut répondre d'aucun résultat. D'autre part, il faut absolument que les deux dissolutions communiquent entre elles : le courant doit passer de l'une à l'autre, sans intermédiaire.

J'ai satisfait autant que possible à ces deux conditions, en réunissant les deux liquides que par une ouverture de deux à trois dixièmes de millimètre, et en ayant soin de placer cette communication loin des points où les dissolutions s'altèrent par suite de l'action électro-chimique. Le mélange devient alors très difficile, et, s'il se fait, ce n'est qu'entre deux parties du liquide inaltérées ; il est sans inconvénient.

L'appareil se compose d'un flacon et d'un vase cylindrique. Le flacon est percé latéralement vers la base du goulot, d'une ouverture de deux à trois dixièmes de millimètre de diamètre. Il est destiné à contenir la dissolution négative et se place

dans le vase cylindrique dont la capacité, plus que double, reçoit la dissolution positive. Les surfaces du liquide, dans l'un et l'autre vase, ne doivent arriver que juste au niveau de l'ouverture. Enfin, les deux électrodes entourés de tubes de verre plongent jusqu'au fond des vases. C'est là qu'ils viennent en rapport avec les liquides, c'est-à-dire très loin du point où l'ouverture de communication est pratiquée.

Voici maintenant la marche suivie dans chaque expérience.

On façonnait un électrode positif avec le métal même qui entrait dans la composition du sel à étudier. Le plus généralement on le formait d'une large lame attachée perpendiculairement à un fil et arrondie de manière à pouvoir entrer dans le vase cylindrique, en contournant le flacon. Cette lame, descendue dans le vase cylindrique, venait à en toucher le fond, tandis que le fil entouré d'un tube de verre arrivait au dehors pour être mis en communication avec le pôle positif de la pile. On disposait de la même manière, dans le flacon, une lame étroite de platine. On versait ensuite, avec une burette graduée, la dissolution saline, titrée d'avance, et le volume observé permettait de déduire le poids de sel introduit dans chaque compartiment. Enfin, le courant était fermé et l'on s'arrangeait pour qu'il circulât en même temps à travers un voltamètre à gaz, servant à reconnaître la marche de la décomposition. Après un certain temps l'expérience était arrêtée et l'analyse du liquide contenu dans les flacons, la détermination du poids du métal reçu par la lame négative faisaient connaître le résultat.

AZOTATE D'ARGENT. — Deux expériences ont été exécutées avec ce sel : la première sur une dissolution neutre, la deuxième sur une dissolution acide.

Expérience I. — On soumet à l'expérience une dissolution neutre d'azotate d'argent.

On pèse l'électrode positif.

On verse les dissolutions dans les deux vases.

Volume versé dans le vase positif P. . . .	^{cc.} 28,6
Volume versé dans le vase négatif N. . . .	26,7

On fait passer le courant d'une pile de six éléments. L'expérience dure quarante-huit heures. On enlève le flacon, les électrodes, on lave, etc.

Les pesées des électrodes sont :

Perte de poids de la lame P	0,140 ^{gr.}
Poids d'argent déposé sur la lame N	0,140

Chacune des dissolutions est évaporée dans une capsule avec de l'acide chlorhydrique. On fond le chlorure, on pèse. Du poids du chlorure, on déduit :

Poids d'argent contenu dans la dissol. P.	0,278 ^{gr.}
Poids d'argent N.	0,138
Total.	0,416

Ce total est précisément égal au poids d'argent contenu dans la dissolution au début de l'expérience, puisque les 140 milligrammes d'argent déposés au pôle négatif se sont dissous au pôle positif.

Partageant ce poids 0^{gr.},416 proportionnellement au volume de liquide introduit dans chaque partie de l'appareil, nous trouvons qu'avant le passage du courant la dissolution négative contenait 0^{gr.},214. Mais à la fin elle n'en renferme que 0^{gr.},138. La perte de ce côté a donc été 0^{gr.},073.

On voit par le même calcul que la perte de la dissolution positive a été 0^{gr.},067. Seulement, dans ce dernier calcul, il faut tenir compte de l'argent dissous qui s'est introduit pendant l'expérience.

En résumé, 140 milligrammes d'argent se sont déposés. La dissolution positive a perdu 67 et la dissolution négative 73. Le dépôt s'est donc formé à peu près également aux dépens des deux dissolutions. Le résultat est presque exactement celui auquel on devait s'attendre, d'après les idées généralement reçues sur le phénomène de la décomposition d'un sel.

Toutefois, la petite anomalie qui apparaît encore ne doit pas être passée sous silence; elle n'est pas la suite d'une erreur d'analyse.

Le dosage de l'argent n'en comporte pas d'aussi considérables, et même, dans les conditions spéciales où je me trouvais, j'ai pu simplifier le procédé ordinaire, en ramenant l'opération à une simple évaporation à douce température. Les incertitudes dans la mesure des volumes introduits dans chaque compartiment sont plus graves, il est vrai, mais elles ne peuvent amener qu'une erreur de 1 ou 2 milligrammes au plus. Ce n'est donc pas là qu'il faut chercher la raison de toute la différence observée; mais elle s'explique par l'expérience suivante. Une très petite quantité d'acide que le sel pourrait avoir retenue après sa cristallisation, ou même qui serait devenue libre pendant l'électrolyse, suffit pour leur rendre raison.

Expérience II. — J'ai préparé une dissolution d'azotate d'argent dans un état de concentration identique avec celui de la dissolution précédente. Mais tandis que la première avait été employée neutre, celle-ci était décidément acide; du reste, à part cette différence, l'opération a été conduite comme la première. Pour me placer dans des conditions aussi semblables que possible à celle de la première expérience, je les ai exécutées toutes deux simultanément: le même courant passait de l'un des appareils à l'autre.

Voici les résultats :

	cc.
Volume de la dissolution P.	28,4
Volume N	28,0

Après le passage du courant :

	gr.
Perte de poids de la lame P.	0,440
Poids d'argent déposé sur la lame N.	0,440

Et d'autre part :

Poids d'argent contenu dans la diss. P.	0,349
Poids. N.	0,069

Si l'on calcule les résultats définitifs, on voit qu'avant le passage du courant, la dissolution négative était chargée de 0^{gr.},209 d'argent, et que dans le cours de l'électrolyse, elle a

perdu 0^{sr}.140, c'est-à-dire exactement le poids d'argent déposé. La perte de la dissolution positive a été nulle.

Ici nous retrouvons un des faits annoncés par MM. Daniell et Miller, et par M. Pouillet. Nous constatons une profonde altération subie par la dissolution négative, tandis que la dissolution positive est restée intacte ; nous constatons une de ces inégalités qui ont si vivement préoccupé les physiciens, mais en même temps nous saisissons la cause qui l'a produite. Cette cause est la présence de l'acide libre ; il n'y a pas à en douter, car une dissolution neutre n'a rien présenté de semblable.

Je me suis expliqué ce rôle de l'acide en me rappelant deux faits connus : le pouvoir conducteur de l'eau acidulée (pouvoir que l'on utilise souvent en électro-chimie) et l'action réductrice que peut exercer l'hydrogène naissant sur une dissolution saline. La théorie du phénomène s'est alors développée d'elle-même ; la voici : Le courant a trouvé sur son passage une dissolution complexe d'acide et de sel neutre ; il a traversé et décomposé de préférence le meilleur conducteur, l'eau acidulée, et le métal déposé n'est qu'un produit secondaire dû à l'hydrogène naissant. Ce métal a été enlevé tout entier à la dissolution négative, parce que l'hydrogène n'a pu agir qu'au sein du liquide où il s'est dégagé. Quant à la dissolution positive, elle a dû rester intacte, puisqu'elle s'est trouvée comme soustraite à l'action du courant qui circulait à travers l'acide.

Cette explication me paraît incontestable, et je crois que les physiciens ne feront aucune difficulté de l'admettre. Toutefois, je pense devoir donner encore quelques développements. Sans cela, je craindrais que ma pensée, exposée trop rapidement, ne fût mal comprise.

Il est bien entendu, d'abord, que je ne regarde pas le sel comme absolument soustrait à l'action du courant par suite de la présence de l'acide. J'admets, au contraire, qu'il sert au passage d'une partie de l'électricité, mais d'une petite partie seulement. Dans l'expérience que j'ai citée, nous n'avons, il est vrai, constaté aucun indice de l'action directe du courant

sur le sel. Il n'en faut pas conclure cependant que cette action a été nulle ; on doit seulement reconnaître qu'elle a été assez faible pour s'être dissimulée au milieu des erreurs possibles de l'expérience.

Faut-il maintenant imaginer que chacun des corps qui forment le mélange conduise le courant, comme il l'aurait fait s'il avait été seul ? Je n'affirme rien de pareil : ce serait une question nouvelle à étudier. Je dis seulement que si le courant circule dans un mélange, il traverse et décompose de préférence le corps dont la conductibilité est la plus grande ; mais je ne me crois pas autorisé à préciser dans quelles proportions la décomposition s'opère.

Je n'ai pas toutefois négligé la détermination des conductibilités. Elle était utile ; il fallait constater si le pouvoir conducteur de l'acide était réellement beaucoup plus grand que celui du sel qui s'y trouvait mélangé. J'ai fait cette détermination par le procédé de M. Wheatstone (1) légèrement modifié, en tenant compte des précieuses observations de M. Despretz (2) sur les causes d'inconstance de la pile et sur les difficultés que présente la mesure des intensités des courants. J'ai opéré sur deux dissolutions d'acide azotique et d'azotate d'argent, chargées, l'une d'acide, l'autre de sel, comme l'avait été la dissolution soumise à l'action électrochimique. J'ai vu que si l'on représente par 1 la conductibilité de la dissolution saline, il faut représenter par 48 celle de l'eau acidulée ($\text{AzO}^5 \text{ 150HO}$).

Les valeurs des deux conductibilités sont, on le voit, très différentes. Elles suffisent amplement pour expliquer le résultat obtenu, qui prend dès lors sa place au milieu de phénomènes déjà étudiés.

AZOTATE DE CUIVRE. — Ce sel fut obtenu par la purification de l'azotate du commerce. Après plusieurs cristallisations, qui avaient surtout pour but d'enlever l'excès d'acide qu'il aurait pu contenir, le sel pur a été soumis à l'électrolyse.

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. X.

(2) *Comptes rendus*, t. XXXIV et XXXV.

Des expériences exécutées sur ce sel au début de ce travail, alors que je cherchais à pénétrer la question, m'ont fait voir combien la neutralité était difficile à maintenir, si difficile que je me suis vu forcé d'y renoncer. L'acide s'est toujours développé pendant le cours de l'électrolyse.

Mais si je n'ai pu éviter sa présence et le trouble qu'elle apporte dans les phénomènes, j'ai reconnu du moins dans les expériences que le sel tend à disparaître également de chaque partie de la dissolution, à mesure que l'influence perturbatrice de l'acide est écartée.

Expérience I. — Cette expérience fut conduite exactement comme celles qui précèdent.

Voici les résultats :

Volume de la dissolution P.	26,7
Volume de la dissolution N.	26,7

On laisse passer un faible courant pendant quatre jours, et l'on trouve :

Perte de poids de la lame P.	^{gr.} 0,0655
Poids du cuivre déposé sur N.	0,0690

L'analyse des deux dissolutions est faite par l'évaporation suivie de la calcination de l'azotate; on obtient pour les poids d'oxyde de cuivre :

Poids d'oxyde de la dissolution P.	^{gr.} 0,3015
Poids d'oxyde de la dissolution N.	0,1940

D'où il est aisé de déduire les pertes de chaque dissolution. On trouve que 25 milligrammes de cuivre ont disparu de la dissolution positive; 44^{millig.}5 de la dissolution négative.

Ce résultat manifeste une inégalité considérable entre les poids de sel que chaque branche a perdus; ces poids sont à peu près dans le rapport de 1 à 2 : ils sont loin de l'égalité. Mais aussi le liquide n'est pas resté neutre; 69 milligrammes de métal se sont déposés, et tout l'acide mis en liberté n'est venu enlever au pôle négatif que 65 milligrammes insuffi-

sants pour le neutraliser; il est demeuré libre en partie. C'est lui qui a troublé le phénomène. On pourra s'en convaincre par les deux expériences qui suivent :

Expérience II. — S'il était possible d'étudier le phénomène au premier moment, lorsque le courant commence à circuler dans la dissolution neutre, et que l'acide libre n'est pas encore présent, on saisirait avec certitude le mode vrai suivant lequel la décomposition s'opère. Mais la réalisation d'une telle idée me paraît impraticable.

Dès que les premières particules de sel se décomposent, l'influence perturbatrice de l'acide prend naissance.

Toutefois, l'acide ne se développe que peu à peu; son influence est faible d'abord, et les premiers milligrammes de métal qui se déposent proviennent d'une dissolution presque neutre. Si donc nous arrêtons le courant lorsqu'un poids faible de métal aura recouvert le pôle négatif, nous pourrions obtenir une approximation de la vérité.

Cette expérience fut répétée avec une dissolution identique avec celle qui avait servi pour la première expérience.

Voici les résultats :

Volume de la dissolution P	cc.	27,75
Volume de la dissolution N		27,70

On laisse le courant traverser.

Perte de poids de la lame P.	gr.	0,039
Poids du cuivre déposé sur N		0,040

Les analyses donnent :

Poids d'oxyde de cuivre de la dissol. P.	gr.	0,236
Poids d'oxyde de cuivre de la dissol. N.		0,229

D'où l'on déduit que 16^{millig.},7 ont disparu de la dissolution positive et 23^{millig.},2 de la dissolution négative.

Nous observons encore ici une inégalité entre les poids du sel que chaque dissolution a perdus; mais l'inégalité est pro-

portionnellement beaucoup moindre. Elle a changé du simple au double, par cette seule circonstance que nous avons pris des dispositions plus favorables pour qu'une moindre quantité d'acide devint libre.

Expérience III. — J'ai tenté, dans cette nouvelle expérience, de serrer encore de plus près les résultats premiers de la décomposition.

En conséquence, j'ai arrêté le courant lorsque 24 milligrammes de métal s'étaient déposés. Je me servais d'ailleurs de la même dissolution qui avait été employée dans les expériences précédentes.

Voici les résultats :

Volume de la dissolution négative N.	cc.	27,8
Ce volume contient, d'après les dosages des expériences I et II, un poids de cuivre.	gr.	0,205

On fait passer le courant. Après quatre jours on l'arrête et l'on trouve :

Poids du cuivre déposé sur la lame N.	gr.	0,024
Poids du cuivre restant dans la dissol. N.		0,192

De ces nombres, il est aisé de conclure que les dissolutions ont perdu :

La dissolution négative	gr.	0,013
La dissolution positive.		0,011

Si l'on compare ce résultat à ceux des expériences I et II, on voit se manifester la tendance à l'égalité entre les pertes effectuées par chaque dissolution. Cette égalité paraît donc une limite dont on s'approche à mesure que l'on prend plus de soin pour éviter la présence de l'acide libre.

Cette difficulté de maintenir neutre la dissolution saline s'est présentée dans toutes les expériences que je vais faire connaître. Une partie de l'acide devenait libre. Je l'ai constaté par la pesée des électrodes, avant et après le passage du

courant. Toujours le poids de métal déposé était plus considérable que le poids de métal dissous, du moins quand je me servais d'une dissolution préalablement neutre.

J'ai reconnu, de plus, que la dissolution négative perdait une plus forte quantité de sel que la dissolution positive. Mais l'acide qui est devenu libre et dont les précédents observateurs n'ont pas tenu compte, exige absolument une telle inégalité. Il peut lui donner naissance. Il l'explique.

SULFATE DE ZINC. — Je pensais rencontrer dans le sulfate de zinc un sel satisfaisant aux conditions que nécessitent ces expériences. J'étais persuadé que l'acide sulfurique et l'oxygène, développés au pôle positif sur la lame de zinc, s'en saisiraient, et que l'acide serait neutralisé.

Mais il n'en fut pas ainsi : l'acide resta libre en partie et altéra la dissolution. A la fin de l'expérience, cette altération était arrivée à ce point, que 272 milligrammes s'étaient déposés au pôle négatif, tandis que 263 seulement s'étaient redissous au pôle positif. Le poids d'acide, capable de former un sulfate avec 9 milligrammes de zinc, se trouvait donc en dissolution avec le sel neutre. La présence de cet acide doit, nous le savons déjà, rendre inégaux les poids de sel décomposé dans chaque branche. C'est ce que le résultat suivant confirme :

440 milligrammes de zinc ont disparu de la dissolution positive et 462 milligrammes de la dissolution négative.

Voici les détails de l'expérience :

Perte de poids de la lame P.	gr. 0,263
Poids de zinc déposé sur la lame N.	0,272

Analyse des dissolutions.

Poids du zinc restant dans la dissol. P.	gr. 0,380
Poids de zinc restant dans la dissol. N.	0,067

Conclusions.

Avant le passage du courant, chaque dissolution contenait:

La dissolution P.	gr. 0,227
La dissolution N.	0,229

Par conséquent, les dissolutions ont perdu :

La dissolution P.	0,410
La dissolution N.	0,162

L'inégalité des pertes est très sensible; mais loin de nous inviter à construire une théorie nouvelle, elle se présente comme une conséquence nécessaire des faits déjà connus.

J'ai exécuté une seconde expérience avec la même dissolution rendue préalablement acide.

Pendant le passage du courant, il ne s'est pas déposé de métal sur l'électrode négatif. On voyait d'abondantes bulles d'hydrogène s'y dégager. Ces bulles, malheureusement, agitaient les dissolutions, et amenaient leur mélange.

Après le passage du courant, la pesée de l'électrode positif (zinc amalgamé) me fit reconnaître que 0^{gr},266 de zinc s'étaient dissous. L'analyse des dissolutions indiqua que la dissolution négative s'était enrichie de 41 milligrammes de métal, aux dépens de la dissolution positive. Une partie importante de ces 41 milligrammes me paraît devoir être attribuée à un mélange occasionné par le dégagement de l'hydrogène. L'agitation produite par ce dégagement fait passer les liquides d'un compartiment dans l'autre. Le sulfate de zinc, qui se forme par l'attaque de l'électrode positif, vient alors en partie dans la dissolution négative et l'enrichit.

CHLORURE DE ZINC. — J'ai tenté les mêmes expériences avec le chlorure de zinc. Il semblait que la puissante affinité du chlore pour les métaux devait assurer la conservation de la neutralité. Il n'en fut pas ainsi. Tandis que sur l'électrode négatif il se formait un dépôt de métal pesant 87 milligrammes, 80 milligrammes seulement étaient enlevés à l'électrode positif. Du chlore restait donc libre à l'état naissant, et probablement il se combinait à l'hydrogène de l'eau, pour donner de l'acide chlorhydrique.

Dans ces conditions, on devait attendre que le résultat de l'électrolyse indiquerait la présence de l'acide. J'ai trouvé, en

effet, que la dissolution positive perdait 31 milligrammes de métal, tandis que la dissolution négative en perdait 56.

SULFATE D'ARGENT. — Deux expériences, exécutées sur ce sel employé neutre au début, n'ont pas pu se continuer dans les conditions de neutralité primitive. Le liquide est devenu très décidément acide. Le papier de tournesol accusait fortement la modification survenue, et les pesées des électrodes ont montré que tout l'argent déposé au pôle négatif était loin de s'être redissous au pôle positif. Aussi, on verra l'influence de l'acide se manifester énergiquement. L'inégalité entre les poids du sel enlevé à chaque branche apparaît très saillante.

Voici le résultat de deux expériences dont j'abrège les détails.

Expérience I. — Sur l'électrode négatif, il s'est déposé 0^{sr},455 d'argent; et en même temps 0^{sr},064 ont disparu de la dissolution positive, 0^{sr},091 de la dissolution négative.

Expérience II. — Sur l'électro-négatif il s'est déposé 0^{sr},70 d'argent, et en même temps 0^{sr},030 ont disparu de la dissolution positive; 0^{sr},040 de la dissolution négative.

Je n'insiste pas sur ces deux expériences; elles se discuteraient comme celles qui précèdent.

SULFATE DE CUIVRE. — Ce sel a été préparé par l'action de l'acide sulfurique sur la tournure de cuivre calciné après addition d'acide azotique, il a été ensuite soumis à quatre cristallisations successives.

Les dissolutions ont été analysées par la méthode de M. Pelouze.

Des expériences que je vais citer ont été exécutées dans un tube en U, alors que je n'avais pas encore imaginé l'appareil qui m'a servi définitivement. Je les donne pour montrer le rôle de l'acide, mais je ne les présente pas comme fournissant des résultats précis. Dans un appareil tel qu'un tube en U, le mélange des dissolutions s'opère trop aisément.

Voici le résumé de deux expériences, l'une exécutée sur

une dissolution acide, l'autre sur la même dissolution neutre à l'origine.

	Neutre. gr.	Acide. gr.
Après le passage du courant, on trouve sur l'électrode négatif un poids de cuivre.	0,150	0,150
La dissolution négative contenait au début un poids de cuivre	0,192	0,208
A la fin, elle contient	0,112	0,063

Conclusions.

Perte de la dissolution négative.	0,080	0,145
Perte de la dissolution positive.	0,070	0,005

La signification de ces deux résultats est nette. Avec la dissolution primitivement acide, le sel disparaît presque entièrement de la branche négative seule. La décomposition n'est qu'un phénomène secondaire. Avec la dissolution primitivement neutre, le résultat est tout différent et la faible inégalité entre l'appauvrissement des deux branches trouve sa raison dans ce fait que la neutralité ne s'est pas conservée.

Je terminerai cette série d'expériences en en citant une dernière, facile à répéter et qui met en évidence le rôle de l'acide, sans qu'on soit obligé d'exécuter d'analyse.

On introduit des volumes égaux d'une même dissolution de sulfate de cuivre dans deux tubes en U aussi semblables que possible. On verse, dans l'un d'eux, un volume d'acide sulfurique, dans l'autre le même volume d'eau distillée, puis on agite. Par ce procédé, on obtient des dissolutions toutes deux dans le même état de concentration. Mais l'une est rendue acide, l'autre est conservée neutre. On fait alors circuler un même courant à travers les deux appareils placés à la suite l'un de l'autre. La dissolution contenue dans la branche négative de chaque tube se décolore ; mais la décoloration est beaucoup plus rapide là où l'acide libre a été ajouté. Un simple coup d'œil suffit pour donner une idée exacte de la différence entre les deux modes de décomposition.

Acétate d'argent.—Jusqu'à présent tous les sels que nous avons étudiés ont présenté cette analogie que la dissolution la plus appauvrie, après le passage du courant, était la disso-

lution négative. Tous les physiciens qui se sont occupés de la question sont arrivés au même résultat. Je crois l'avoir expliqué.

Cependant M. Hittorf cite un sel qui fait exception. C'est l'acétate d'argent. Le savant physicien a trouvé, en traitant une dissolution neutre, que la branche positive était celle qui éprouvait la perte la plus considérable.

Je ne pense pas devoir m'arrêter longuement sur ce fait particulier. Il se présente dans des conditions qui exigeraient une étude toute spéciale. L'acide organique, qui entre dans la composition du sel, est un élément dont il faudrait reconnaître l'influence. Il amène une complication nouvelle à dé mêler. Ce serait toute une grande question à traiter : celle de l'électrolyse des matières organiques.

Ajoutons que l'expérience de M. Hittorf dura très longtemps (quatre jours), et il est bien peu probable que les liquides des deux compartiments de son appareil ne se soient pas mélangés pendant ce temps, car ils communiquaient par une surface extrêmement large. Une rapide exécution dans les expériences pouvait seule donner aux résultats la certitude suffisante.

DÉCOMPOSITION DES SELS ALCALINS ET TERREUX.

Une dissolution neutre d'un sel alcalin ou terreux cesse d'être neutre aussitôt qu'un courant la traverse. Elle devient acide au pôle positif, alcaline au pôle négatif. Dès lors l'action du courant ne s'exerce plus uniquement sur le sel, mais elle s'exerce sur un mélange complexe de sel, d'acide et d'alcali.

Jusqu'à présent les physiciens ne se sont point préoccupés du rôle que pouvaient jouer les deux substances nouvelles, introduites au sein de la dissolution. Ils n'ont pas cherché comment elles pourraient modifier le phénomène

principal, et même ils ont admis tacitement que leur influence était nulle ou tout au moins négligeable.

J'ai reconnu cependant que l'acide et l'alcali, mélangés à la dissolution saline neutre, donnent naissance aux phénomènes découverts par MM. Daniell et Miller, et par M. Pouillet.

J'y ai été conduit en étudiant séparément le rôle de chacun de ces corps. Voici les résultats de mes recherches.

1° Quand le courant traverse une dissolution saline, constamment acide, dans la moitié où plonge le pôle positif, constamment neutre dans l'autre moitié, on trouve que le sel disparaît inégalement des deux côtés. C'est la branche positive qui s'appauvrit le moins.

2° Quand le courant traverse une dissolution toujours neutre près du pôle positif, toujours alcaline près du pôle négatif, le résultat est inverse du précédent. C'est de la branche négative que le sel disparaît en moindre quantité.

3° Enfin, si le courant traverse une dissolution constamment neutre des deux côtés, les deux parties de la dissolution perdent des quantités égales de sel.

SULFATE DE POTASSE. — Voici trois expériences exécutées avec le sulfate de potasse. Elles prouvent ce que je viens d'avancer.

Pour les exécuter, je me suis servi d'un tube en U, dont les deux branches verticales assez larges (2 centimètres de diamètre) sont réunies par un tube long et étroit (longueur 7 centimètres, diamètre 2 millimètres).

Un robinet de verre, placé au milieu du tube de communication, permet de séparer les liquides des deux branches, quand la sûreté des manipulations l'exige ; ce qui arrive plusieurs fois dans le cours de chaque opération.

Expérience I. — J'ai recherché, dans cette expérience, comment s'opérait la décomposition lorsque la dissolution positive se trouvait mêlée avec un excès d'acide, et que la dissolution négative était maintenue à l'état neutre.

La condition à laquelle doit satisfaire le liquide placé au

pôle positif, est facile à remplir. Elle le sera complètement par une certaine quantité d'acide introduite à l'avance.

Quant à satisfaire à cette autre condition que la dissolution négative reste toujours neutre, j'y suis parvenu en neutralisant, par une liqueur acide titrée, l'alcali, dès que le courant le faisait apparaître. Mais en même temps, afin que l'égalité de niveau pût se maintenir dans les deux branches, sans que le liquide de l'une passât dans l'autre, j'avais soin de verser dans la branche positive un volume égal de la liqueur titrée.

Voici l'opération détaillée.

Je verse dans le tube en U une dissolution saline neutre qui se met de niveau dans les deux branches. Je ferme le robinet. J'introduis poids égaux d'acide et d'eau : l'acide dans la branche positive, l'eau dans la branche négative. Et après avoir agité, j'ouvre le robinet de nouveau.

L'expérience est préparée. Je fais passer le courant.

Au moyen de quelques gouttes de tournesol, introduites d'avance, je puis suivre la marche de la décomposition.

Sitôt que la dissolution négative, que je ne perds pas de vue, devient alcaline, j'y verse une goutte, quelquefois deux, d'une liqueur composée d'acide sulfurique étendu et titré. Immédiatement, de l'autre côté, je verse la même liqueur et en même quantité.

Je continue ainsi tout le temps de l'expérience.

Je sais d'ailleurs la quantité d'acide introduite à chaque instant, car l'acide est dans deux burettes graduées, l'une affectée au service de la branche positive, l'autre au service de la branche négative.

L'expérience a duré sept heures. J'ai trouvé la dépense de chaque burette égale à 6^{cc},7, et d'après le titre de l'acide, j'en ai conclu que 0^{gr},645 de sulfate de potasse ont été formés dans la dissolution négative, aux dépens de l'alcali libre, développé par l'action électro-chimique.

Je procède à l'analyse des dissolutions. A cet effet, je les introduis dans deux capsules de porcelaine. Je neutralise

l'acide libre de la dissolution positive, au moyen d'une solution de potasse titrée, et j'évapore à sec.

Les poids du sulfate de potasse, contenus dans chaque capsule, sont :

Poids du sel de la capsule P	^{gr.} 4,156
Poids du sel de la capsule N	4,113

Pour connaître le poids de sulfate de potasse que renfermait la dissolution positive à la fin de l'expérience, il faut retrancher de 4,156 le poids 3,443 de sulfate que l'on a formé lors de la neutralisation de l'acide libre. Il reste 0,713.

De même 0,645, poids de sel formé par la neutralisation de l'alcali, doit être retranché du poids total de sel 4,113, trouvé par évaporation de la dissolution négative. Il reste 0,468.

En résumé, les deux dissolutions renfermaient le même poids de sulfate de potasse, au commencement de l'expérience, tandis qu'après le passage du courant elles en contiennent des poids inégaux. La dissolution positive est celle qui s'est le moins appauvrie; l'acide libre qui s'y trouvait mélangé semble l'avoir préservée de l'action du courant.

Expérience II. — Cette seconde expérience avait pour but d'étudier l'action de l'alcali qui se développe au pôle négatif. Elle fut exécutée dans des conditions convenables pour que la présence de cet alcali fût la seule cause qui troublât le phénomène de décomposition du sel neutre.

Dans ce but, j'ai suivi un mode d'opérer analogue à celui de la première expérience.

La dissolution négative était rendue fortement alcaline au début; la dissolution positive était conservée neutre, au moyen d'alcali titré. Tout était d'ailleurs conduit, même dans les détails, comme nous l'avions fait dans le premier cas.

Lorsque l'expérience fut arrêtée, 6^{cc},85 de dissolution alcaline avaient été dépensés par chaque burette.

On neutralise, on évapore à sec, et l'on trouve :

Poids de sel de la dissolution P.	^{gr.} 4,000
Poids de sel de la dissolution N.	3,085

Ces deux poids renferment les poids de sulfate qui ont échappé à la décomposition et les poids de sel formés quand on a neutralisé l'acide et l'alcali.

Si l'on retranche ces derniers poids, on a définitivement pour les poids de sulfate qui n'ont pas été décomposés :

Poids de sel contenu dans la dissolution P.	^{gr.} 0,340
Poids de sel contenu dans la dissolution N.	0,554

Ce résultat est analogue au précédent.

Au commencement de l'expérience, les deux branches du tube contenaient la même quantité de sel; à la fin, elles en renferment des quantités inégales : 0,340 et 0,554.

C'est la branche positive qui s'est principalement appauvrie.

La dissolution négative a donc été préservée par l'alcali qui s'y trouvait dilué.

Expérience III. — Dans cette expérience, je me suis proposé de rechercher comment la décomposition s'opère, quand les deux dissolutions restent neutres pendant le passage du courant.

Je suis arrivé très approximativement à ce but en neutralisant l'acide et l'alcali dès qu'ils apparaissaient dans chaque branche. Je le faisais au moyen de liqueurs titrées qui pouvaient se neutraliser l'une l'autre à volume égal.

La dissolution neutre est donc soumise à l'action du courant.

Pendant que la décomposition s'opère, je verse goutte à goutte la liqueur titrée alcaline dans la branche positive, la liqueur titrée acide dans la branche négative, de façon à maintenir la neutralité des dissolutions.

L'expérience a été arrêtée lorsque la dépense de chaque burette s'est trouvée égale à 6^{cc},6, correspondant à 0^{gr},635 de sel décomposé.

Après évaporation à sec, je pèse et je trouve :

Poids de sel contenu dans la dissolution P.	0,905 ^{gr.}
Poids de sel contenu dans la dissolution N.	0,899

Ces deux poids sont égaux dans les limites de précision que comporte ce genre d'expériences.

Ainsi, nous constatons que la décomposition du sel neutre s'est opérée aux dépens des deux dissolutions.

Le sel décomposé a disparu de l'une et de l'autre en égale quantité.

Nous ne retrouvons plus les inégalités si singulières qui accompagnent le phénomène quand la neutralité du sel est altérée.

Nous venons de reconnaître l'influence de l'acide et de l'alcali; nous avons mesuré la valeur des perturbations que ces deux éléments font subir au phénomène principal; nous devons maintenant chercher à pénétrer plus intimement leur mode d'action, et tâcher d'expliquer comment il peut se lier à l'ensemble des théories électro-chimiques.

L'explication me paraît devoir se rattacher à la conductibilité de l'acide et de l'alcali; elle est si simple que je ne pense pas devoir la développer longuement. Je me contenterai de la formuler. Le courant qui traverse une dissolution acide ou alcaline ne chemine pas tout entier à travers le sel; il passe en partie par la voie que lui offre l'acide ou l'alcali. C'est ainsi que la présence de l'un ou l'autre de ces corps semble préserver le sel de la décomposition.

J'ai soumis cette manière de voir à un certain nombre d'épreuves, et j'ai toujours reconnu qu'elle rendait compte des faits observés. Aucun ne l'a contredite.

Comme exemple, je rapporterai mes expériences sur l'azotate de potasse.

AZOTATE DE POTASSE. — Ce sel est formé d'un acide dont la conductibilité est considérable. L'acide azotique est deux fois plus conducteur que la potasse. Ce fait m'a conduit à penser que ces deux corps devaient exercer une influence inégale

pendant la décomposition. L'expérience a justifié cette prévision ; l'azotate soumis à l'électrolyse a été préservé de l'action du courant, principalement dans la branche positive, où l'influence de l'acide s'exerce.

L'appareil dont je me suis servi dans les expériences qui suivent se compose de deux tubes fermés à leur partie inférieure par un diaphragme membraneux. Ces deux tubes fixés l'un à côté de l'autre, dans un vase cylindrique au fond duquel ils parviennent, reçoivent la dissolution positive et la dissolution négative. On les met en communication au moyen d'une petite quantité de la dissolution saline que l'on verse dans le vase où ils pénètrent.

Expérience I. — Dans cette expérience, j'ai décomposé la dissolution neutre, mais j'ai abandonné l'action à elle-même. Je ne me suis pas occupé de neutraliser l'acide et l'alcali dès qu'ils se présentaient.

Après avoir arrêté le courant, j'ai vu que le sel avait disparu, surtout de la branche négative.

Voici le tableau de l'expérience :

Avant le passage du courant, on verse la dissolution saline dans chaque tube, avec une burette graduée.

Volume contenu dans le tube P.	cc. 21,2
Volume contenu dans le tube N.	21,0

Ces volumes de dissolution contiennent les poids suivants d'azotate de potasse :

Poids de sel de la dissolution P.	gr. 4,601
Poids de sel de la dissolution N.	4,586

Après le passage du courant, on neutralise l'alcali en N ; il faut employer 5^{cc},7 d'acide azotique titré, qui forment 1^{gr},137 de sel. On évapore à sec, on pèse, et l'on trouve :

Poids de sel de la dissolution P.	gr. 4,437
Poids de sel de la dissolution N.	2,050

Retranchons de ce dernier poids le poids de sel formé par la neutralisation de l'alcali.

Comparons ensuite la quantité d'azotate qui reste dans chaque branche à celle qui avait été introduite. Nous verrons que les pertes se sont réparties comme il suit :

Perte de la dissolution P.	gr. 0,464
Perte de la dissolution N.	0,713

Expérience II. — J'ai tenté d'exagérer le phénomène en rendant dès le début la dissolution négative alcaline, la dissolution positive acide, et cela comme elles l'auraient été après une action prolongée du courant. J'ai complètement réussi.

Voici les résultats :

Les deux dissolutions soumises à l'expérience avaient pour volume :

La dissolution P.	cc. 48,8
La dissolution N.	48,7

Lorsqu'on arrêta l'expérience, 0^{gr},932 de sel avaient été décomposés.

On trouva que ce sel avait disparu de chaque branche dans les proportions suivantes :

Perte de la dissolution P.	gr. 0,288
Perte de la dissolution N.	0,644

Ces pertes sont très inégales ; elles le sont beaucoup plus que celles que nous avons constatées dans le cas précédent.

C'est une confirmation de l'explication que nous avons présentée.

Expérience III. — J'ai rendu l'inégalité encore plus considérable en laissant à l'état neutre la dissolution négative et en rendant dès le début la dissolution positive décidément acide.

J'ai conduit d'ailleurs l'opération comme je l'avais déjà fait précédemment. Je n'insisterai pas.

Lorsqu'on arrêta l'action du courant 0^{gr},785 d'azotate de potasse avaient été décomposés. Les pertes de chaque dissolution étaient :

Perte de la dissolution P	^{gr.} 0,224
Perte de la dissolution N	0,561

Le rapport des pertes est ici plus loin de l'égalité qu'il ne l'avait été jusqu'à présent. — Ainsi toute cause qui tend à faire prédominer l'action de l'acide ne laisse aucun doute.

Expérience IV. — Je suis arrivé à diminuer la perte de la branche négative, en rendant alcaline le dissolution contenue dans cette branche. Quant à la dissolution contenue dans la branche positive, elle était neutre au début ; mais elle devenait acide par le passage du courant.

J'ai trouvé après la décomposition de 1,017 de sel que les pertes de chaque dissolution étaient :

Perte de la dissolution P	^{gr.} 0,427
Perte de la dissolution N	0,590

Ce rapport entre les pertes se rapproche de l'unité plus que dans toutes les expériences précédentes. Il est évident qu'on pourrait le rendre égal à 1, par une plus forte dose d'alcali.

AZOTATE DE SOUDE. — Avec l'azotate de soude, j'ai obtenu des résultats semblables. Je vais faire connaître rapidement deux expériences exécutées avec ce sel.

Expérience I. — La dissolution employée est neutre.

Par le passage du courant 1,464 de sel a été décomposé, et les pertes des deux branches se sont réparties ainsi qu'il suit :

Perte de la dissolution P	^{gr.} 0,612
Perte de la dissolution N	0,852

Expérience II. — La dissolution P a été rendue préalablement acide.

Par le passage du courant, 0 ,996 de sel ont été décomposés, et les pertes se sont réparties ainsi qu'il suit :

	gr.
Perte de la dissolution P.	0,286
Perte de la dissolution N.	0,714

SULFATE DE MAGNÉSIE. — Ce sel en se décomposant donne un acide soluble qui se mélange à la dissolution positive, et un alcali insoluble qui se dépose au pôle négatif. De là j'ai pensé que le sulfate de magnésie devait disparaître inégalement dans les deux branches, et que la branche négative perdrait la majeure partie du sel décomposé. Les phénomènes se sont passés ainsi que je l'avais prévu.

J'ai opéré comme dans les expériences précédentes.

Un volume de 55^{cc},2 d'une dissolution neutre a été versé dans l'appareil ; il contenait 5^{gr},537 de sel. Lorsque le courant fut arrêté, 4^{gr},557 de sulfate de magnésie avaient subi la décomposition. Les pertes étaient les suivantes : la dissolution P avait perdu 0^{gr},541 de sel ; la dissolution N en avait perdu 4^{gr},016.

CHLORURES ALCALINS. — J'ai tenté quelques expériences sur les chlorures alcalins ; mais je me suis vu obligé de ne pas poursuivre. Au pôle positif, il se formait des quantités considérables de perchlorate. La dissolution devenait dès lors très complexe ; elle contenait dans la partie voisine du pôle positif : chlorure, chlorate, acide chlorhydrique. J'ai pensé ne pas devoir m'engager dans l'étude de cette nouvelle complication.

CARBONATE DE SOUDE. — Lorsqu'on décompose le carbonate de soude, il s'opère un dégagement d'acide carbonique au pôle positif. Cet acide s'unit au carbonate neutre au milieu duquel il se développe : de là formation de bicarbonate. La dissolution soumise à l'action du courant se trouve alors contenir près du pôle positif le carbonate neutre mélangé avec du bicarbonate, et près du pôle négatif le carbonate neutre mélangé avec de la soude en excès. C'est sur cet

ensemble de dissolutions que l'action de la pile continue à s'exercer.

Quand le courant passera à travers le liquide voisin du pôle positif, il ne pourra le faire que par l'électrolyse du sel qui s'y trouve. Toute son action s'exercera pour en dépouiller ce liquide ; tandis que cette action s'exercera dans la dissolution négative en partie sur l'alcali, en partie sur le sel dont elle détruira une moindre quantité.

Ainsi les deux moitiés de la dissolution doivent être dépouillées de sel très inégalement. C'est ce que l'expérience a justifié. MM. Daniell et Miller ont vu que si l'on décompose le carbonate de soude, c'est la moitié de la dissolution placée dans le compartiment positif qui s'appauvrit le plus promptement.

CONCLUSIONS.

Les conclusions de ce travail sont les suivantes :

1° Lorsqu'un courant traverse une dissolution d'un sel métallique, il décompose le sel : l'eau ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant.

Le sel disparaît en égale quantité près de chaque pôle.

2° Si la dissolution est rendue acide, l'eau acidulée et le sel sont tous deux décomposés : une partie du dépôt métallique est due à une action secondaire exercée par l'hydrogène naissant.

Le sel disparaît en quantité inégale près de chaque pôle.

3° Une dissolution qui ne contient pas d'acide en excès avant le passage du courant, en renferme aussitôt que le courant arrive à la traverser.

Ce développement d'acide n'est pas évité le plus souvent, même quand on emploie pour électrode positif un électrode soluble.

4° C'est à la présence de cet acide que j'attribue les pertes inégales subies par chaque moitié d'une dissolution métallique, soumise à la décomposition électro-chimique.

5° Lorsqu'un courant traverse une dissolution d'un sel alcalin ou terreux, il fait apparaître aux pôles les éléments du sel : l'acide et la base.

Cet acide et cette base livrent passage à une partie du courant, et préservent de la décomposition le sel auquel ils sont mélangés.

L'action préservatrice est plus ou moins puissante selon la conductibilité de chacun des éléments.

6° C'est à la présence de cet acide et de cette base que j'attribue les pertes inégales, subies par chaque moitié d'une dissolution d'un sel alcalin ou terreux soumise à l'action de la pile.

Vu et approuvé,

Le 1^{er} août 1856,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
CAYX.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

- 1^o Des lois de Berthollet.
- 2^o Action des métaux sur les solutions salines.
- 3^o De la chaleur développée dans les combinaisons chimiques.



Vu et approuvé,

Le 1^{er} août 1856,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
CAYX.