

H. F. 11. F. 167. (t. IV, 1.)

**THESES**

# DE PHYSIQUE

**ET DE CHIMIE**

PRÉSENTÉES

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS,**

Le 30 Août 1849.

**PAR M. MERGET,**

PROFESSEUR DE PHYSIQUE AU LYCÉE DE CAEN, AGRÉGÉ POUR LES SCIENCES PHYSIQUES.



**PARIS**

**IMPRIMERIE LACOUR,**

Rue St-Hyacinthe-St-Michel, 33,  
et rue Soufflot, 11.

—  
1849



ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES.

MM. DUMAS, doyen.

GAY-LUSSAC,  
THÉNARD,  
BEUDANT,  
PONCELET,  
FRANCOEUR,  
BIOT,

Professeurs  
honoraires.

DUHAMEL,  
CHASLES,  
LEFÉBURE DE FOURCY,  
STURM,  
LE VERRIER,  
CAUCHY,  
POUILLET,  
DESPRETZ,  
BALARD,  
DELAFOSSÉ,  
DE BLAINVILLE,  
MILNE EDWARDS,  
DE MIRBEL,  
AUGUSTE DE SAINT-HILAIRE,  
CONSTANT PRÉVOST,

Professeurs.

VIEILLE,  
MASSON,  
PELIGOT,  
DE JUSSIEU,  
PAYER,  
BERTRAND,  
DUCHARTRE,

Agrégés.



**A MON PÈRE ET A MA MÈRE.**





# THÈSE DE CHIMIE.

## SUR QUELQUES CAS PARTICULIERS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'EAU.

On sait depuis long-temps qu'il suffit du simple contact des métaux entre eux, ou avec le charbon, pour opérer la décomposition de l'eau, et M. Munch a prouvé (comptes-rendus, t. XVII, p. 88) que l'on pouvait décomposer ainsi même l'eau distillée, dépouillée d'air par l'ébullition.

On sait encore qu'il suffit dans certaines circonstances du contact d'un métal et de son oxyde, pour que la séparation des éléments de l'eau s'effectue; car c'est par les effets résultant de ce contact qu'on explique la production d'hydrogène, et conséquemment la formation d'ammoniaque qui accompagne l'oxydation de quelques métaux, principalement du fer.

Ce sont ces faits dont j'ai entrepris l'étude, en essayant de les étendre et de les interpréter.

Si l'on prend des baguettes cylindriques de zinc pur ou du commerce exactement décapé, qu'on les introduise dans des éprouvettes pleines d'eau distillée, préalablement bouillie, et qu'on renverse ensuite ces éprouvettes dans des flacons remplis avec la même eau, il n'y a pas trace d'oxydation, ni dégagement de la plus petite bulle de gaz. Dans de l'eau distillée aérée, le zinc s'oxyde lentement; mais quelque longue que soit la durée de l'expérience, il n'y a pas davantage dégagement de gaz.

Il n'en serait pas de même si le zinc n'était pas décapé très-exactement : voici à ce sujet la remarque que j'ai faite dans une de mes expériences. Après avoir coulé du zinc pur dans des moules cylindriques en tôle, je décapai une des baguettes ainsi obtenues, et je la mis, comme il vient d'être dit, dans de l'eau distillée ordinaire. Des bulles de gaz apparurent bientôt en différents points de la surface du zinc, se détachèrent, et vinrent occuper la partie supérieure de l'éprouvette. D'autres les remplacèrent pour se détacher à leur tour, et après quinze jours, le dégagement de gaz continuait encore sans ralentissement apparent. Ce gaz était de l'hydrogène pur, et les points où le dégagement avait lieu, correspondaient à de petites cavités, dans lesquelles s'étaient incrustées quelques parcelles de rouille, enlevées au moule. Ainsi le contact de l'oxyde de fer et du zinc avait été suffisant pour déterminer la décomposition de l'eau : un décapage plus parfait l'a immédiatement arrêtée.

Si l'on met le zinc en contact sous l'eau distillée, avec les métaux qui viennent après lui dans l'ordre de classification adopté pour ces corps en chimie, il y a toujours oxydation du zinc aux dépens de l'oxygène de l'eau, et dégagement d'hydrogène.

Les métaux avec lesquels j'ai opéré sont le fer, l'étain, le plomb, le cuivre, l'argent, l'or et le platine; je les prends en fils de même longueur et de même diamètre que j'enroule au tour de baguettes de zinc distillé fondu, d'égales dimensions, afin que les nombres des points de contact soient sensiblement les mêmes; puis j'introduis le tout sous des éprouvettes pleines d'eau distillée, renversées elles-mêmes dans des vases remplis de cette eau. Les bulles de gaz hydrogène apparaissent presque instantanément, elles se forment aux points de contact, grossissent très-lentement, et se détachent pour être suivies de nouvelles. L'oxyde de zinc formé est très-peu adhérent, il suffit d'une légère agitation pour le faire tomber au fond du vase, et le métal en contact avec le zinc est complètement préservé, lors même qu'il est facilement oxydable comme le fer et le plomb, et quel que soit le temps pendant lequel le séjour sous l'eau se prolonge.

J'ai remarqué, que de tous les métaux pendant le même temps, et dans des circonstances d'ailleurs parfaitement égales, le fer et le pla-

tine sont ceux qui donnent le plus d'hydrogène. Quelquefois même le fer en donne plus que le platine, ce qui ne pouvait guère se prévoir, sachant que le premier de ces métaux se place pour l'énergie électro-positive, immédiatement après le zinc. Le rapport des volumes d'hydrogène dégagé a été dans certains cas :: 5 : 4, ou à peu près : mais comme ce dernier résultat n'a pas été constant, je n'ose pas affirmer qu'il n'y ait pas eu là intervention de quelque cause accidentelle, étrangère au contact proprement dit, et dont la nature et le mode d'action m'auraient échappé. Toujours est-il que si le fer ne se place pas avant le platine, au moins il se place immédiatement après lui.

A la suite de ces deux métaux, dans l'ordre de décroissement des volumes d'hydrogène dégagé, viennent l'argent, l'or, le cuivre, le plomb et l'étain : ce dernier donne environ cinq fois moins d'hydrogène que le platine, dans le même temps.

Les phénomènes précédents se produisent avec l'eau distillée aérée, comme avec celle qui a été privée d'air par l'ébullition ; avec le zinc purifié par la distillation, comme avec celui du commerce.

Après les avoir étudiés, j'ai mis successivement en contact, sous l'eau distillée, le platine avec les autres métaux ci-dessus mentionnés, mais dans aucun cas il n'y a eu dégagement d'hydrogène.

Comme la production plus ou moins abondante de ce gaz dépend, toutes choses égales d'ailleurs, du nombre des points de contact, afin d'avoir des effets plus marqués, il suffit de réduire en poudre les métaux sur lesquels on opère. Pour en faire l'épreuve, j'ai suivi le procédé déjà employé par M. Munch : j'ai placé les poudres métalliques préalablement mélangées et porphyrisées au mortier d'agate, dans des flacons remplis d'eau distillée bouillie, auxquels étaient adaptés des tubes de dégagement contenant la même eau. Avant de commencer l'expérience, on agitait et on broyait les poudres sous l'eau, afin d'expulser l'air interposé.

Le dégagement d'hydrogène est en effet beaucoup plus rapide qu'avec les métaux en masse, mais considéré en lui-même, il est encore très-lent ; car le mélange de zinc et platine, qui est celui de tous qui active le plus la décomposition, a donné à M. Munch seulement 45<sup>cc</sup>. de gaz, après douze jours d'expérience. Les deux métaux avaient été pris sous le poids de 10 grammes chacun.



Je n'insiste pas ici sur les différents résultats que j'ai obtenus : je me suis borné à étendre les faits déjà trouvés par M. Munch, et à constater que les poudres des métaux plus électro-négatifs que le zinc, mises en contact avec la poudre de ce métal, déterminent la décomposition de l'eau.

Une des causes qui contribuent à ralentir la marche du phénomène, est le tassement très-inégal qu'éprouvent les poudres mélangées et qui ne paraît pas être simplement en raison de leur densité ; car le mélange de zinc et platine, qui est le plus dense, est en même temps celui qui montre le moins de tendance à s'affaisser. Le tassement se faisant inégalement, comme il empêche les petites bulles de gaz devenues libres de se dégager, celles-ci restent interposées entre les particules des métaux agissants, qui cessent alors d'être en contact. Aux points où cette condition du contact n'est plus remplie, il est évident que l'action sur l'eau s'interrompt immédiatement. Pour prévenir cet effet, il faudrait maintenir les poudres dans un état d'agitation perpétuel : ce qui est à peu près impossible à cause de la longueur des expériences.

En opérant à la température de l'ébullition de l'eau, les mouvements tumultueux du liquide rendent le tassement impossible : et d'ailleurs il était intéressant de connaître comment la chaleur influait sur le phénomène qui nous occupe. Ainsi qu'on devait s'y attendre, elle accélère la décomposition de l'eau.

J'ai d'abord constaté que le zinc tout seul est capable d'opérer cette décomposition à chaud ; l'expérience se fait très-simplement de la manière suivante : le zinc en limaille est introduit dans un petit matras, avec une faible quantité d'eau distillée préalablement bouillie et refroidie en vase clos. On agite et on broie pour chasser l'air qui pourrait rester interposé à la limaille, on achève de remplir le matras, et on lui adapte un tube de dégagement qui se rend au-dessous d'une éprouvette, contenant comme lui de l'eau distillée dépouillée d'air par l'ébullition.

En traitant ainsi 65 grammes d'eau par 5 grammes de limaille fine de zinc distillé, il a fallu en moyenne 22 minutes pour recueillir 20 centimètres cubes de gaz hydrogène : avec 10 grammes de zinc, dans le même temps, le volume du gaz a été de 40 centimètres cubes.

Cette décomposition de l'eau ne peut pas être attribuée à une action exercée par le zinc tout seul, puisqu'on sait que ce métal n'est pas dans la classe de ceux qui décomposent l'eau à 100°. : il faut donc la regarder comme résultant du contact du zinc avec les métaux étrangers dont on ne peut le séparer complètement, même par la distillation, et aussi de son contact avec son oxyde. Dans la limaille qu'on emploie, il y a toujours en effet quelques particules d'oxyde : en outre, l'ébullition quelque prolongée qu'elle soit ne débarrasse jamais l'eau de l'air qu'elle renferme et préalablement à toute décomposition, l'oxygène de cet air doit oxyder une partie du zinc. Le contact du métal et de son oxyde est donc à peu près inévitable, et l'expérience suivante tendrait à le faire regarder comme étant une des causes de la décomposition de l'eau.

Au lieu d'employer le zinc seul, on mélange intimement 5 grammes de limaille avec 5 grammes d'oxyde du même métal, et il suffit alors de 13 minutes pour obtenir les 20<sup>cc</sup>. de gaz hydrogène, tandis qu'il faut 22 minutes quand l'oxyde n'intervient pas dans la réaction.

Quant à l'influence qui résulte du contact des métaux étrangers qui accompagnent en très-petite quantité le zinc distillé, elle paraît assez faible. Pour exagérer la part d'action qui lui revient, j'ai pris du zinc du commerce impur, à l'état de fils : avec 20 grammes de ces fils très-exactement décapés, il a fallu plus de 172 heure pour obtenir 1<sup>cc</sup>. de gaz hydrogène.

Le phénomène ne paraît pas tenir à la présence dans l'eau de matières étrangères qui auraient passé à la distillation, car il a lieu de la même manière avec l'eau ordinaire fortement séléniteuse qui m'avait fourni l'eau distillée employée dans ces expériences. Je l'ai reproduit encore avec de l'eau de pluie, et avec de l'eau distillée saturée de sucre : dans ces divers cas, il a toujours fallu 22 minutes pour recueillir 20<sup>cc</sup>. de gaz.

Après le zinc, à l'exception du fer, aucun métal usuel ne jouit de la propriété de décomposer l'eau bouillante, et encore faut-il que le fer soit pris à l'état de limaille : il est passif à l'état de fer réduit par l'hydrogène, quand la réduction a eu lieu à une température élevée.

Le fer en limaille porphyrisée donne à peine quelques bulles de gaz

après 1/2 heure d'ébullition. L'impureté du métal et le contact avec son oxyde, paraissent encore ici être la cause de la décomposition, qui devient plus marquée lorsqu'on se sert, au lieu de limaille seule, d'un mélange de limaille et d'hydrate de sesqui-oxyde de fer.

On n'obtient rien avec l'étain, le plomb, le cuivre, l'argent, l'or et le platine, même en maintenant pendant très-long-temps les poudres de ces métaux dans de l'eau distillée en ébullition. Si on mélange ces poudres avec de la limaille de zinc, dans les proportions de 5 grammes pour chaque métal, il se dégage toujours de l'hydrogène, et je vais rapporter ici les temps qui ont été employés, avec les différents couples, pour obtenir 20 centimètres cubes de gaz.

|  |           |            |
|--|-----------|------------|
| Zinc. — Fer en limaille.                       | . . . . . | 3 minutes. |
| Zinc. — Etain id.                              | . . . . . | 12 id.     |
| Zinc. — Plomb id.                              | . . . . . | 15 id.     |
| Zinc. — Cuivre id.                             | . . . . . | 8 id.      |
| Zinc. — Argent précipité.                      | . . . . . | 8 id.      |
| Zinc. — Platine (à l'état de noir de platine). |           | 1 id.      |

Avec le platine, comme on le voit, le dégagement est très-rapide : il y a une véritable effervescence qui dure encore dans l'eau retirée de dessus le feu, et se maintient, quoiqu'en diminuant toujours, jusqu'à ce que la température se soit abaissée de 50° environ. Le fer donne lieu à une effervescence pareille, mais moins vive et moins durable.

Lorsqu'on substitue au fer en limaille le fer réduit par l'hydrogène, il faut plus de 1/2 heure pour obtenir à peu près 1<sup>cc</sup> de gaz : d'où il résulte que non seulement ce dernier est passif, mais qu'il fait prendre au zinc lui-même cet état de passivité.

Je dois ajouter du reste que tous les échantillons de fer réduit ne se comportent pas de la même manière, et que quelques-uns, dans les expériences auxquelles je me suis livré sur ce sujet, ont agi exactement comme le fer en limaille. Les échantillons de fer passif m'ont paru être ceux qui dans la réduction avaient subi le plus fort coup de feu : ce qui autorise à conclure que la passivité du métal n'est pas une conséquence de l'opération même de la réduction, mais bien de la température à laquelle elle a lieu.

J'ai encore expérimenté avec le bismuth, l'antimoine, l'arsenic et le graphite en poudre et l'iode, qui m'ont donné les résultats suivants :

|  |             |
|--|-------------|
| Zinc. Bismuth. . . . .                     | 20 minutes. |
| Zinc. Antimoine. . . . .                   | 8 id.       |
| Zinc. Arsenic. . . . .                     | 21 id.      |
| Zinc. Graphite. . . . .                    | 4 id.       |
| Zinc et dissolution saturée p'ode. . . . . | 10 id.      |

Les 20 centimètres cubes de gaz résultant de l'action du mélange de zinc et d'arsenic, n'étaient pas de l'hydrogène pur, ils contenaient toujours de l'arséniure d'hydrogène dont la proportion est allée dans certains cas jusqu'à 2<sup>cc</sup>.

Le mélange d'iode et de zinc a donné de l'acide iodhydrique.

L'explication la plus généralement adoptée des faits précédents consiste à dire, que le zinc du commerce commence par s'oxyder en vertu de l'action de l'oxygène dissous dans l'eau et qu'on ne peut jamais complètement expulser : que dans cette oxydation le métal prend l'électricité négative, l'oxygène l'électricité positive, tandis que le corps en contact avec le zinc sert de conducteur pour la réunion des deux électricités. Il y a donc courant électrique, sous l'influence duquel l'eau se décompose.

S'il est vrai, comme tendent à le démontrer les recherches de Faraday et de Matteucci, qu'il n'y ait pas production d'électricité dans les combinaisons chimiques, mais seulement dans les décompositions, l'explication précédente, qui prend cette production pour point de départ, tomberait par le fait avec la base sur laquelle elle s'appuie.

Sans s'arrêter à cette objection radicale, qui nous jetterait, en dehors du sujet de ce mémoire, dans l'examen de deux systèmes électro-chimiques entre lesquels l'expérience n'a pas définitivement prononcé, l'on peut dire que si, dans la décomposition de l'eau par le contact de deux métaux, le métal qui ne se combine pas avec l'oxygène joue seulement le rôle de conducteur, plus sa conductibilité sera grande et plus il devra activer la décomposition. Par conséquent, le cuivre et l'argent seraient plus efficaces que le platine et le fer, tandis que le contraire a lieu d'une façon très-tranchée.

Il faudrait donc revenir à une force électro-motrice se développant au

contact même des métaux, et variable avec leur nature : ou bien faire rentrer ces phénomènes dans la classe de ceux qui sont produits par la force catalytique ; mais les lois de ces forces sont complètement inconnues, leur existence est très-hypothétique tant qu'elles ne seront pas mieux définies, et l'on ne doit recourir à elles pour une explication quelconque, que s'il est impossible de faire autrement.

M. Millon, qui s'est aussi occupé de l'influence exercée par le contact de deux métaux sur la séparation des éléments de l'eau, en présence des solutions acides ou salines, attribue les effets produits à une double action chimique des métaux employés. Seulement, il prétend que les deux affinités qui interviennent alors pour produire des effets dont chacune d'elles serait incapable séparément, s'exercent dans le même sens, et que c'est en s'ajoutant qu'elles deviennent efficaces. D'après lui, c'est aux affinités combinées des deux métaux pour l'oxygène qu'il faut tout rapporter.

Je regarde aussi les affinités comme étant la cause du phénomène ; mais au lieu de s'exercer dans le même sens, ainsi que le soutient M. Millon, elles s'exerceraient en sens contraires. Ainsi, pendant que le zinc agirait sur l'oxygène de la molécule d'eau avec laquelle il serait en contact pour le tirer d'un côté, l'autre métal agirait sur l'hydrogène pour le tirer du côté opposé, et ces deux actions réunissant leurs effets détermineraient la séparation des deux molécules élémentaires : ce que l'une d'elles seulement n'aurait pu faire.

De cette façon, la décomposition de l'eau rentrerait dans la classe de certaines décompositions chimiques de corps binaires, qui ne peuvent être obtenues que si l'on fait intervenir deux affinités s'exerçant séparément sur les deux éléments du composé. Je citerai, par exemple, l'acide silicique, qui n'est pas décomposé par le charbon seul, lequel n'agit que sur son oxygène, tandis qu'il l'est par le charbon et le chlore réunis, ou par le charbon et le fer.

On peut objecter que le cas n'est pas le même, puisque les deux corps employés pour décomposer la silice se combinent respectivement avec les éléments séparés, tandis que dans la décomposition de l'eau par le zinc associé aux différents métaux, le zinc seul se combine avec l'oxygène et l'on ne voit aucune trace de combinaison du second métal avec l'hydrogène.

Cette combinaison, qui est d'ailleurs très-peu stable, a lieu cependant pour certains métaux, le cuivre, par exemple, le potassium et l'antimoine si l'on place ce dernier parmi les substances métalliques : on a cru aussi, pendant quelque temps, qu'elle pouvait être contractée par le fer, et ces faits autorisent en quelque sorte à généraliser, en l'étendant à tous les métaux, une propriété dont quelques-uns d'entre eux jouissent incontestablement.

Des considérations d'un autre ordre viennent à l'appui des précédentes. On sait en effet que si le platine ne contracte pas de combinaison avec l'hydrogène, il exerce au moins sur ce gaz une puissance d'attraction capable d'en opérer une condensation énorme, et plus grande que celle qu'on observe dans certaines combinaisons. Cette puissance d'attraction équivaut donc à la force d'affinité chimique, si même elle ne lui est pas supérieure, et alors il paraît naturel de lui attribuer des propriétés identiques. On a constaté aussi son existence dans l'or et dans l'argent, mais à un degré moindre que dans le platine, et aussi les avons-nous vus agir moins énergiquement que ce dernier métal : on peut l'admettre par analogie dans tous les autres métaux, et c'est par elle qu'on expliquerait comment ils contribuent à la décomposition de l'eau quand on les joint au zinc.

En adoptant cette opinion, il s'en suivrait qu'après le platine, le fer serait celui de tous les métaux qui jouirait au plus haut degré de la propriété d'attraction condensante pour l'hydrogène, et qu'il la perdrait dans certains cas. Ne trouverait-on pas dans cette double circonstance le secret des phénomènes si curieux et si peu expliqués de la passivité et de l'activité du fer ? Je me propose de reprendre prochainement cette question, et de vérifier ce qu'il y a de fondé dans les conjectures que je viens d'énoncer.

Le bismuth n'accélère pas, ou du moins n'accélère que très-peu la décomposition de l'eau lorsqu'on le mélange avec le zinc ; il résulterait de là qu'il est dépourvu de toute action sur l'hydrogène, ou du moins que celle qu'il a est excessivement faible.

Parmi les métalloïdes, l'arsenic se comporte comme le bismuth, malgré son affinité chimique pour l'hydrogène : mais l'arsenic a une affinité plus grande encore pour l'oxygène, et tout-à-fait comparable à celle du zinc, ce qui est sans doute la cause de son inactivité.

L'électricité joue aussi un rôle dans les phénomènes précédents. Il serait difficile de le supposer autrement. Dans la décomposition de l'eau en effet, il y a nécessairement production d'électricité ; l'oxygène prend la négative, l'hydrogène prend la positive, et les deux fluides ainsi mis en liberté se réunissent à travers la chaîne formée par le zinc et le corps en contact avec lui. Il y a donc circulation d'un courant qui peut être plus ou moins intense, suivant la conductibilité de ce dernier corps, et qui doit à son tour activer la décomposition.

Pour apprécier l'influence de ce courant, j'ai opéré dans des circonstances identiques en traitant l'eau successivement par des mélanges à poids égaux de zinc d'un côté, de graphite et de charbon ordinaire de l'autre. Avec le premier mélange, il n'a fallu que 4 minutes pour recueillir 20 centimètres cubes de gaz, tandis qu'il a fallu 21 minutes avec le second.

Cette expérience attribuerait à la conductibilité une influence considérable, mais que je ne crois pas aussi grande que celle qui résulterait des chiffres qui viennent d'être transcrits, pris sans être interprétés. Il y a en effet ici un élément dont il faut tenir compte, et qui explique en partie l'inégalité d'action du graphite et du charbon ordinaire : je veux parler de la moindre pesanteur spécifique de ce dernier, qui l'empêche de se mêler aussi intimement avec le zinc, de sorte que le nombre des points de contact est réellement moindre qu'avec le graphite ; ce qui doit se traduire par un affaiblissement proportionné dans la décomposition de l'eau.

Je reviens maintenant sur la cause de cette décomposition. Si celle qui a été indiquée plus haut est bien la véritable, tous les corps qui agiront sur l'hydrogène comme les métaux, c'est-à-dire qui l'attireront sans même être capables de se combiner avec lui, devront constituer avec le zinc des couples qui jouiront de la propriété de séparer les éléments de l'eau.

Les oxydes en général, et particulièrement ceux qui sont facilement réductibles par l'hydrogène sont dans ce cas : ils se présentent à nous comme exerçant sur ce gaz par l'oxygène qu'ils renferment, une attraction variable qui devient la cause de la réduction lorsqu'on élève convenablement la température. Soit que cette élévation de tempéra-

ture diminue l'affinité de l'oxygène pour le métal, soit qu'elle augmente encore sa tendance à se combiner avec l'hydrogène. Mais cette tendance, on ne peut pas admettre qu'elle se déclare juste au moment où la réduction a lieu, elle existe antérieurement, et quoiqu'elle ne produise aucun effet sensible, il faut néanmoins tenir compte d'elle comme d'une force toujours agissante, qui, si l'on met l'oxyde métallique en présence de l'eau, par exemple, attirera l'hydrogène dans un sens déterminé. Alors si on ajoute un métal comme le zinc qui attire l'oxygène en sens contraire, la séparation des éléments de l'eau pourra s'effectuer, en vertu de l'action combinée de ces deux forces.

C'est ce qu'on obtient assez facilement en portant à l'ébullition de l'eau distillée, à laquelle on ajoute des mélanges de zinc et des bioxydes de cuivre et de plomb.

J'ai opéré en prenant les mêmes précautions que dans les expériences précédentes, et en conservant les mêmes proportions des substances mélangées, c'est-à-dire en prenant toujours 5 grammes de chacune d'elles : les résultats ont été les suivants :

|                         |                       |                                       |
|-------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Zinc bioxyde de cuivre. | 10 m <sup>tes</sup> . | pour recueillir 20 cent. cub. de gaz. |
| Zinc bioxyde de plomb.  | 6                     | id. id.                               |

L'action décomposante a lieu aussi à la température ordinaire, mais avec beaucoup plus de lenteur, et c'est alors le bioxyde de cuivre qui donne le dégagement d'hydrogène de beaucoup le plus abondant. Il ne faudrait pas conclure de là qu'à une basse température les phénomènes sont intervertis; mais il arrive que le mélange de zinc pulvérent et de bioxyde de plomb se tasse très-fortement, et forme une espèce de pâte assez compacte que les bulles de gaz traversent difficilement. Rien de pareil ne se produit dans le mélange de zinc et de bioxyde de cuivre; l'hydrogène, en se dégageant librement, agite la masse, et par conséquent renouvelle ou multiplie les contacts; ce qui active d'autant la décomposition.

Après les résultats obtenus avec les bioxydes de plomb et de cuivre; il était naturel de penser que le bioxyde de mercure donnerait des effets de décomposition de l'eau encore plus marqués; mais à la température de l'ébullition et en contact avec le zinc, l'oxyde rouge se ré-

duit, il se forme de l'oxyde de zinc et un amalgame de ce métal qui n'ont qu'une très-faible action.

Le protoxyde de plomb, associé au zinc, décompose l'eau comme le bioxyde, mais avec moins d'intensité; ainsi pendant qu'il faut 6 minutes avec le second pour recueillir 20 cent. cub. de gaz hydrogène, il en faut 8 avec le premier.

J'ai aussi fait agir sur l'eau distillée bouillante des mélanges intimes de zinc avec le bioxyde de manganèse et le sesqui-oxyde de fer. Le bioxyde de manganèse naturel n'active que d'une manière à peine sensible la décomposition de l'eau, et il ne m'a jamais donné qu'un avancement de 2 ou 3 minutes, sur le temps nécessaire pour faire dégager les 20 cent. cub. d'hydrogène.

Le sesqui-oxyde de fer à l'état d'hydrate est actif, tandis qu'à l'état de colcothar, et lorsqu'il a subi un fort coup de feu, non seulement il est inactif, mais encore il retarde la décomposition de l'eau. Cette différence de rôles ressort de la comparaison des nombres suivants :

5 gr. Zinc, 5 gr. hydrate de sesqui-oxyde de fer. 10 minutes pour 20<sup>ccc</sup> de gaz.  
5 gr. Zinc, 5 gr. sesqui-oxyde de fer calciné. 1/2 heure pour 2<sup>ccc</sup> id.

Le peroxyde de fer se comporte donc comme le fer réduit. J'ai essayé si d'autres oxydes, le bioxyde de cuivre et le protoxyde de plomb, par exemple, acquéraient la même influence rétatrice par l'effet de l'exposition à une température très-élevée, et l'expérience a répondu négativement. Ces oxydes, après avoir été portés au rouge blanc très-vif, ont toujours agi de la même manière. Je n'insiste pas sur la décomposition bien connue de l'eau par le zinc, en présence de la potasse, dont le mode d'action ne me paraît pas différent de celui des autres oxydes.

Je placerai ici la mention d'un cas particulier que j'ai eu l'occasion d'observer dans une des expériences précédentes. Dans le premier mélange de zinc et de protoxyde de plomb dont j'étudiai l'action, l'oxyde de plomb qui était à l'état de massicot avait absorbé à l'air de l'acide carbonique, de sorte que le mélange renfermait accidentellement du carbonate de plomb. L'hydrogène recueilli dans cette circonstance ne se trouva pas pur, et il me fut facile de reconnaître que le gaz étran-

ger qui altérerait sa pureté était l'acide carbonique. Le carbonate de plomb avait donc été décomposé en même temps que l'eau, et cette décomposition ne pouvait pas être attribuée à la chaleur seule, car si on maintient pendant long-temps de la céruse dans de l'eau en ébullition, on n'obtient pas la plus légère trace d'acide carbonique. Elle était due par conséquent à l'influence du zinc en limaille, et pour démontrer cette influence, on n'a qu'à chauffer dans l'eau bouillante un mélange de zinc et de céruse. En employant 5 gr. de chacun de ces deux corps, il m'a suffi de 5 minutes pour recueillir 20 centimètres cubes d'un gaz dont 3 centimètres cubes environ, consistaient en hydrogène pur, et le reste en acide carbonique. L'eau avait donc été décomposée en même temps que le carbonate, mais moins énergiquement; si l'on continue l'ébullition, la proportion d'hydrogène va toujours en augmentant, et dans une éprouvette remplie une demi heure après la première, il n'y avait presque plus d'acide carbonique.

Le fer, en limaille porphyrisée, agit comme le zinc, et avec une énergie sensiblement égale; le fer réduit au contraire est sans action.

Il est probable que les limailles des deux métaux précédents doivent la propriété qui vient d'être signalée en elles à la petite quantité d'oxyde qui les accompagne, et à celle qui se forme par suite de la décomposition de l'eau qu'on observe toujours dans ces expériences. L'oxyde de plomb, dont la tendance à jouer le rôle d'acide est très-prononcée, se porte sur les oxydes de zinc et de fer, pour former des véritables sels plus stables que le carbonate de plomb, et l'acide carbonique se dégage. Cette vue semble confirmée par ce fait, que l'oxyde de zinc et l'hydrate de sesqui-oxyde de fer employés isolément, décomposent la céruse comme les métaux eux-mêmes, mais un peu plus lentement, ce qui est sans doute une conséquence de leur état moléculaire.

Pour compléter les faits relatifs à la décomposition de l'eau, il me reste à parler des cas où l'on opère cette décomposition par l'influence combinée d'un métal et d'un acide, tels que le zinc, par exemple, et l'acide sulfurique.

Je regarde le rôle que joue l'acide sulfurique comme analogue à celui que jouent les oxydes de cuivre, de plomb, le fer, le platine, etc.

Cet acide attire l'hydrogène, et ce qui le prouve, c'est que si, à partir de 30° ou 40° seulement, on le fait traverser par un courant de ce gaz, celui-ci entraîne toujours avec lui au passage quelques traces d'acide sulfureux. Cet acide se retrouve encore dans l'hydrogène qui provient de la réaction du zinc sur l'eau en présence de l'acide sulfurique.

La solubilité de l'oxyde de zinc dans l'acide favorise la réaction en maintenant toujours nette la surface du métal; mais elle n'est pas, comme on le dit habituellement, la cause du dégagement abondant qui se produit. Le zinc décapé que l'on met sous l'eau, y conserve en effet pendant assez long-temps son éclat métallique, et, en outre, quand il se forme de l'oxyde, comme il ne contracte aucune adhérence avec le métal, on ne peut pas dire qu'il empêche le contact de celui-ci et de l'eau.

La conductibilité du mélange d'eau et d'acide sulfurique, plus grande que celle de l'eau pure, intervient aussi dans le phénomène; car on a remarqué depuis long-temps que le mélange qui donne la décomposition la plus active, est en même temps celui qui est le plus conducteur.

Je dois citer cependant l'expérience suivante, qui tendrait à établir que la conductibilité du liquide n'est pas toujours une cause de plus facile décomposition. Avec un mélange de limaille de zinc et de fer, il faut, comme on l'a vu, 3 minutes pour faire dégager 20 cent. cubes d'hydrogène: si on rend cette eau plus conductrice en y dissolvant un sel, tel que le sulfate de potasse, sur lequel les deux métaux sont sans action, au lieu de 3 minutes, il en faut 8.

Ce ne sont pas seulement les acides liquides, comme l'acide sulfurique, qui décomposent l'eau par leur contact avec le zinc; on obtient le même effet d'une manière très-marquée avec des acides solides, l'acide silicique et l'acide stannique, par exemple.

L'acide silicique calciné fortement est inactif, mais à l'état de silice en gelée, il exerce une action assez vive: ainsi, avec 5 grammes de zinc et 5 grammes silice en gelée, il suffit de 8 minutes pour recueillir 20 centimètres cubes d'hydrogène.

L'acide stannique opère plus rapidement encore, car avec lui il ne faut que 3 minutes pour faire dégager le même volume de gaz. La décomposition une fois commencée s'est continuée sensiblement avec la

même intensité jusqu'à l'entier épuisement de l'eau employée dans cette expérience; de sorte qu'après une demi heure d'ébullition, 200 centimètres cubes d'hydrogène avaient été mis en liberté. Habituellement au contraire, il y a un ralentissement dans le dégagement de ce gaz, qui devient de plus en plus marqué avec le temps.

### DÉCOMPOSITION DE L'EAU DISTILLÉE PAR LA PILE.

On peut employer les affinités combinées et de sens contraire de deux métaux pour opérer la décomposition de l'eau distillée par des courants électriques, qui n'agiraient pas sans cette circonstance.

Avec un seul élément de Bunsen, on ne décompose pas l'eau distillée si les deux électrodes qui plongent dans ce liquide sont de platine; on ne la décompose pas davantage si l'électrode négatif est de zinc, et le positif de platine; mais si c'est l'inverse qui a lieu, c'est-à-dire si c'est le zinc qui forme l'électrode positif et le platine l'électrode négatif, on voit bientôt ce dernier se couvrir de bulles d'hydrogène, tandis que le zinc s'oxyde.

Pour faire l'expérience, on prend deux éléments de Bunsen de même force, chargés avec de l'eau acidulée au 1/20<sup>m</sup>. et l'on fait passer les deux courants séparément à travers deux voltamètres, contenant de l'eau distillée: les électrodes du premier sont tous deux en platine, dans le second l'électrode positif est en zinc, et les dimensions de ces divers électrodes sont identiquement les mêmes. En continuant le passage du courant pendant cinq jours, on n'a pas recueilli une bulle de gaz dans le voltamètre n°. 1. Tandis que l'éprouvette négative du n°. 2 renfermait 1 centimètre cube de gaz hydrogène, en même temps le zinc s'était oxydé, et l'oxyde flottait en suspension dans l'eau.

Si on opère toujours avec l'élément de Bunsen chargé d'eau acidulée au 1/20<sup>m</sup>., et qu'on remplace dans le voltamètre n°. 1 le fil positif de platine par un fil d'or de mêmes dimensions, il n'y a pas davantage trace de décomposition de l'eau. Elle a lieu, mais elle marche avec une très-grande lenteur si on remplace le fil d'or par un fil d'argent, et puisque l'argent suffit pour l'effectuer, à *fortiori* doit-il en être ainsi pour les

métaux qui viennent au-dessus de lui dans l'ordre d'affinité pour l'oxygène. J'ai essayé le cuivre, l'étain, le plomb et le fer, qui sont tous moins actifs que le zinc, comme on devait s'y attendre.

La force électrolytique d'un courant qui traverse un liquide ne doit donc pas être considérée indépendamment des affinités respectives des électrodes pour les éléments de l'électrolyte. Les effets de ces affinités sont parfaitement distincts de ceux du courant proprement dit, et l'on peut s'arranger pour qu'ils aient lieu, soit dans le même sens, soit en sens contraire, d'où il résulte un accroissement ou un ralentissement correspondant dans la décomposition.

Dans le premier cas, c'est-à-dire lorsque chaque électrode attire, en vertu de son affinité chimique propre, l'élément de l'électrolyte que le courant fait dégager sur lui, il y a toujours augmentation dans l'intensité de ce courant, et pour l'eau en particulier, par la simple substitution d'un fil de zinc au fil positif de platine, cette augmentation peut aller jusqu'au quadruple de l'intensité primitive. On s'explique facilement cet effet en admettant que l'action chimique distincte qui se produit alors dans l'électrolyte donne aussi naissance à un courant, qui est de même sens que celui de la pile, et qui contribue pour sa part à activer la décomposition.

Le courant qui a son origine dans l'électrolyte même, paraît conserver dans tous les cas la même intensité, de telle sorte que lorsqu'il s'ajoute à celui de la pile, l'augmentation relative d'intensité sera considérable si ce dernier est assez faible, et réciproquement.

Examinons, par exemple, les quatre courants fournis par quatre piles de Bunsen, se composant successivement de 2, 3, 4 et 5 couples chargés avec de l'eau acidulée au  $1/20^{\text{me}}$  par l'acide sulfurique, et faisons-les passer à travers un voltamètre rempli d'eau distillée. Supposons que les électrodes négatifs étant toujours des fils de platine, les électrodes positifs soient des fils de platine dans une première série d'observations, et des fils de zinc dans une seconde, les dimensions restent d'ailleurs identiquement les mêmes.

Dans ces conditions, les rapports des intensités des courants de la seconde série, aux intensités des courants correspondants de la première, seront respectivement

| Nombre de couples de la pile | 2   | 3   | 4   | 5   |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Intensités                   | 3,5 | 2,2 | 1,8 | 1,5 |

si l'on remplace le zinc par l'argent, dans les mêmes circonstances, les rapports des intensités seront plus faibles, mais iront toujours en diminuant ;

|            |   |     |     |     |
|------------|---|-----|-----|-----|
| Intensités | 2 | 1,8 | 1,4 | 1,3 |
|------------|---|-----|-----|-----|

Pour les autres métaux compris entre le zinc et l'argent, on aurait des nombres compris entre ceux qui viennent d'être transcrits et toujours soumis à la même loi de décroissement.

J'ai comparé entre eux les effets que produisent les différents métaux lorsqu'on les fait servir successivement d'électrodes positifs dans un voltamètre qui contient de l'eau distillée, et dont l'électrode négatif reste de platine dans tous les cas. Le courant provenait de piles de Bunsen chargées avec de l'eau acidulée au 1/20<sup>m</sup> par l'acide sulfurique, et dont le nombre de couples augmentait progressivement de 1 jusqu'à 5. Pour juger des variations survenues dans ce courant par suite de la variation des électrodes positifs, on le faisait toujours passer à travers le fil du même galvanomètre : seulement à mesure que le nombre des couples augmentait, on diminuait la sensibilité de celui-ci, à l'aide d'aîmants convenablement placés, de telle façon que la première déviation, c'est-à-dire celle qui correspond à l'immersion des deux électrodes de platine dans l'eau du voltamètre, fut constamment de 35°.

Les fils métalliques employés comme électrodes, avaient un millimètre de diamètre, et ils avaient tous été passés au même numéro de la filière. Ils étaient pincés par des porte-crayons en cuivre, fixés eux-mêmes invariablement à des traverses appuyées sur les rebords du voltamètre ; et comme on leur donnait du reste à tous la même longueur, il en résulte qu'ils plongeaient dans l'eau distillée, exactement de la même quantité. Ils étaient maintenus parallèlement à une distance d'un centimètre environ.

Les résultats des expériences ainsi conduites, sont consignés dans le tableau suivant :

| ELECTRODE<br>NÉGATIF. | ELECTRODE<br>POSITIF. | PILE         |            |            |            |            |
|-----------------------|-----------------------|--------------|------------|------------|------------|------------|
|                       |                       | DE 1 COUPLE. | 2 COUPLES. | 3 COUPLES. | 4 COUPLES. | 5 COUPLES. |
| Platine               | Platine               | 35°          | 35°        | 35°        | 35°        | 35°        |
| id.                   | Or                    | 33           | 34         | 34         | 35         | 35         |
| id.                   | Argent                | 51           | 50         | 48         | 46         | 45         |
| id.                   | Cuivre                | 56           | 54         | 49         | 46         | 45         |
| id.                   | Étain                 | 59           | 52         | 46         | 43         | 41         |
| id.                   | Fer                   | 64           | 56,5       | 52         | 46         | 46         |
| id.                   | Plomb                 | 64           | 57         | 52,5       | 46         | 46         |
| id.                   | Zinc                  | 70           | 61         | 54         | 50         | 49         |

Comme on le voit par les nombres de ce tableau, lorsque le courant provient d'un seul élément de Bunsen, les métaux positifs se rangent, pour l'augmentation d'intensité qu'ils produisent dans ce courant, à peu près dans l'ordre de leurs affinités pour l'oxygène.

Cet ordre n'est interverti que pour le plomb, qui devait venir avant l'étain dans le tableau précédent, tandis qu'il se place après lui, immédiatement à côté du fer, avec lequel il donne des déviations sensiblement concordantes. Cela est dû, sans doute, non pas à une action particulière du métal, mais à la dissolution d'une petite quantité de l'oxyde de plomb qui se forme alors, et dont la présence dans l'eau augmente la conductibilité de celle-ci.

Le plomb conserve invariablement sa place à mesure que le nombre des couples augmente, mais l'étain perd la sienne, et donne des déviations inférieures d'abord à celles du cuivre, puis à celles de l'argent. Ce qui pourrait peut-être expliquer cette anomalie, c'est qu'il se forme autour du fil d'étain positif un nuage blanc, d'autant plus abondant que le courant est plus intense, et dont l'apparition est pour quelque chose, sans doute, dans les effets observés. Cependant, pour être exact, je dois ajouter qu'un nuage pareil se forme autour du fil de plomb positif qui ne se comporte aucunement comme l'étain. La solubilité de l'oxyde

de plomb qui prend alors naissance est probablement la cause de la différence qu'on observe dans le mode d'action de ces deux métaux.

L'or, pour des courants d'une faible intensité, donne des déviations un peu moindres que celles du platine : quoique les différences soient très-légères, je les crois réelles, d'où il faudrait conclure que l'or est un peu moins positif que le platine.

Les valeurs numériques du tableau précédent, confirment de nouveau ce qui a été dit plus haut sur l'augmentation d'intensité qui résulte, pour un courant employé à décomposer l'eau, de la substitution au fil de platine positif, d'un métal plus avide d'oxygène. Si cette augmentation peut être représentée par une quantité constante s'ajoutant dans tous les cas aux quantités progressivement croissantes, qui représentent l'intensité du courant à mesure que le nombre des couples de la pile augmente, on en tire cette conséquence, que les déviations obtenues au galvanomètre, en employant les divers métaux électrodes positifs, doivent se rapprocher de celles que donne le platine, d'autant plus que la pile est plus forte : et c'est en effet ce qui a lieu.

Quand on répète les expériences qui viennent d'être décrites, en remplaçant dans le voltamètre l'eau distillée par de l'eau acidulée, les résultats obtenus sont toujours dans le même sens, et peuvent donner lieu aux mêmes remarques ; à cette différence près que le plomb reprend ici sa place parmi les métaux de la cinquième section. C'est du moins ce que tendent à établir les deux séries d'observations galvanométriques suivantes, faites avec des piles de 1 et 2 couples.

| ELECTRODE NÉGATIF. | ÉLECTRODE POSITIF. | 1 COUPLE. | 2 COUPLES. |
|--------------------|--------------------|-----------|------------|
| Platine            | Platine            | 30        | 53         |
| id.                | Or                 | 30        | 53         |
| id.                | Argent             | 70        | 63         |
| id.                | Plomb              | 71        | 65         |
| id.                | Cuivre             | 72        | 66         |
| id.                | Étain              | 76        | 70         |
| id.                | Fer                | 76        | 70         |
| id.                | Zinc               | 31        | 72         |

Après avoir ainsi étudié les actions particulières exercées par les métaux les plus usuels lorsqu'ils servent successivement d'électrodes négatifs, dans un voltamètre dont l'électrode négatif est toujours de platine, j'ai cherché comment ils se comportaient dans le cas inverse, c'est-à-dire lorsqu'ils formaient à tour de rôle l'électrode négatif; l'électrode positif ne cessant pas alors d'être en platine. J'ai opéré dans des conditions d'expérience identiques à celles des recherches précédentes, et en prenant des précautions aussi grandes; j'ai obtenu les nombres suivants pour les déviations observées au galvanomètre :

| ÉLECTRODE POSITIF. | ÉLECTRODE NÉGATIF. | 2 COUPLES. | 3 COUPLES. | 4 COUPLES. | 5 COUPLES. |
|--------------------|--------------------|------------|------------|------------|------------|
| Platine            | Platine            | 35°        | 35°        | 35°        | 35°        |
| id.                | Or                 | 30         | 33         | 33         | 34         |
| id.                | Argent             | 28         | 32         | 33         | 34         |
| id.                | Cuivre             | 29         | 33         | 33         | 34         |
| id.                | Plomb              | 24         | 30         | 32         | 33         |
| id.                | Etain              | 25         | 30         | 32         | 33         |
| id.                | Fer                | 33         | 33,5       | 34,5       | 35         |
| id.                | Zinc               | 24         | 30         | 32         | 33         |

En admettant l'exactitude des nombres contenus dans ce tableau, il en résulterait qu'après le platine, ce serait le fer qui donnerait les déviations les plus grandes. Cela posé, si l'on attribue les inégalités des actions exercées par les différents métaux servant d'électrodes négatifs, à une cause semblable à celle qui les produisait si tranchées lorsqu'ils servaient d'électrodes positifs, c'est-dire aux inégalités de leur puissance attractive pour l'hydrogène; c'est le fer qui suivrait le platine dans l'ordre des plus grandes attractions.

Quoique j'aie répété un très-grand nombre de fois ces expériences, en y apportant toute l'attention possible, les différences entre les déviations observées sont trop faibles, et le galvanomètre est un instrument trop délicat, pour qu'on puisse tirer aucune conclusion rigoureuse

des nombres transcrits plus haut. Aussi m'en serais je abstenu, si le rapprochement entre le fer et le platine auquel ils conduisent, ne ressortait pas déjà, et cette fois sans contestation possible, des expériences sur la décomposition de l'eau par le contact de la poudre de zinc et des autres poudres métalliques. On a vu, en effet, que ce sont les deux poudres de platine et de fer qui, mélangées avec le zinc, donnent de beaucoup l'activité la plus grande à la décomposition :

Cette similitude remarquable dans le mode d'action de ces deux métaux, se maintient encore, lorsqu'ils transmettent le courant électrique, en qualité d'électrodes négatifs, non plus à travers l'eau distillée, mais à travers l'eau acidulée avec quelques gouttes d'acide sulfurique. Ils donnent alors sensiblement les mêmes déviations au galvanomètre, comme on pourra s'en convaincre par l'inspection des nombres du tableau suivant :

| ÉLECTRODE POSITIF. | ÉLECTRODE NÉGATIF. | 2 COUPLES. | 3 COUPLES. | 4 COUPLES. | 5 COUPLES. |
|--------------------|--------------------|------------|------------|------------|------------|
| Platine            | Platine            | 60         | 77         | 74         | 72         |
| id.                | Fer                | 57         | 76         | 75         | 72         |
| id.                | Zinc               | 47         | 70         | 71         | 69         |

Quand le fer sert d'électrode positif, toujours dans de l'eau acidulée, si on le rend passif en ne le plongeant dans l'électrolyte qu'après l'immersion de l'électrode négatif, alors il se comporte comme le ferait un fil de platine de mêmes dimensions, mis à sa place, et donne les mêmes déviations au galvanomètre. Au contraire, si l'on s'arrange pour qu'il soit actif, il se comporte comme un fil de zinc.

Ainsi avec des piles de Bunsen de deux et trois couples, on a :

| ÉLECTRODE POSITIF. | ÉLECTRODE NÉGATIF. | 2 COUPLES | 3 COUPLES |
|--------------------|--------------------|-----------|-----------|
| Platine            | Platine            | 57        | 71        |
| Fer (passif)       | id.                | 57        | 71        |
| Fer (actif)        | id.                | 69        | 74        |
| Zinc               | id.                | 70        | 74        |

Si l'on compare les intensités du courant de la pile de deux couples, lorsque l'électrode positif est en platine, à celle du courant de la même pile lorsque l'électrode positif est en zinc, on trouve que la seconde est triple environ de la première.

Cette augmentation d'intensité, qui résulte de la substitution du zinc au platine a été signalée pour la première fois par M. Pouillet, qui s'exprime ainsi dans ses *Éléments de physique* (tom. 1, pag. 721) « Ce phénomène remarquable ne résulte pas de l'électricité produite par l'action chimique que le zinc éprouve ; il dépend d'autres causes dont l'étude jettera sans doute un nouveau jour sur les lois de la communication de l'électricité. »

Je crois, en effet, avec le savant physicien que je viens de citer, que l'augmentation d'intensité du courant ne provient pas de l'action chimique exercée sur le zinc, mais de la décomposition de l'eau, qui est accélérée par la présence de ce métal au pôle positif. Le zinc positif ajoute, en effet, son affinité pour l'oxygène de l'eau, à l'attraction du platine négatif pour l'hydrogène, et à la force électrolytique du courant. Cette nouvelle force contribue à rendre plus active la séparation des éléments de l'eau, et cette séparation elle-même donne naissance à un courant nouveau, de même sens que celui de la pile. — Ce ne serait donc pas le courant de la pile qui se transmettrait plus facilement du zinc à l'eau, que du platine à l'eau, mais un second courant qui s'ajouterait à celui-ci, et qui proviendrait de la décomposition de l'eau du voltamètre. — Ce qui semblerait confirmer ce point de vue, c'est que l'intensité de ce nouveau courant est en raison de l'affinité du métal positif pour l'oxygène.

Dans toutes les expériences où l'on emploie les métaux en qualité d'électrodes négatifs, il faut avoir soin qu'ils soient exactement décapés ; car s'ils étaient oxydés, comme les oxydes sont plus négatifs que les métaux, on aurait des déviations plus grandes que celles qu'on doit réellement obtenir. Les nombres du tableau suivant, dans lequel les déviations produites par les métaux oxydés sont comparées à la

déviations produites par le plus négatif des métaux, c'est-à-dire par le platine, montrent que les différences peuvent aller assez loin.

| ÉLECTRODE POSITIF. | ÉLECTRODE NÉGATIF. | DÉVIATION. |
|--------------------|--------------------|------------|
| Platine            | Platine            | 35         |
| id.                | Argent oxydé       | 45         |
| id.                | Fer oxydé          | 40         |
| id.                | Plomb oxydé        | 42         |
| id.                | Cuivre oxydé       | 42         |

*Vu et approuvé,*

Paris, 25 août 1849.

*Le doyen de la faculté des sciences,*

**J. DUMAS.**

*Permis d'imprimer,*

L'inspecteur-général, vice-recteur  
de l'Académie de Paris,

**ROUSSELLE.**

# THÈSE DE PHYSIQUE.

## SUR LA FORMATION D'EMPREINTES MÉTALLIQUES DES CORPS CONDUCTEURS PAR L'EMPLOI DES COURANTS ÉLECTRIQUES.

On peut obtenir par l'emploi des courants électriques des empreintes métalliques de corps conducteurs, tels que médailles, timbres, cachets, planches gravées, etc.

Je suppose, par exemple, qu'il s'agisse de reproduire à l'aide d'un dépôt galvanique de cuivre, et sur une plaque d'argent, l'image d'une médaille en cuivre rouge. Si la médaille est décapée avec soin et qu'on la mette en contact avec la plaque d'argent préalablement brecouverte d'une solution de sulfate de cuivre, il ne se forme pas d'image; que le courant passe de la médaille à la plaque, ou réciproquement. S'il n'y a pas contact, il s'en forme une dans les deux cas, pourvu qu'on prenne quelques précautions très-simples qui vont être indiquées.

L'expérience se fait sans difficulté de la manière suivante. Le courant d'un seul élément de Bunsen suffisant pour toutes les recherches dont il sera question dans ce mémoire, c'est lui qu'on fait agir ici. On étend sur la plaque d'argent une petite quantité d'une dissolution neutre et pure sulfate de cuivre dans l'eau distillée : on pose la médaille de manière à éviter l'interposition des bulles d'air, et on la touche avec l'un ou l'autre des électrodes de l'élément de Bunsen, pendant qu'on touche l'argent avec l'électrode de nom contraire.

Le courant dans cette circonstance passe directement du métal positif dans le métal négatif, sans traverser la solution. Si la médaille cesse d'être en contact avec l'argent, et qu'on fasse passer le courant pendant un temps qui n'a pas besoin de dépasser 3 ou 4 minutes, et qui peut être moindre, on obtient une image d'autant plus nette que les reliefs sont plus saillants.

Admettons que le courant aille de la médaille à la plaque, l'image alors est formée par un dépôt de cuivre d'un grain plus serré au-dessous des reliefs, et par conséquent d'un aspect différent de celui qui se forme au-dessous des fonds et des creux. Si l'on efface cette image en frottant avec une brosse dure trempée dans l'ammoniaque, on s'aperçoit que les dessins des reliefs disparaissent plus difficilement que le reste du dépôt, de sorte qu'en prenant des précautions, on arrive à les avoir seuls sur le fond d'argent de la plaque.

Le dépôt de cuivre a donc au-dessous des reliefs plus d'épaisseur et plus d'adhérence, ce que je regarde comme un effet de la plus petite distance à laquelle ils se trouvent de la plaque négative. On pourrait encore attribuer cet effet à un décapage plus parfait de ces mêmes reliefs : pour m'assurer que ce n'était pas ici la cause véritablement influente, j'ai fait plusieurs expériences dans lesquelles je décapais les fonds seulement, au grattoir, en laissant sur les reliefs une couche très-légère d'oxyde, qui n'empêchait pas la transmission des courants. L'image s'est toujours dessinée avec les mêmes caractères que lorsque toutes les parties de la médaille sont également brillantes. Seulement il faut que la couche d'oxyde soit très-peu épaisse, comme on vient de le recommander, et en outre il ne faut pas que le courant passe pendant un temps trop court, sans quoi il se produirait des phénomènes nouveaux, dont il sera question plus tard.

La formation de l'image est donc bien la conséquence de l'inégalité des distances des différents points de la médaille à la plaque. Le courant éprouve d'autant moins d'affaiblissement, et il diverge d'autant moins dans son passage à travers la solution, que l'intervalle à franchir est plus petit : d'où il résulte, qu'au-dessous des points de la médaille qui sont les plus rapprochés de la plaque négative, le dépôt galvanique est plus abondant, en même temps que plus adhérent.

Aussi quand les reliefs de la médaille sont d'inégale saillie, on remarque que ce sont ceux dont la saillie est la plus forte, dont les dessins ressortent le mieux et sont les plus difficiles à effacer. Cet effet ne manque jamais, de sorte qu'avec l'image électrique d'une médaille, et sans avoir vu cette dernière, on peut connaître relativement les épaisseurs différentes de ses reliefs.

Cette image du reste ne se forme que si la médaille est à une distance peu éloignée de la plaque : la distance maximum pour laquelle elle cesse d'être visible est d'autant plus considérable, que l'épaisseur des reliefs est plus grande, mais à moins de cas particuliers, elle ne dépasse pas 1 ou 2 millimètres.

Sans sortir des limites d'écartement où l'on distingue les détails de l'image, on observe qu'à mesure que cet écartement augmente, les différences d'adhérence de ses parties vont en diminuant. On se rend facilement compte de ce résultat en remarquant que lorsque la médaille s'éloigne, le rapport des distances des reliefs et des fonds à la plaque s'approche de l'unité ; et cela d'autant plus rapidement que les reliefs sont moins saillants.

Si on se borne à un passage instantané du courant à travers la solution, c'est-à-dire si après avoir mis la plaque en communication avec l'électrode négatif, on touche la médaille avec l'électrode positif, et qu'on relève aussitôt, les reliefs seuls sont dessinés par le dépôt galvanique de cuivre et les fonds restent en blanc.

Avec du cuivre gravé en creux comme dans les timbres, cachets, etc., par un passage instantané du courant, ce sont les creux qui se dessinent les derniers ; et si le passage du courant se prolonge, que par suite l'image se forme complètement, quand on l'efface, ce sont les dessins de ces creux qui présentent le moins d'adhérence.

J'ai supposé jusqu'à présent que la médaille était en communication avec l'électrode positif de l'élément de Bunsen, et la plaque avec l'électrode négatif : si on intervertit cet ordre de communication, au contact il ne se forme pas d'image, mais à une petite distance il s'en forme toujours une assez distincte. Le sulfate de cuivre étant décomposé par le courant, l'acide sulfurique se rend sur la plaque, et il se forme du sous-sulfate d'argent. Ce sel se décompose à son tour, mais comme la

décomposition est plus active au-dessous des reliefs que partout ailleurs, la couche de sous-sulfate qui correspond à ces derniers ayant moins d'épaisseur, ils se dessinent avec une teinte grisâtre un peu plus claire sur le noir des fonds.

Lorsqu'on enlève la couche de sous-sulfate, l'image apparaît encore avec des teintes mates, différentes pour les reliefs et pour les fonds, et dues aux inégalités de l'action chimique exercée sur la plaque d'argent par l'acide sulfurique. Les dessins des parties saillantes de la médaille m'ont paru correspondre à une attaque plus vive : on peut les obtenir seuls par un passage instantané du courant.

Il résulte de tous les faits précédents que lorsqu'on veut obtenir par voie électrique l'empreinte d'une médaille exactement décapée, il faut placer celle-ci à distance de la plaque sur laquelle l'image se forme. Cependant lorsqu'il y a contact, comme il n'a lieu que par les reliefs, les fonds se trouvant par le fait éloignés de la plaque, il semble qu'ils soient dans les conditions requises pour être représentés. Comme il n'en est jamais rien, cela prouve que dans cette circonstance, le courant suivant la voie la plus conductrice, passe de la médaille dans la plaque uniquement par les points de contact que les reliefs ont avec cette dernière : de telle sorte que s'il produisait par son passage des modifications moléculaires, l'image des reliefs serait dessinée par ces modifications.

Sur la plaque d'argent qui servait à mes expériences, je n'ai rien aperçu, ce qui vient peut-être de ce que je n'ai pas employé des courants assez forts, ou de ce que leur action ne s'est pas prolongée pendant un temps assez long. J'ai pensé alors que sur une pellicule mince de cuivre, les effets seraient plus marqués ; ce qui m'a conduit à faire l'expérience suivante.

On dépose sur la plaque d'argent par les procédés galvanoplastiques ordinaires une couche de cuivre excessivement mince et qui a très-peu d'adhérence. Laissant cette pellicule de cuivre recouverte par la solution du sulfate d'où elle a été précipitée, on applique sur elle une médaille décapée avec soin, en prenant la précaution d'éviter l'interposition des bulles d'air. Le courant passe de la médaille à la pellicule, sans qu'il y ait décomposition de l'électrolyte, et au bout de 7 ou 8 minutes,

l'image est très-nettement dessinée. Les parties de cette image qui correspondent aux reliefs sont moins oxydées que les autres, et ce sont elles qui résistent le plus long-temps lorsqu'on efface avec une brosse trempée dans l'ammoniaque. Quelquefois même, il m'est arrivé, après avoir enlevé le cuivre qui formait les dessins des reliefs, de trouver l'argent qu'il recouvrait légèrement dépoli, de sorte qu'on avait une seconde image à teinte mate, très-peu fortement accusée cependant.

J'avais d'abord attribué ces effets à des actions moléculaires produites par la transmission prolongée du courant, qui me paraissait avoir produit une augmentation dans l'adhérence du cuivre avec l'argent, aux points par lesquels il avait passé. D'autres expériences m'ont fait rejeter cette opinion.

En effet, quand on a déposé sur l'argent une couche mince de cuivre, si l'on place simplement sur cette pellicule métallique une médaille, et qu'on la retire après quelques minutes, on trouve son image nettement dessinée : ce qui est encore le résultat d'une moindre oxydation du cuivre au-dessous des reliefs.

Comme on pouvait objecter que cette oxydation plus active du cuivre en-dehors des points de contact, donnait aussi naissance à un courant, tel que l'électricité positive recueillie par la solution, passait dans la médaille par les fonds, et de là dans la plaque d'argent par les reliefs, j'ai opéré avec du bois ou du liège convenablement préparés, et les résultats ont été les mêmes. Toujours au-dessous des reliefs l'oxydation a marché moins vite, le cuivre s'effaçait moins facilement, et quelquefois encore l'argent a été trouvé légèrement dépoli. Cette dernière circonstance est due sans doute à une sorte de brunissage, produit par le frottement.

Jusques à présent, on n'a opéré qu'avec des médailles bien décapées ; voyons maintenant les effets qu'on obtient avec elles, après avoir déterminé, par la chaleur ou autrement, la formation d'une couche uniforme d'oxyde à leur surface.

Dans ce état, si on les pose sur la plaque d'argent recouverte de sulfate de cuivre, et qu'on fasse passer le courant, les choses n'ont pas lieu autrement que si la médaille était décapée, l'électrolyte n'est pas décomposé, et l'on n'aperçoit pas trace d'image.

Il faut prendre garde cependant que la couche d'oxyde soit bien uniforme, comme je viens de le recommander ; car si les fonds n'étaient que très-faiblement oxydés, et que les reliefs, au contraire, le fussent à une épaisseur assez considérable, il pourrait arriver, ainsi que je l'ai parfois observé, que le courant éprouvât moins de difficulté à passer à travers la dissolution qu'à travers une couche épaisse d'oxyde, et l'on aurait alors une image, sur l'apparence de laquelle j'aurai bientôt l'occasion de revenir.

A distance, et en supposant toujours la médaille uniformément oxydée, l'image se forme avec les mêmes circonstances que si la médaille était partout décapée.

Cette condition de la distance est donc nécessaire dans tous les cas ; aussi, avant d'aller plus loin, est-il bon d'indiquer comment elle peut être facilement réalisée.

Un premier moyen très-simple consiste à pratiquer dans des feuilles de papier ou de carton mince des ouvertures circulaires d'un diamètre un peu plus petit que celui de la médaille, et à faire porter cette dernière sur les bords de ces ouvertures. On peut encore avoir recours au moyen indiqué par Morren ; ce physicien fixe en trois points du contour de la médaille trois gouttelettes de gomme laque, qui forment en quelque sorte un trépied surbaissé, à l'aide duquel on évite le contact.

Il suffit même de l'interposition de quelques grains de sable entre la médaille et la plaque, pour que le courant soit contraint de passer à travers la solution cuivrique, et pour que la décomposition de cette solution donne naissance à une image.

Enfin, la décomposition a lieu encore lorsque la médaille étant mal décapée, c'est par des points où la couche d'oxyde est assez épaisse qu'elle repose sur la plaque, car l'électricité s'écoule alors plus facilement par les points de la surface qui sont métalliques. Comme ceux-ci d'ailleurs ne touchent pas la plaque, l'électrolyte qui les en sépare est réduit par le courant, et le dépôt de cuivre qui en résulte s'étend bientôt partout au-dessous, et même un peu au-delà de la médaille, en vertu d'irradiations latérales du courant.

Que les médailles qui servent aux expériences précédentes soient décapées avec soin, ou uniformément oxydées, quand leur surface ne pré-

sente pas de différence d'état moléculaire, les images obtenues, en se plaçant dans les conditions les plus favorables, ne sont jamais vigoureusement accusées, et ne produisent pas d'effet véritablement artistique.

Si l'on veut avoir des oppositions plus tranchées entre les différentes parties du dessin, il faut avoir recours à des modifications moléculaires de la surface, et les varier convenablement.

Parmi les divers moyens que l'on peut mettre en œuvre à cet effet, le suivant est sans contredit un de ceux dont la pratique est la plus facile. La médaille, que nous supposons toujours de cuivre, est chauffée à l'air sur un feu clair, et on l'oxyde ainsi dans toutes ses parties. Cela fait, on décape ses reliefs seulement, puis on la place à une très-petite distance de la plaque d'argent recouverte de sulfate de cuivre, et alors si l'on fait passer le courant, on obtient une image dont les détails sont marqués par des oppositions de teintes assez tranchées. On intervertit les effets en laissant les reliefs oxydés et en décapant les fonds.

Dans l'un ou dans l'autre de ces cas, si on ne laisse passer le courant que pendant un temps très-court, si l'on se contente, par exemple, de mettre la plaque en communication avec l'électrode négatif de l'élément de Bunsen, et de toucher la médaille avec l'électrode positif, pour relever aussitôt, il se forme sur la plaque un dépôt métallique, qui s'étend seulement au-dessous des parties décapées de la médaille, dont il donne une représentation exacte.

Pour que cet effet se produise nettement, il faut assez fortement oxyder la médaille; alors, si on décape les fonds, c'est au-dessous d'eux seulement que se fait le dépôt de cuivre, sur lequel tranche en blanc d'argent le dessin des reliefs. Si, au lieu de faire passer instantanément le courant, on le laisse passer pendant quelques secondes, le dépôt a lieu partout au-dessous de la médaille; mais, lorsqu'on efface, ce sont les dessins des reliefs qui disparaissent les premiers. Si le passage du courant se prolonge pendant quelques minutes, l'oxygène qui se rend au pôle positif oxyde les fonds, et lorsque leur oxydation est aussi avancée que celle des reliefs, alors, à cause de l'influence de la plus courte distance de ces derniers, le dépôt métallique se fait plus abondamment au-dessous d'eux, et il peut arriver que son épaisseur dépasse bientôt celle du dépôt qui se forme au-dessous des fonds.

Il résulte de ce qui précède que le courant passe d'abord par les points de la médaille où le métal est à nu : mais bientôt ceux-ci se trouvent oxydés comme le sont déjà les autres, et si la couche d'oxyde devient uniforme, le courant passe partout uniformément, il n'y a plus d'inégalités dans le dépôt que celles qui résultent des différences de distance des divers points de la médaille à la plaque; nous retombons dans un cas déjà examiné, et où nous savons que les détails de l'image ne se détachent pas avec une vigueur suffisante.

On obtient de bons effets en remplissant les creux et en recouvrant les fonds, mais seulement autour des reliefs avec une réserve satisfaisant à la double condition d'être imperméable au courant, et d'être inattaquable soit par l'électrolyte, soit par les substances plus simples qui sont rendues libres par sa décomposition.

La plupart des vernis à réserve conseillés en galvanoplastie, satisfont convenablement aux deux conditions précédentes : j'ai souvent employé le suivant, remarquable par son inaltérabilité, et dont la recette est due à M. Elssner.

On prend 2 parties asphalte et 1 partie mastic; on pulvérise le tout et on fait fondre à une douce chaleur, en remuant continuellement jusqu'à ce que la masse ait pris un aspect uniforme et homogène. En cet état on la coule sur une plaque de cuivre froide, et on peut la conserver sans qu'elle éprouve de changement, en l'enveloppant dans un papier ciré. Elle a, quand elle est froide, une couleur noire, un certain éclat, et elle est très-cassante.

Lorsqu'on veut appliquer cette réserve sur une médaille, on en prend une quantité suffisante qu'on fait dissoudre à une douce chaleur dans l'essence de térébenthine : on étend une couche uniforme de cette dissolution sur la face qu'on veut copier, et on laisse sécher, ou mieux encore on passe au feu afin de détruire la matière grasse. Si cette première couche n'est pas suffisamment épaisse, rien n'empêche d'en appliquer successivement plusieurs autres, jusqu'à ce qu'on arrive à l'épaisseur voulue. Cela fait, et quand l'enduit est bien sec, on frotte soit avec du drap, soit avec du papier sablé très-fin, et l'on met le métal de la médaille à nu aux points qui doivent être décapés, en laissant la réserve adhérer aux autres.

On peut aussi étendre le vernis au pinceau sur les parties qu'on veut réserver, et ménager le reste. Ce vernis lui-même peut être remplacé par l'encre d'imprimerie, qui est aussi d'un très-bon service.

Si les fonds étaient réservés dans toute leur étendue, en opérant sur une médaille ainsi préparée et mise en communication avec l'électrode positif de l'élément de Bunsen, le dépôt galvanique ne pourrait se faire qu'au-dessous des reliefs, dont l'image ressortirait désagréablement avec la couleur rouge du cuivre, sur le fond blanc d'argent de la plaque. Si l'on se contente de tracer avec la réserve autour des reliefs une bordure très-étroite, alors le dépôt galvanique a lieu partout au-dessous de la médaille, et l'image des reliefs se détache convenablement sur un fond de cuivre. Le courant cependant ne peut pas passer par les parties réservées, et il semble qu'alors le dépôt de cuivre devrait manquer au-dessous d'elles, tandis qu'il n'en est rien. C'est qu'il y a des irradiations latérales des branches de ce courant qui passent par les parties non réservées, et les courants obliques qui prennent ainsi naissance, sont la cause de la précipitation du cuivre au-dessous des réserves. Seulement, comme cette précipitation ne se fait pas dans les mêmes conditions que celle qui est due aux courants normaux, le métal réduit n'a pas non plus le même aspect; sa teinte est généralement plus foncée, et il produit ainsi autour du dessin des reliefs, des ombres quelquefois très-tranchées.

Quand on efface, ce sont ces ombres qui disparaissent les premières : le cuivre qui les forme n'a pas beaucoup d'adhérence, tandis que dans les autres parties du dépôt, il contracte une adhérence quelquefois très-grande, qui est le résultat d'une combinaison véritable de ce métal avec l'argent de la plaque négative. Aux points où cette combinaison s'effectue, l'argent est dépoli, ce qui fait que même après la disparition complète du cuivre par l'effacement, il reste une image souvent fort nette de la médaille, où l'argent mat correspond aux parties non réservées, et l'argent poli aux parties réservées.

En changeant le mode de préparation de la médaille, on obtient des effets différents des précédents. On peut, par exemple, déposer sur les fonds et dans les creux, par voie de précipitation simple ou en se servant de la pile, un métal autre que celui dont la médaille est faite. Si

ce métal est attaqué par l'acide qui se rend au pôle positif, il se forme un sel qui lui-même à son tour est réduit par le courant. Le métal qui provient de cette réduction, se déposant en même temps que le cuivre de l'électrolyte, il en résulte des alliages dont l'aspect et les teintes contrastent avec celles du cuivre pur qui se dépose au-dessous des reliefs.

On peut encore recouvrir les fonds de couches minces d'oxydes métalliques, ce qui se fait en mouillant la médaille avec une solution d'un sel décomposable où entre cet oxyde, et en chauffant.

Il s'en faut de beaucoup du reste que ce soient là les seuls modes de préparation; le nombre en est en quelque sorte illimité, et ils sont tous renfermés dans cette indication générale : « qu'une modification quelconque dans l'état moléculaire ou dans l'état chimique de la surface de la médaille, se traduit par une modification correspondante dans le dépôt galvanique qui a lieu au-dessous d'elle. »

Même si cette médaille a été long-temps maniée, comme cela se rencontre inévitablement pour les pièces de monnaie courante, on peut se dispenser de toute préparation, les matières organiques et les oxydes ou les carbonates qui se sont amassés dans les creux et autour des reliefs, jouent le rôle des réserves dont nous avons déjà parlé, et fournissent des ombres parfois très-vigoureuses.

En opérant avec certaines pièces de monnaie qui se trouvaient recouvertes d'un enduit uniforme de matières organiques grasses, il s'est formé des images, contrairement à ce qui a été dit plus haut, quoique la pièce et la plaque fussent immédiatement en contact. La simple interposition de cette mince couche de substances grasses suffit pour déterminer le passage du courant à travers l'électrolyte, dont la décomposition entraîne la formation d'une image, moins nette cependant que si la pièce était à distance.

Jusqu'à présent, nous avons toujours supposé la médaille préparée positive, et par conséquent la plaque d'argent négative : si le contraire a lieu, l'acide et l'oxygène de l'électrolyte se rendent sur cette dernière, l'attaquent seulement au-dessous des parties décapées de la médaille, ou du moins plus fortement là qu'ailleurs, et l'on a des images dont l'aspect varie avec la nature de l'acide. La préparation la plus convenable pour les obtenir est celle qui consiste dans l'application autour des reliefs d'une réserve assez largement étendue.

Nous avons également supposé qu'on prenait pour électrolyte le sulfate de cuivre; j'ai indiqué ce sel parce qu'il est un de ceux qu'on se procure le plus facilement et le plus économiquement à l'état de pureté; mais tous les autres sels dont les métaux sont réductibles par la pile peuvent être employés à sa place, et tous donnent des images, même lorsque le dépôt métallique qui provient de leur réduction se fait sans adhérence. Quand la base du sel n'est pas décomposable par le courant, c'est elle qui donne naissance à l'image, soit en se déposant en couches minces sur la plaque négative, soit en l'attaquant chimiquement. Ce dernier cas est presque toujours celui qu'on observe avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, dont l'état naissant favorise encore l'action.

En mélangeant diverses solutions salines, quand elles ne réagissent pas les unes sur les autres, on précipite ainsi des alliages dont on reste le maître de varier indéfiniment les teintes. On peut aussi disposer de ces alliages, comme des métaux simples, pour préparer des fonds entre lesquels on choisit ensuite ceux qui font le mieux ressortir les images, de sorte que les effets sont réellement variables à l'infini.

Sans se borner aux sels et à leurs mélanges, il n'est pour ainsi dire pas d'électrolyte qui ne soit capable de fournir des empreintes électriques, soit en donnant lieu à des dépôts solides en couches minces, soit en agissant chimiquement sur la plaque négative, par lui-même ou par quelqu'un de ses éléments, devenus libres sous l'influence décomposante du courant.

Les acides, et principalement les acides organiques, donnent des résultats remarquables: avec ces derniers, on obtient ordinairement des images qui sont colorées des couleurs les plus éclatantes. Ces belles couleurs, dues à des effets de lames minces, s'obtiennent aussi avec la solution d'oxyde de plomb dans la potasse, dont M. Becquerel a indiqué l'emploi pour colorer les métaux. Enfin elles résultent encore de l'oxydation des images métalliques, formées par une couche mince de métal. L'expérience réussit très-bien en particulier avec l'acétate de cuivre, sans doute parce que l'acide acétique se décompose, et que l'oxygène provenant de cette décomposition, se porte à l'état naissant sur le cuivre, avec lequel il se combine plus facilement.

Jusqu'ici nous avons admis, pour fixer les idées, que les médailles mises en expérience étaient en cuivre rouge; alors quand ces médailles sont positives et que l'électrolyte est une solution d'un sel cuivrique, l'acide qui se rend au pôle positif dissout le métal de la médaille, et la portion décomposée de l'électrolyte est régénérée, de telle façon que c'est toujours le même métal qui entre dans la formation du dépôt galvanique. Avec les bronzes monétaires dans lesquels le cuivre prédomine, les effets sont sensiblement les mêmes: ils sont au contraire essentiellement différents quand la médaille est d'un autre métal que celui de l'électrolyte, et quand ce métal est attaqué par l'acide provenant de la décomposition de cet électrolyte. Si ce dernier, par exemple, est une solution d'un sel de cuivre et que la médaille soit en argent, alors l'acide qui se porte sur elle donne naissance à un sel d'argent, qui étant beaucoup plus facilement décomposable que le sel de cuivre, est seul réduit par le courant, ce qui donne un dépôt d'argent dont l'épaisseur va toujours en augmentant aux dépens de la médaille; mais qui a toujours été précédé par un dépôt de cuivre très-mince, qu'un passage instantané du courant fait facilement apparaître seul.

Le dépôt d'argent est ordinairement pulvérulent, noirâtre, d'un aspect velouté quelquefois très-beau, et si on n'attend pas qu'il ait une trop grande épaisseur, il reproduit avec une grande perfection les détails les plus délicats de la médaille: seulement il manque complètement d'adhérence. On peut le fixer en le recouvrant par la galvanoplastie d'une couche métallique mince et transparente. Il est probable qu'on le fixerait aussi par le moyen qui est employé pour la fixation des épreuves daguerriennes.

On peut du reste recouvrir les médailles d'argent d'une mince pellicule de cuivre par les procédés galvanoplastiques ordinaires, et alors elles se comportent comme les médailles en cuivre rouge.

La même préparation est applicable aux médailles d'or et de platine, qui sans cela, lorsqu'elles sont positives, exigent à cause de l'inoxidabilité par les acides des métaux qui les composent, des courants réducteurs d'une plus grande intensité qui suffisent quand le métal positif est l'argent ou le cuivre.

Quel que soit le métal, si la médaille est négative, les phénomènes observés sont les mêmes.

Ce ne sont pas seulement les médailles dont on obtient des images par les procédés qui viennent d'être détaillés; les timbres, les cachets, les clichés d'imprimerie, les planches en cuivre pour la gravure à l'eau forte ou à la manière noire, etc., donnent aussi des empreintes électriques avec la plus grande facilité. Généralement tous les corps conducteurs dont la surface présente soit des inégalités de saillie, soit des variations d'état chimique ou moléculaire, se prêtent au même mode de reproduction. Pour donner une idée de la généralité des applications qu'on peut en faire, il me suffira de dire que j'ai produit sans difficulté des empreintes électriques de dessins dont l'un avait été tracé au pinceau avec du vernis à réserve sur une plaque de cuivre, et l'autre au burin sur une seconde plaque de cuivre recouverte de cire, comme pour la gravure à l'eau forte. Je ne doute pas que toutes ces empreintes auxquelles on arriverait à donner une grande perfection par une préparation convenable des modèles, ne reçoivent un jour des applications intéressantes dans l'ornementation des métaux.

#### IMAGES DE CORPS CONDUCTEURS SANS L'EMPLOI DE LA PILE.

L'emploi de la pile n'est pas absolument nécessaire pour se procurer des images de corps conducteurs, et les courants auxquels elle donne naissance peuvent être suppléés par ceux qui, dans certaines circonstances, résultent du simple contact de deux corps.

Si l'on place en effet sur une plaque de zinc polie, et mieux encore amalgamée, de l'eau acidulée d'abord, puis une pièce de monnaie qui touche ainsi la plaque par les différents points de ses reliefs, l'action de l'acide sur le zinc sera plus vive à ces points de contact que partout ailleurs, l'érosion du métal sera plus profonde, et l'on aura ainsi une reproduction très-exacte des reliefs. Une planche gravée sur cuivre, un timbre, un cliché, une plaque métallique sur laquelle on aurait tracé des dessins quelconques avec le vernis à réserve, se comporteraient comme la pièce de monnaie.

Il n'est pas même besoin d'employer l'eau acidulée pour que l'image se forme; le zinc étant facilement oxydable par l'oxygène humide, il



suffit d'eau tenant de l'air en dissolution pour que le phénomène ait lieu. Ce phénomène lui-même ne se manifeste pas seulement avec le zinc, mais avec tous les métaux oxydables ou attaquables par les acides.

Les empreintes ainsi obtenues ne sont pas métalliques, mais on peut aussi en former de métalliques par la seule action des courants dus au contact : c'est ce qui a lieu, par exemple, si l'on étend sur une plaque de métal une solution d'un sel sur lequel ce métal soit sans action, et qu'on touche ensuite la plaque avec une médaille dont le métal soit capable de précipiter celui de la solution saline.

### IMAGES DE MOSER.

A l'occasion des recherches précédentes, j'ai été conduit à m'occuper des images de Moser, sur le mode de formation desquelles il reste encore bien des incertitudes, malgré les nombreux travaux des physiciens qui se sont occupés de ce sujet.

M. Moser les attribue, comme on le sait, à un rayonnement lumineux latent, mais son opinion n'a pas prévalu ; M. Know, à des modifications moléculaires produites par des rayonnements calorifiques d'intensités différentes ; M. Fizeau, à un transport inégal des matières organiques volatiles, ou du moins entraînaibles par la vapeur d'eau, qui recouvrent tous les corps, et surtout lorsqu'ils ont été long-temps maniés entre les doigts. Il attribue en outre ces inégalités dans le transport à la seule influence de la distance.

Je regarde, ainsi que lui, la couche de matières organiques comme jouant un rôle très-important dans la formation des images de Moser ; mais je ne crois pas que ce soit par leur volatilité, d'ailleurs très-contestable, que ces matières interviennent dans le phénomène. Je ne crois pas non plus que le transport inégal qui se fait sur la plaque polie où l'on reçoit l'image, ait sa raison dans la différence des distances qui séparent de cette plaque les reliefs et les creux du corps que l'on veut copier. Les matières organiques déposées sur ce corps, se sont fixées principalement autour des reliefs ou dans les creux ; elles n'existent pas,

ou n'existent qu'en couche infiniment mince, sur les parties sujettes aux frottements.

Si donc il s'agit par exemple d'une médaille à copier, elle présentera des parties, les unes métalliques, les autres recouvertes d'un enduit de nature grasse. Que dans cet état on l'expose à l'action de vapeurs quelconques, ces vapeurs ne se condensent pas également sur ces différentes parties, et lorsqu'elles les abandonnent ensuite, si on les reçoit sur une plaque polie, il y aura réellement un transport inégal, d'où résultera une image.

Pour ne parler que du cas le plus fréquent et le plus simple, admettons que ce soient des vapeurs d'eau qui se condensent sur la médaille; elles se déposent sur le métal, mais non pas sur les matières grasses. Si l'on place alors la médaille devant une plaque polie, les vapeurs aqueuses en se volatilissant d'abord, et en se condensant de nouveau sur cette plaque, y dessinent l'image des reliefs qu'elles viennent de quitter. Cette condensation de vapeurs qui entraînent toujours avec elles des matières étrangères, est inévitablement accompagnée d'une modification moléculaire ou quelquefois chimique de la surface du métal poli sur lequel elle a lieu; d'où il résulte que lorsque les images ainsi formées ont disparu, on peut encore la faire revivre par l'exposition à l'iode ou aux vapeurs nouvelles.

Ces images s'obtiennent plus facilement, sont plus nettes et mieux détachées, si on remplace les matières organiques qui remplissent les creux et bordent les reliefs par des réserves semblables à celles qui servent à préparer les médailles dont on veut avoir des empreintes électriques.

On peut se contenter simplement d'oxyder la médaille, quand cela est praticable sans inconvénients, et de décapier ensuite quelques-unes de ses parties; cette préparation suffit pour déterminer une condensation inégale des vapeurs auxquelles on l'expose ultérieurement, et pour qu'il se forme par suite des images de Moser.

On peut avoir recours au moyen plus simple encore conseillé par M. Morren, pour obtenir sûrement des empreintes électriques de Karsten. On recouvre la médaille, partout décapée, d'une couche d'humidité très-légère, ou d'une autre substance volatile, on l'essuie ensuite avec un linge fin ou de la soie, alors l'humidité n'est pas enlevée dans les creux

et dans les parties protégées par les reliefs, ce qui permet aux images de se former.

Quand la médaille a des parties réservées, en choisissant convenablement les substances vaporisables dont on la recouvre, ce sont, suivant le choix, les reliefs ou les réserves qui impriment leur empreinte. Avec de la vapeur d'eau, nous avons vu qu'on a l'empreinte des reliefs : si on expose au contraire la médaille à la vapeur du chlore, ce gaz, en attaquant le métal aux points où ce dernier est à nu, donne naissance à un chlorure incapable de fournir ultérieurement aucun dégagement de chlore. Pour les réserves, les choses ne se passent pas de la même manière, le chlore se condense simplement sur elles, sans entrer dans aucune combinaison chimique, et comme il est très-volatil, si l'on place la médaille en présence d'une plaque d'argent poli, il ira chlorurer ce dernier juste en face des réserves, dont l'image se trouvera dessinée par le fait même.

Une expérience analogue s'exécute très-simplement en exposant la médaille aux vapeurs d'iode, et en la posant ensuite sur une feuille de papier collé à l'amidon; l'on voit alors les réserves se dessiner en bleu avec une précision qui ne laisse rien à désirer.

Si l'on frotte la médaille, que nous supposons toujours convenablement préparée, et composée d'un métal qui réduise les sels mercuriels, avec une solution faible de l'un de ces sels, la réduction a lieu seulement sur les parties décapées, le mercure réduit s'amalgame, et si on place ensuite la médaille préalablement chauffée, afin que l'expérience se fasse mieux, à une petite distance d'une plaque d'argent ou de cuivre, le mercure, en se volatisant et en s'amalgamant avec le métal de la plaque, donne une image comparable aux épreuves daguerriennes pour la fidélité, pour la pureté des contours, et pour les jeux de lumière.

Tous les objets métalliques préparés par le procédé précédent peuvent être copiés de la même manière; si le métal ne précipite pas le mercure de ses dissolutions salines, mais qu'il s'amalgame avec lui, on décape partiellement et on expose aux vapeurs mercurielles. Les planches gravées sur cuivre sont très-convenables pour des expériences de ce genre.

Les gravures elles-mêmes peuvent être copiées métalliquement, si on les mouille légèrement avec une dissolution d'un sel métallique, et

qu'on les applique ensuite sur une plaque dont le métal est capable de réduire le métal du sel, ou sur une feuille de papier blanc humectée par la dissolution d'un second sel capable de donner un précipité coloré avec le premier. Je reviendrai dans un autre travail sur la formation de ces dernières images ; je me borne ici à étudier celles qui sont fournies par des objets à reliefs. Pour s'expliquer comment ces dernières prennent naissance, il faut admettre que les molécules de la substance volatile qui se détachent de l'objet qu'on veut copier, suivent, dans leur trajet jusqu'à la plaque polie, des directions parfaitement parallèles, ce qui fait qu'en arrivant sur celles-ci, elles conservent exactement les relations de position qu'elles avaient avant le départ ; l'image résulte précisément de cette similitude de distribution.

Comme ce parallélisme de direction s'observe aussi dans la marche des bulles de gaz qui se dégagent sans tumulte des différents points d'un solide plongé dans un liquide, j'ai pensé qu'en arrêtant ces bulles à la surface du liquide, résultat qui s'obtient spontanément quand les bulles sont très fines, et mieux encore en recouvrant la surface du liquide d'une mince couche d'huile, elles dessineraient infailliblement l'image des corps solides, sur lesquels elles auraient pris naissance. Cette prévision s'est effectivement confirmée, et l'expérience ne présente aucune difficulté. Prenons, en effet, une médaille en cuivre préparée comme si on voulait en obtenir une empreinte électrique, et plaçons-la sur le fond d'un vase rempli d'eau acidulée avec de l'acide azotique. Les bulles de bioxyde d'azote qui se détachent des points où le métal n'est pas préservé par la réserve, montent avec lenteur, s'arrêtent à la surface, et donnent un dessin d'une netteté quelquefois fort remarquable. Si la médaille était placée obliquement au lieu d'être posée à plat, le dessin serait déformé.

Cette expérience, d'une réalisation bien facile, me paraît mettre dans son véritable jour le mécanisme de la formation des images de Moser. Il est naturel, d'un autre côté, que la chaleur active cette formation, en déterminant une volatilisation plus rapide et plus abondante des substances déposées sur l'objet à copier. C'est sans doute à cette volatilisation plutôt qu'aux influences des rayonnements calo-



rifiques d'intensités inégales, exerçant des altérations moléculaires différentes sur la plaque polie qui reçoit l'empreinte, que l'on doit attribuer, dans la plupart des cas, les thermographies de M. Knorr. Cependant il ne faudrait pas rejeter complètement l'explication de ce physicien ; elle a peut-être quelque chose de fondé ; mais on peut reprocher à M. Knorr de n'avoir pas pris assez de précautions dans ses expériences, pour faire agir isolément cette influence de la chaleur à laquelle il attribue les phénomènes qu'il a observés.

En me plaçant dans un autre ordre de faits, j'ai obtenu des empreintes que je crois pouvoir attribuer à des différences dans le mode de propagation de la chaleur, cette propagation ne s'effectuant plus, il est vrai, par voie de rayonnement, mais par voie de conductibilité.

Si l'on chauffe uniformément une plaque mince d'acier, elle prend des couleurs dont la teinte varie avec la température à laquelle elle est portée. Au moment où la coloration commence à se montrer, si l'on applique sur la lame d'acier une médaille à reliefs un peu saillants, ceux-ci enlèveront, par conductibilité, de la chaleur aux points avec lesquels ils seront en contact. La température de ces points sera donc plus basse que celle des points environnants, la couleur, par conséquent, sera différente, et l'on aura ainsi une représentation assez exacte des reliefs.



*Vu et approuvé,*

Paris, 25 août 1849.

*Le doyen de la faculté des sciences,*

**J. DUMAS.**

*Permis d'imprimer,*

L'inspecteur-général, vice-recteur  
de l'Académie de Paris,  
**ROUSSELLE.**