

DE L'ACTION CHIMIQUE DU FLUIDE GALVANIQUE (1).

VOLTA n'eût pas plutôt fait connaître sa pile, et l'action énergique du fluide électrique qu'elle met en mouvement, qu'on pressentit qu'elle serait un instrument des plus puissans pour interroger la nature. Bientôt, en effet, la décomposition de l'eau par cet appareil, due à Nicholson et à Carlisle, conduisit à celle de plusieurs autres substances, et fit penser qu'on pourrait en créer de nouvelles. On vit qu'au pôle positif il se formait toujours un acide, et au pôle négatif un alcali. Divers physiiciens furent d'opinion avec Cruickshank, que l'acide était le nitrique, et l'alcali l'ammoniaque; mais M. Desormes crut pouvoir conclure de ses expériences, que l'acide était le muriatique. Des expériences ultérieures, de Wollaston, Davy et Simon, mirent hors de doute qu'en galvanisant de l'eau dans deux tubes communiquant entre eux au moyen de substances végétales ou animales, on pouvait obtenir de l'acide muriatique; mais que lorsque ces mêmes substances, qui en contiennent toujours, en avaient été privées par des lavages multipliés, on n'en obtenait plus aucune trace. Ignorant sans doute ces résultats, M. Pacchiani annonça, en 1805 (*Ann. de Chim.*, vol. 54 et 55), qu'en galvanisant de l'eau dans un tube de verre communiquant au pôle positif par un fil d'or, et au pôle négatif par des rubans de papier humecté, on obtenait de l'acide muriatique oxygéné; et comme il supposait que dans cette opération l'eau n'avait perdu que l'oxygène, il conclut, « que l'acide muriatique » est un oxyde d'hydrogène au minimum d'oxydation, » comme l'eau est au maximum relativement à lui ». A peine les expériences de M. Pacchiani furent-elles connues en France, que la Société galvanique de Paris et MM. The-

(1) Cet article et le suivant sont extraits du *Nouveau Bulletin des Sciences*, par la Société Philomathique.

nard et Biot, s'empressèrent de les répéter en y portant une scrupuleuse exactitude. Elles l'ont été depuis par un grand nombre de physiiciens, et particulièrement par M. Pfaff, professeur à Kiel, qui les a variées de beaucoup de manières. Tous les résultats qu'on a obtenus à cet égard, s'accordent à prouver qu'en prenant des précautions convenables, on n'obtient point d'acide muriatique, et que, dans le cas où il s'en manifeste, il est toujours porté par les substances qu'on emploie. Mais de tous les travaux dans lesquels on s'est proposé de mettre cette vérité hors de doute, et d'étudier l'action chimique du fluide galvanique, on doit particulièrement distinguer celui de M. Davy, professeur à l'institution royale de Londres: il est imprimé dans les *Transactions philosophiques* de 1807, sous le titre de *The bakerian lecture on some chemical agencies of electricity*. Il en a déjà paru des traductions complètes dans presque tous les Journaux scientifiques de France; mais son importance nous engage à en présenter ici un extrait assez détaillé pour en donner une idée exacte. Ce travail de M. Davy est très-étendu, et comme il y a un des objets qu'il embrasse qui a déjà été traité par MM. Hisinger et Berzelius (*Ann. de Chim.*, vol. 51), nous croyons qu'il est nécessaire de commencer par faire connaître les principaux résultats des chimistes suédois.

MM. Hisinger et Berzelius se sont particulièrement proposé de rechercher quelle est l'action de la pile sur les sels: ils n'ont employé que vingt-sept paires, de cuivre et zinc; et pour soumettre les dissolutions salines à l'action du fluide électrique, ils les ont placées dans un siphon renversé, dont les deux branches communiquent aux pôles de la pile par des fils métalliques. Avec cet appareil et en se servant de fils de fer, ils ont trouvé que du sulfate d'ammoniaque avec excès de base, soumis à l'action de la pile, est devenu plus neutre dans la branche positive, et plus alcalin dans la branche négative. Le muriate de soude, décomposé avec des fils d'argent, a donné au côté positif une liqueur jaune qui sentait l'acide muriatique oxygéné. Le côté négatif était alcalin. Le sulfate de potasse décomposé par un fil positif de zinc et un fil négatif de fer, est devenu fortement alcalin dans la branche négative; la branche positive contenait du sulfate de zinc. Le même sel décomposé par des fils d'or,

donne de la potasse du côté négatif, et de l'acide sulfurique du côté positif. Le muriate de chaux traité de même, éprouve une décomposition semblable. Enfin un siphon droit dont la courbure était trouée, afin de laisser échapper les gaz, et à travers les extrémités duquel on avait fait passer des fils de fer, a été rempli aux deux tiers d'un côté avec du muriate d'ammoniaque, de l'autre avec du sulfate de potasse, et les liqueurs ont été mises en contact par de l'eau distillée avec laquelle on a rempli le siphon. Quelque tems après la liqueur négative qui contenait le sulfate avait un excès de potasse et d'ammoniaque; la liqueur positive qui ne devait être que du muriate d'ammoniaque, renfermait de plus de l'acide sulfurique et de l'oxyde de fer. Un siphon disposé comme le précédent, ayant été rempli d'un côté avec du muriate de chaux, et de l'autre avec de l'eau, l'acide s'est trouvé au côté positif, et la chaux au côté négatif.

De ces expériences, et de quelques autres déjà connues, MM. Hisinger et Berzelius ont tiré plusieurs conclusions, dont voici les principales.

1°. Lorsqu'une liqueur est traversée par un courant galvanique, ses principes se séparent de manière que les uns se rassemblent autour du pôle positif, et les autres autour du pôle négatif.

2°. Les principes qui se rassemblent autour d'un pôle ont entre eux une certaine analogie. Au côté négatif passent les corps combustibles, les alcalis, les terres; au pôle positif, le gaz oxygène, les acides et les corps oxydés. MM. Hisinger et Berzelius annoncent que les sels métalliques, acides ou alcalins, ne sont pas décomposés par l'électricité de la même manière que les autres sels. Cette différence dépend sans doute de la faiblesse de leur pile; car MM. Riffault et Chompré (*Ann. de Chim.*, vol. 63) ont décomposé le nitrate de plomb de la même manière qu'un sel à base d'alcali, en se servant d'une pile plus énergique. Placé au côté positif dans un tube de verre communiquant avec un second tube plein d'eau, au moyen d'un siphon également plein de ce liquide, son oxyde a quitté l'acide et a été sé réduire dans le tube négatif. Les autres résultats de MM. Riffault et Chompré, sur la décomposition des

sels à base d'alcali, confirment ceux que nous avons déjà rapportés.

Après cet exposé des Résultats de MM. Hisinger et Berzelius, nous ferons connaître ceux de M. Davy. Nous suivrons l'ordre qu'il a établi dans son excellent Mémoire, et nous prendrons pour guide la traduction de M. Berthollet, qui se trouve dans le vol. 63 des *Annales de Chimie*.

Des changemens produits sur l'eau par l'électricité.

Dès l'an 1800, M. Davy avait reconnu que lorsqu'au moyen de fils d'or, on fait passer un courant galvanique dans deux tubes de verre remplis d'eau distillée, et communiquant par une substance animale ou végétale humide, l'acide muriatique qui se manifeste dans le tube positif est fourni par cette même substance; car en se servant, pour plusieurs expériences successives, des mêmes filamens de coton, et en les lavant après chacune avec une faible solution d'acide nitrique, l'eau où ils étaient reçus, quoiqu'elle éprouvât pendant long-tems une très-forte action, ne produisit sur la fin aucun effet sur la dissolution d'argent. M. Davy avait aussi reconnu que l'alcali qui se manifeste dans le tube négatif est la soude, et qu'il est fourni par le verre. Dans les cas, en effet, où il obtenait beaucoup de soude, le verre était sensiblement corrodé au point de son contact avec le fil métallique, et lorsqu'il électrisait l'eau dans des tubes d'agate, au moyen de fils de platine, il n'obtenait plus aucune matière saline.

Malgré la certitude de ces résultats, M. Davy a fait de nouvelles recherches pour concilier les opinions diverses qu'on avait encore sur la production de l'acide muriatique. Il a pris deux petites coupes cylindriques d'agate, à peu près de la capacité d'un quart de pouce cube chacune, et après les avoir fait bouillir avec de l'eau distillée, il les a mises en communication, d'après Wollaston, au moyen d'une amiante très-blanche et transparente qui avait été traitée de même. En les exposant par le moyen de deux fils de platine à l'action d'une pile de 150 paires, cuivre et zinc, de quatre pouces quarrés de surface, et rendue active par une dissolution d'alun, il a obtenu dans la coupe positive de l'acide nitreux qui rougissait fortement le tournesol.

mais qui ne troublait que très - légèrement la dissolution d'argent : l'eau de la coupe négative était un peu alcaline , même après une forte ébullition , et elle avait cette propriété à un peu de soude , dont la quantité était incomparablement plus petite que celle qu'on aurait obtenue dans les mêmes circonstances en se servant de tubes de verre au lieu de coupes d'agate. En répétant la même expérience plusieurs fois de suite , la liqueur de la coupe positive troubla de moins en moins la dissolution d'argent ; et à la quatrième expérience , elle ne la troubla nullement , quoiqu'elle fût acide , parce qu'elle ne contenait que de l'acide nitreux. L'alcali avait aussi diminué progressivement , mais il n'avait pas disparu complètement. En employant des cônes d'or , il ne se forma que de l'acide nitreux dans le cône positif , mais il se manifesta encore de l'alcali dans le cône négatif. Après l'ébullition , les effets alcalins étaient moins sensibles , attendu qu'il s'était dégagé un peu d'ammoniaque ; cependant l'évaporation fit voir qu'ils étaient dus en partie à de l'alcali fixe. L'alcalinité n'augmentant pas par l'action prolongée de la pile , quoique l'activité augmentât de plus en plus , M. Davy soupçonna l'eau dont il s'était servi d'avoir fourni la soude , et il fut bientôt convaincu de la réalité de cette cause. Ayant en effet évaporé lentement de cette eau dans un vase d'argent , il eut un petit résidu salin qui n'était point alcalin , mais qui , mis dans l'eau du cône d'or négatif , lui donna très-vite de fortes propriétés alcalines. Il redistilla alors son eau à une douce chaleur avec beaucoup de précautions , et en l'électrisant , comme il l'avait fait précédemment , soit dans les cônes d'or ou dans les coupes d'agate , il n'obtint plus aucune trace d'alcali fixe. L'eau changeait très - légèrement la couleur de tournesol rougie par un acide , mais comme elle ne l'altérait plus après l'ébullition , il est naturel de penser que cet effet était dû à un peu d'ammoniaque. Ainsi tous les faits précédents prouvent que l'acide muriatique et la soude que l'on obtient dans quelques circonstances , ne sont point engendrés , mais développés des matières dont on fait usage. Les expériences suivantes viendront encore à l'appui de cette conclusion.

Dans des tubes de cire , la matière alcaline est un mélange de soude et de potasse , et la matière acide un mélange des acides sulfurique , nitrique et muriatique. Dans les tubes

de résine , il a paru à M. Davy que la matière alcaline était principalement composée de potasse.

On plaça un morceau de marbre de Carrare , d'à peu près un pouce , ayant une ouverture à son centre , dans un creuset de platine , que l'on remplit d'eau purifiée , jusqu'à la surface supérieure du cube : on remplit également sa cavité de cette eau ; le creuset fut électrisé positivement par une forte batterie voltaïque , et le fil électrisé négativement fut introduit dans la cavité du cube. L'eau acquit bientôt le pouvoir d'affecter la couleur du curcuma , et l'on en obtint de l'alcali fixe et de la chaux , et cet effet eut lieu à plusieurs reprises ; mais l'alcali fixe alla en diminuant de quantité ; et après onze opérations , qui duraient de deux à trois heures chacune , il disparut entièrement , au lieu que la production de chaux resta uniforme. L'analyse démontra que le marbre de Carrare contenait un peu de soude. Il était possible que ce marbre eût été exposé récemment à l'eau de la mer ; mais un morceau de marbre grenu pris par M. Davy , sur un rocher d'une haute montagne , donna également de la soude par l'action de l'électricité négative. Un morceau de schiste argileux de Cornouaille , la serpentine du cap Lézard , et le grauwake du nord de la province de Galle , traités de la même manière , donnèrent aussi de la soude. Enfin ayant fait passer un courant galvanique dans de l'eau pure renfermée dans les deux cônes d'or disposés comme il a été dit , il n'aperçut aucune trace d'alcali ; mais aussitôt qu'il eut mis un morceau de verre dans le cône négatif , l'eau devint alcaline en très-peu de tems ; et par là il ajouta une nouvelle preuve à celles qu'il avait déjà données , que c'est principalement le verre qui porte la soude dans les expériences où on s'en sert.

M. Davy a toujours trouvé au pôle positif un acide qui avait les propriétés de l'acide nitreux , et dont la quantité était d'autant plus considérable , que l'expérience avait duré plus long-tems. L'ammoniaque paraissait aussi être toujours formée en très - petite quantité au commencement ; mais elle atteignait bientôt la limite où elle cessait de se former. Il était naturel d'expliquer la production de cet acide et de cet alcali , par la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau dans l'état naissant , avec l'azote qui est tenu en dissolution dans l'eau , et qui peut être remplacé

par celui de l'air à mesure qu'il est absorbé, et M. Davy prouve que cette explication est très-juste. Il a placé les deux cônes d'or remplis d'eau pure sous un récipient, et les a mis en communication avec une pile de 50 couples de quatre pouces carrés de surface. Le récipient a d'abord été épuisé d'air atmosphérique, et rempli de gaz hydrogène; il a encore été épuisé et rempli de nouveau avec du gaz hydrogène bien pur: après 24 heures d'action de la pile, l'eau de l'un et de l'autre tube n'a altéré en aucune manière la couleur des réactifs. Il paraît donc évident que l'eau chimiquement pure est décomposée par l'électricité en deux substances gazeuses seulement, en oxygène et en hydrogène. Cette propriété qu'ont les deux électricités de séparer les élémens des composés les plus difficiles à détruire par les agens chimiques, est extrêmement remarquable, et elle sera mise dans tout son jour dans les articles que nous insérerons dans un de nos prochains Numéros.

NOTE

Sur les nouvelles Expériences de M. Davy.

Il résulte d'une série d'expériences, dont M. Davy a rendu compte à la Société royale, que les alcalis fixes ne sont pas des corps simples. Ils sont composés d'oxygène et d'une substance particulière, dont les propriétés sont semblables à celles qui caractérisent en général les substances métalliques. Si on place un morceau de potasse caustique dans le cercle d'une forte batterie galvanique, en pleine activité, on voit bientôt à l'extrémité du fil négatif en contact avec elle, un petit globule brillant ressemblant beaucoup à un globule de mercure. Cette substance est la base de la potasse, et elle jouit des propriétés suivantes. Son attraction pour l'oxygène est si grande, que l'air la fait passer très-vite à l'état de potasse. Si on verse un peu d'eau dessus, elle brûle et fait explosion à l'instant en donnant de la flamme, et la potasse est régénérée. Cette même substance est solide et malléable à la température de 40° (1);

(1) Ce sont probablement des degrés de Fahrenheit.

mais à 50° elle est en fusion. Elle se combine avec le soufre et le phosphore, et forme des alliages avec différens métaux et le mercure. Elle se combine aussi avec les acides, mais les sels qu'elle forme ne diffèrent pas de ceux qui ont la potasse pour base, parce que, par la première addition d'oxygène, elle passe instantanément à l'état de potasse. Sa gravité spécifique n'est que 6, celle de l'eau étant 10. La soude donne, par le même moyen, une substance analogue, quoique différente sous quelques rapports. La base de la potasse peut être conservée dans du naphthé. M. Davy a aussi trouvé de l'oxygène dans l'ammoniaque, et il le soupçonne dans la baryte et la strontiane. L'alcali, dans ces expériences, ne doit pas être en solution, ni entièrement sec; il doit être seulement assez humide pour être un conducteur électrique.

FIN DU VINGT-DEUXIÈME VOLUME.