

avec une vitesse de 2 kilomètres à la minute, entraînant et détruisant tout sur son passage, après avoir donné naissance à de vastes cônes de débris. En 1852, époque à laquelle se produisit une formidable éruption, un grand nombre d'ouvertures se déclarèrent depuis les régions voisines du sommet jusqu'à la base du précipice qui forme l'entrée du Val. La lave, partant sous forme d'une large nappe à partir du cône formé près de l'ouverture la plus basse, roula en cascades, et fit entendre dans sa chute un si grand bruit qu'on l'a souvent comparée à du verre ou à des substances métalliques se brisant avec fracas; l'épaisseur des laves accumulées pendant les neuf mois que dura le cataclysme égala, en certains endroits, cinquante mètres.

Mais, ce qui caractérise surtout l'Etna, c'est la nature et l'aspect de sa lave, ainsi que le mode d'écoulement de celle-ci. En effet, son mouvement de descente peut être assez justement comparé à celui d'une grosse rivière. Lorsque cette masse liquéfiée a coulé pendant un certain temps, elle se fige à sa partie superficielle, et présente alors l'aspect de charbons embrasés s'amoncelant les uns sur les autres. On appelle *sciari* les pierres dures et scoriacées qui prennent ainsi naissance pendant le refroidissement de la lave et qui, semblables aux glaçons qui surnagent sur nos rivières à l'époque des grandes gelées, suivent elles-même un rapide chemin avant de se solidifier en masse.

Pendant l'éruption de 1669, qui fut célèbre entre toutes et annoncée par des tremblements de terre accompagnés d'éclairs et de coups de tonnerre, la lave accumulée devant le mur de Catane passa pardessus ce dernier et, chose remarquable, ne le renversa point, mais décrivait une courbe à la façon d'une vague sur une digue. Ce phénomène assez original a depuis lors été plusieurs fois constaté, et l'on a trouvé sa raison d'être. En effet, le dégagement subit de gaz au sein de la lave pressée entre le mur et le fleuve liquide possède une force assez expansive pour former une barrière qui permet à la lave de s'élever verticalement sans briser les obstacles qu'elle rencontre.

La fertilité des pentes de l'Etna a été connue et appréciée de tout temps, et l'on sait combien la végétation y est florissante. On y distingue trois zones distinctes : la zone fertile qui donne du blé, des fruits, des herbes aromatiques, de la vigne et de l'huile ; la zone boisée où se trouvent d'épaisses forêts ; enfin la zone aride ou froide qui est d'une triste et constante solitude. Son aspect est noirâtre, ses terres recouvertes de scories et de glaces. A chaque instant, on y voit le feu souterrain et les agents atmosphériques s'unir pour y modifier son aspect.

Dans ses laves, on rencontre un grand nombre de minéraux intéressants et utiles, tels que le cuivre, le mercure, l'alun, le salpêtre, l'amiante.

Quelques observateurs ont émis l'hypothèse que l'activité de ce volcan avait été autrefois plus grande que de nos jours, car les auteurs anciens semblent le regarder comme un corps animé d'une extrême vigueur. D'après Pindare qui, le premier, a parlé de ses éruptions, Jupiter aurait enseveli vivants sous la montagne les géants Encelade et Tiphon dont les efforts pour se dégager causeraient les secousses de Pile. Quand « toute la Tricanie tremble et quand le ciel se couvre de fumée brûlante », ce serait Encelade qui,

« La bouche haletante et le sein enflammé,
« Soulève le fardeau dont il est opprimé ».

Le 5 mai 1908, l'Etna s'est réveillé partiellement. Des tremblements de terre, dans la région qui l'entoure, se sont fait ressentir avec force, principalement à Milo et à Santa-Severina. Des maisons ont été lézardées, et la panique a été telle que les populations terrorisées quittèrent leurs maisons et allèrent coucher en plein air. Après la formation rapide de trois courants de lave, celle-ci finit par s'arrêter. De la fumée seulement continua à s'échapper des nouvelles bouches, tandis que du fond de la montagne, les grondements disparaissaient lentement.

L'opinion générale qu'ont tous les peuples sur les volcans est due à ce fait que les édifices volcaniques sont des appareils d'une très grande puissance comparativement aux moyens que

nous possédons pour les combattre. Nous devons, malgré cela, reconnaître que si le volcan cause parfois bien des désastres, et laisse partout une idée de destruction et de ruines, son influence a parfois un retentissement heureux sur la nature du terrain qu'il met en mouvement ; il se charge, en effet, à lui seul, d'apporter à la terre de nouvelles couches fécondantes où brillera ensuite la végétation la plus luxuriante. C'est ce qu'exprimait Delille avec beaucoup de justesse, quand il écrivait que les volcans,

« Rapides destructeurs,
« Mais aussi quelquefois hardis fabricateurs,
« Mêlent de grands travaux à d'horribles ravages ».

Quoi qu'il en soit, et c'est la dernière conclusion de notre étude, il est certain que nous devons nous incliner à la vue de ces phénomènes. Le monde où nous vivons ne nous est connu que par nos sens ; et une si faible partie seulement nous en est accessible que c'est faire preuve d'orgueil, et non de science, que de vouloir chercher à saisir tous les phénomènes qui s'accomplissent dans l'univers.

Le globe terrestre, soleil éteint, terme partiel d'une évolution cosmique, est comme un immense champ d'expériences où se sont accomplies et s'accomplissent encore des actions chimiques aussi variées que nombreuses. Par sa nature même, et par l'harmonie de ses fonctions, il nous permet d'entrevoir quelle a pu être son origine, en rapport avec les causes qui ont aussi donné naissance aux milliers d'astres qui l'entourent. Il nous permet aussi de formuler quelle pourra être sa fin, résultat naturel de tout être qui naît, vit et meurt. Mais s'il est possible d'arriver ainsi, par déductions, à cette hypothèse plausible et évidente, par contre, son origine première restera toujours pour l'homme mystérieuse et cachée.

N'oublions pas que notre intelligence est bornée dès qu'elle cherche à planer au-dessus de l'infini, et que le problème des causes premières est de ceux qu'elle est incapable de résoudre.

Jean ESCARD

ÉTAT ACTUEL de L'ÉLECTROCHIMIE

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Communication présentée au Congrès de Marseille, par M. Octave DONY-HÉNAULT, professeur d'Electrochimie à l'École des Mines et à la Faculté Polytechnique du Hainaut, à Mons (Belgique).

Quand on considère la manière d'agir du courant dans les procédés électrochimiques, on a coutume de les diviser en *procédés électrothermiques* et *procédés électrochimiques proprement dits*.

Dans les premiers, le courant ne sert, comme l'on sait qu'à développer les températures très élevées auxquelles se manifestent et peuvent se poursuivre les réactions chimiques cherchées ; le courant n'est qu'une source de chaleur. La théorie de ces opérations rentre par conséquent dans les cadres très vastes de la Thermochimie, de la Statique et de la Dynamique chimiques dont l'électricité peut être exclue. Ce n'est donc pas le lieu d'aborder ici le développement des théories relatives à ces procédés.

Dans les seconds, au contraire, le courant électrique est employé à provoquer au sein d'un milieu liquide variable des réactions chimiques correspondant à une transformation spécifique de l'électricité en énergie chimique.

Il s'agit de l'Electrolyse et de ses lois : le développement de ces théories et leur état actuel rentrent évidemment dans le programme de ce Congrès et nous les aborderons ici ; mais, tenant compte du but surtout pratique poursuivi par cette réunion, nous leur réserverons un examen sommaire afin de pouvoir traiter avec quelque étendue, les procédés industriels.

Il est utile, pensons-nous, de relier ces problèmes techniques à la science physico-chimique en général. Nous négligerons, toutefois, l'electrolyse des sels fondus dont les applications d'ordre métallurgique n'ont pu être prises en considération dans notre travail.

Lorsqu'une substance se dissout dans l'eau en engendrant un système conducteur (*electrolyte*), une métamorphose s'accomplit dans le système, et cette métamorphose est l'origine de la conduc-

libilité. Elle affecte avant tout la substance dissoute, décompose ses molécules en fragments, porteurs de charges électriques de signe opposé, appelé ions. La polarité de ces ions nous permet de les convoier jusqu'au pôle, à l'aide d'une force électromotrice de sens convenable. Si l'ion est simplement convoié de cette manière, il y a conduction et transport, mais pas d'électrolyse. Celle-ci survient au contraire quand l'ion est dépouillé à l'électrode de sa charge caractéristique ; et pour cela une force électromotrice est nécessaire au minimum, c'est la tension de décomposition de l'ion, et, comme le courant emprunte la voie de deux électrodes pour franchir un liquide à décomposer, la tension de décomposition de l'électrolyte devient la somme de deux tensions, celle employée pour décharger l'anion et celle employée pour décharger le cation. Tel est le fait fondamental.

Dès qu'une force électromotrice appliquée aux bornes est égale ou surpasse la tension de décomposition de l'électrolyte, les produits de l'électrolyse apparaissent qui résultent du retour de l'ion à la forme atomique usuelle.

Si les électrodes sont inattaquables, l'électrolyse fournit alors aux pôles :

- Les constituants de l'eau : hydrogène et oxygène (exemple, électrolyse d'une base ou d'un acide ou de certains sels.
- Un constituant de l'eau, et un élément étranger (électrolyse du sulfate de cuivre).
- Deux éléments étrangers à l'eau (électrolyse du chlorure cuivrique.

Le plus simple est donc d'admettre, conformément aux prémisses, qu'un électrolyte peut contenir à la fois des ions provenant de la scission moléculaire de l'eau et des ions provenant de la dissociation du corps dissous ; nous négligeons à dessin la conception de l'électrolyse secondaire de l'eau, dans le but d'éviter toute complication.

Mais nous avons supposé le cas fort simple où rien de secondaire n'accompagne dans le système le processus électrolytique. Si l'anode est attaquable, le produit de décharge de l'ion pourra l'attaquer et la dissoudre (exemple, Zn ou Cu dans Na Cl) ou la transformer chimiquement (Pb dans $\text{SO}_4 \text{H}_2$), ou bien un corps réducteur (alcool, par exemple), introduit dans le système, absorbera l'oxygène ou le gaz produit à l'anode, et un corps oxydant (acide azotique par exemple) agira à la cathode en comburant l'hydrogène, etc. Dans tous les cas, la tension de décomposition sera modifiée ; or, la valeur de cette dernière est un des facteurs dominants de l'énergie à fournir pour réaliser une transformation donnée. La recherche des tensions de décomposition présente donc un intérêt pratique fondamental.

On doit au célèbre professeur Walther Nernst, une théorie de l'électrolyse qui se rattache directement par la théorie des ions d'Arrhénius aux mémorables découvertes de Van't Hoff, sur les solutions. Nernst attribue, en effet, une pression osmotique aux ions et, par conséquent, une certaine force expansive qui peut manifester ses effets à l'intérieur du dissolvant et que démontre objectivement la diffusion spontanée des ions, dans un liquide en repos absolu. Il attribue aussi à tout corps ionisable au contact d'une solution, une certaine tension électrolytique de dissolution (*Lösungstension*) qui mesure précisément la tendance du corps à l'ionisation (*Zeit. für physik. Chemie*, t. II, p. 613, t. IV, p. 129, 1889).

Si une électrode où siège un corps ionisable est mise au contact d'une solution où existent des ions du même corps, le potentiel qui s'établit est avant tout réglé par l'antagonisme de ces deux forces : la pression osmotique expansive de l'ion et la tension électrolytique de dissolution. Le raisonnement devient très simple dès qu'on appelle à son secours l'analogie des corps dissous et des corps gazeux que Van't Hoff a démontrée et illustrée. Une diminution de pression osmotique ou de concentration, car ces deux valeurs sont proportionnelles, équivaut à cet égard à une détente ; donc si l'ion se décharge à l'électrode, il y a détente pour la solution.

Au contraire, la dissolution de l'électrode, en engendrant des ions, augmente leur pression osmotique totale. Ces concepts fondamentaux, encore peu connus il y a dix ans, sont aujourd'hui à peu près monnaie courante dans l'enseignement. (Voir à cet égard l'excellent petit ouvrage du professeur P.-Th. MULLER, de Nancy : *Lois fondamentales de l'Electrochimie*, Encycl. Léauté.

Leur avantage est, notamment, d'unifier entièrement le point de vue électrolytique, car les gaz sont ici considérés à l'égal des solides, ou même des liquides, pour leur tendance à l'ionisation, du moment qu'ils sont aptes à s'ioniser. Une électrode de chlore

s'étudie comme une électrode de cuivre ou une électrode de brome.

Si la pression électrolytique de dissolution l'emporte, il y a dissolution ; si la pression osmotique des ions l'emporte, il y a précipitation. Et la précipitation peut être provoquée par un accroissement de la composante expansive de l'ion à l'aide d'une force électromotrice externe : alors il y a électrolyse.

La même formule de Nernst, affectée de deux signes opposés, représente par conséquent à la fois, le potentiel de contact d'une électrode et d'un liquide ionisé ou la tension de décomposition électrolytique de l'ion sur cette électrode, du moment que le phénomène qui s'accomplit à l'électrode est réversible. De même les températures de fusion et de solidification de l'eau pure, par exemple, sont une même température.

S'il s'agit d'une solution complexe où règnent plusieurs espèces d'ions, le cas se compliquera un peu, mais il suffira d'établir isolément la formule correspondant à chaque espèce d'ion. En pratique, au lieu de considérer la pression osmotique on lui substituera la concentration, valeur plus usuelle. Quand la concentration s'élève dans le liquide, sa décharge devient plus facile et inversement ; et la théorie de Nernst permet, on le sait, de calculer à l'avance la variation de tension de décomposition que provoque un changement donné de concentration. Voilà quelques traits essentiels de cette théorie, qui s'applique fort bien notamment à l'étude des piles et éléments voltaïques.

Lorsqu'il s'agit de l'électrolyse proprement dite avec son infinie variété d'applications, il est nécessaire d'ajouter quelques compléments des plus importants ; le cas se présente notamment lorsqu'il s'agit d'interpréter l'influence prépondérante qu'exerce sur certains processus électrolytiques la matière des électrodes employées.

Choisissons comme exemple la décharge de l'hydrogène à la cathode. Proposons-nous de dégager ce gaz dans la même solution sur différentes cathodes chimiquement indifférentes à la solution employée, à l'aide du courant. Que la cathode soit de fer, de platine ou de cuivre, dans une solution alcaline ; de platine ou de cuivre, par exemple, dans une solution d'acide sulfurique dilué, la formule de Nernst nous fait prévoir que la tension de décomposition sera la même dans chaque solution pour les différentes électrodes, puisque la concentration de l'ion hydrogène est constante et que la tension électrolytique de l'hydrogène est également une valeur constante. Or, il n'en est rien, comme l'a fait voir Caspari dans un travail exécuté en 1899 au laboratoire du professeur Nernst.

Quel que soit le mode adopté pour déterminer la tension de décomposition, on observe une différence notable entre les divers potentiels de décharge de l'hydrogène sur les cathodes différentes ; bien plus, pour un même métal, suivant la nature physique de sa surface, le potentiel de décharge varie parfois dans une mesure notable. En somme, il n'existe guère qu'un métal sur lequel la décharge d'hydrogène suive la formule de Nernst, et c'est le platine platiné. Pour les autres, une force électromotrice supplémentaire est nécessaire pour libérer le gaz ; ce supplément de force électromotrice par rapport à celle du phénomène réversible, c'est la surtension électrolytique : *Überspannung*, *Excess-voltage*.

Cette valeur mérite, comme nous l'allons voir, notre attention. Voici un Tableau des surtensions cathodiques de l'hydrogène sur des métaux usuels en solution acide d'après le Mémoire de Caspari :

| | volt | | volt |
|----------------------|------|-----------------|------|
| Platine platiné..... | 0,00 | Palladium | 0,48 |
| Or | 0,02 | Etain | 0,53 |
| Platine poli..... | 0,09 | Plomb | 0,64 |
| Argent | 0,15 | Zinc | 0,70 |
| Cuivre | 0,23 | Mercure | 0,78 |

Ainsi pour libérer l'hydrogène sur une cathode de mercure, il faut dépenser un supplément de force électromotrice de : 0,8 volt environ par rapport au platine. Mais les valeurs de Caspari n'ont rien d'absolu, pour plusieurs raisons ; elles ont été déterminées pour une intensité de courant minuscule en repérant à la loupe l'apparition des bulles de gaz ; la structure physique du métal et, éventuellement, la présence d'impuretés, même infinitésimales, modifient la surtension ; enfin la densité de courant et le temps d'électrolyse exercent tous deux une influence considérable sur la surtension.

Au point de vue pratique il vaut donc mieux, avec Förster (*), déterminer les potentiels nécessaires pour faire passer une densité de courant donnée et d'un ordre de grandeur courant sur les

électrodes à étudier en attendant un temps suffisant pour que le régime de l'électrode soit devenu stationnaire ou à peu près. On obtient ainsi une échelle des forces électromotrices pratiquement nécessaires pour chaque métal servant d'électrode.

Tafel a obtenu, par exemple, pour les surtensions relatives à quelques métaux, à des densités de courant variables, les Tableaux suivants :

| Densité de courant par dm ² amp. | Surtensions de l'hydrogène en solution 2n.H ² SO ⁴ | | | | |
|---|--|------------|-------------|-------------|----------------------|
| | Mercure volt | Etain volt | Cuivre volt | Nickel volt | Platine platiné volt |
| 1..... | 1,18 | 0,98 | 0,57 | 0,56 | 0,05 |
| 5..... | 1,26 | 1,11 | 0,7 | 0,68 | 0,06 |
| 10..... | 1,3 | 1,16 | 0,79 | 0,74 | 0,08 |

Vient-on à considérer, au lieu du phénomène cathodique, la décharge anodique de l'oxygène, les mêmes irrégularités se manifestent. Evidemment, en solution acide ou neutre, où les principaux métaux se dissolvent, le matériel anodique mattaquable se réduit au platine ; mais, en solution alcaline, plusieurs métaux restant indissous, on peut employer des anodes en fer, de nickel, par exemple, et les recherches de Coehn à Osaka (*Zeit. für anorg. Chemie*, 1903, p. 34) ont fait voir qu'à l'opposé de ce qui se passe pour l'hydrogène, la décharge de l'oxygène est beaucoup plus difficile sur le platine que sur le fer ou le nickel. Après 2 heures d'électrolyse, avec 3,3 ampères par décimètre carré, Forster a trouvé que l'oxygène se dégage le plus aisément sur le nickel poli, puis viennent successivement en ordre croissant de force électromotrice : le fer, le platine platiné, le palladium, l'iridium, puis le platine poli, pour lequel il faut un excès de force électromotrice de 0,9 volts par rapport au nickel (FORSTER, *Electrochemie wasseriger*, Lösungen, p. 185).

Ainsi se trouve justifié, par exemple, au point de vue économique, l'emploi d'électrodes, de fer et de solutions alcalines dans les industries oxydantes électrolytiques. Outre leur bon marché, ces électrodes ont l'avantage de consommer la moindre surtension tant à l'anode qu'à la cathode.

Mais l'intérêt capital des notions qui viennent d'être esquissées réside surtout dans l'emploi qu'on en peut faire pour l'étude des oxydations et des réductions électrolytiques si importantes pour nos industries. L'intensité des oxydations et des réductions aux électrodes est, en effet, jusqu'à un certain point, fonction de la surtension consommée sur ces dernières.

Le parallélisme est souvent absent, toutefois-là, nous verrons pourquoi. Il se produit surtout dans les oxydations ou les réductions difficiles, comme l'a montré Tafel (*Z. f. Electroch.*, 1907) en de longues recherches sur la réduction des dérivés organiques très divers, mais dépourvus en général de propriétés oxydantes marquées (caféine, oximes, strychnine, etc.). On conçoit aisément, dans ce cas, que la réduction soit facilitée par un accroissement de la force électromotrice mise en œuvre pour la libération de l'ion hydrogène. Rutter (*Z. f. Electroch.*, t. XII, 1906, p. 230) obtient par réduction sur une cathode en mercure, en parlant de l'acide vanadique, des sels violets, de vanadium bivalent : avec une cathode de platine des sels verts de vanadium trivalent seulement). Les mêmes faits se produisent pour l'oxydation quand il s'agit de substances non douées d'un pouvoir réducteur accentué. Pour une même densité de courant on observe, par exemple, que l'oxydation du formiate de soude, en solution alcaline, ou celle d'un alcool, en solution acide, augmentant d'intensité avec la surtension dépensée.

Le parallélisme cesse lorsqu'il s'agit de réaliser, au contraire, la réduction d'un corps oxydant ou l'oxydation d'un réducteur de caractère accusé. Car l'électrode se trouve alors *dépolarisée* par la présence du corps à transformer. Si l'hydrogène ou l'oxygène sont, en effet, absorbés au moment de leur décharge par l'oxydant ou le réducteur, suivant une réaction spontanée rapide, la tension de décharge de l'ion s'abaisse immédiatement, et Haber a montré que cet abaissement est, avant tout, lié à la concentration du gaz libre sur l'électrode. Un électrolyseur cloisonné contenant, par exemple, à l'anode du sulfate ferreux et à la cathode du sulfate ferrique, se laisserait traverser par un courant de force électromotrice voisine de zéro si l'oxydation du sulfate ferreux et la réduction du sulfate ferrique pouvaient s'accomplir toutes deux avec une vitesse très grande, car il n'y aurait alors ni hydrogène ni oxygène libérés. La tension d'une électrode, baignée dans un

dépolarisant, dépend donc avant tout de la vitesse de réaction entre ce dernier et le produit des ions déchargés. Le potentiel de l'électrode se trouve alors déterminé par les conditions chimiques complexes qui s'y produisent. La vitesse des réactions est, en effet, influencée dans une large mesure par des actions catalytiques extrêmement variées, et c'est dans ces dernières qu'il faut trouver la cause du désaccord fréquent entre les *surtensions* et leurs effets. Dans ces dernières années, l'étude de ces actions catalytiques a pris, en électrochimie, comme en d'autres branches de la Science, la Biologie et la Chimie pure notamment, un essor inattendu.

Tantôt la matière de l'électrode elle-même joue, vis-à-vis d'une réaction voisine, un rôle catalytique marqué ; le professeur Müller a montré, par exemple, que l'oxydation de l'acide iodique en acide périodique ou celle de sulfate de chrome en acide chromique, se réalisent aisément, sans force électromotrice supplémentaire, à l'aide d'une anode de plomb peroxydée, alors qu'elles restent très incomplètes ou nulles sur une anode de platine, grâce à un effet purement catalytique du peroxyde de plomb. Dans l'oxydation de l'alcool éthylique, le noir de platine de l'anode favorise fortement la formation de l'aldéhyde. Il existe un grand nombre de faits semblables.

Mais, à côté de l'électrode, les matières ionisées ou non qui l'avoiennent peuvent aussi jouer un rôle catalytique puissant sur les réactions. Tout le monde connaît la curieuse action des ions de fluor ou de chlore, qui améliorent catalytiquement les rendements en persulfates dans la préparation de ces sels par oxydation anodique ; le fluor notamment provoque aussi une modification du potentiel anodique (E. Muller). Dans de nombreux cas, l'addition d'un peu de sel métallique modifie notablement le régime chimique d'une électrode ; les sels de cuivre, par exemple, agissent dans de nombreuses circonstances avec une grande activité ; tantôt ils sont des agents nuisibles, tantôt ils sont bienfaisants, et la plupart des sels jouissent, sans doute dans certaines circonstances, de propriétés semblables. La catalyse est un fait tout à fait général.

Elle suffit parfois à faire comprendre des anomalies frappantes. On sait, par exemple, que l'acide nitrique dilué dégage, au contact du cuivre ou du mercure, de l'oxyde azotique. Si l'on électrolyse une solution nitrique avec une cathode faite de ces métaux, on obtient de l'ammoniaque, mais pas d'oxyde d'azote. Bancroft et ses élèves américains ont montré que, si l'on électrolyse en présence de sels de cuivre ou de mercure, il y a également formation d'oxyde azotique par électrolyse. (TURRENTINE et WILKINSON, *Transactions American Electroch. Society*, vol. X et vol XIII, et BRANCOFT, *Ibid.*, t. VIII et IX.)

L'action catalytique de ces sels avaient donc, à tort, créé une divergence apparente entre l'action chimique et l'action électrochimique de l'acide nitrique sur les métaux susdits.

Dans cette réduction de l'acide azotique, qui sera étudiée plus loin, les influences catalytiques jouent du reste un rôle éminent. L'un de nous a observé récemment que, dans une solution étendue d'acide purissime, un courant de densité convenable peut former quantitativement de l'ammoniaque sur une cathode de cuivre, mais il suffit d'introduire une faible quantité d'ions halogènes sous forme de chlorure, fluorure, bromure ou iodure alcalin pour provoquer une suspension presque totale de la réduction cathodique. (DONY-HÉNAUIT, *Expériences*, non publiées encore.)

Ainsi des ions halogènes peuvent provoquer une oxydation ou du moins la favoriser (persulfate), ou suspendre une réduction (acide azotique) sans que dans l'un ou l'autre cas nous entrevoyons le mécanisme de leur influence. C'est le propre de l'action catalytique de rester le plus souvent obscure dans son mécanisme.

Ce que nous avons dit suffit à montrer, pensons-nous, qu'il serait illusoire d'espérer un réglage électrique des réactions chimiques, comme on le fit entrevoir il y a quelques années encore. Dans toute opération électrochimique, il existe, en somme, deux portions distinctes : la décharge des ions et les réactions des produits de décharge avec le milieu chimique voisin de l'électrode [BANCROFT, *Chemistry of Electrochemistry* (*Transactions of Amer. Electroch. Society*, vol. VIII, p. 33)].

La première relève du courant, la dernière relève avant tout de la Chimie et est, comme elle, soumise à l'influence perturbatrice de la catalyse. Une des missions présentes de l'électrochimie sera, sans doute d'associer intimement l'étude méthodique des actions catalytiques à celle des actions du courant.

Grâce à l'initiative de quelques électrochimistes distingués,

(-) FORSTER, *Electrochemie der wasserigen Losungen*. Barth, Leipzig.

parmi lesquels il faut citer MM. Exner, Claessen, Ashbrook, Fischer, etc., nous possédons actuellement le moyen d'abréger dans une notable mesure le temps nécessaire à une analyse électrolytique. Un dosage de cuivre peut être terminé en 10 ou 15 minutes, un peu plus suivant les cas. Il suffit pour cela d'animer d'un mouvement de rotation rapide l'électrode opposée à celle de dépôt ; l'anode s'il s'agit d'un dépôt cathodique, la cathode dans le cas contraire. De nombreux dispositifs ont été imaginés pour exécuter commodément cette rotation. La méthode d'analyse rapide se prête à des séparations variées et présente même, dans ce cas, l'avantage de permettre un contrôle de la marche pendant toute l'opération, puisque sa durée est énormément raccourcie. (Voir O. DONY-HÉNAULT, *Bull. Soc. Chimique de Belgique*, mars 1905 et *Electroanalytische-Schnellmethoden*, par le Dr A. FISCHER, Stuttgart, 1908).

LE FOUR ÉLECTRIQUE DANS LA LOIRE

Dans une très belle étude sur « L'Industrie métallurgique dans le bassin de la Loire », que vient de publier le *Bulletin de la Société de l'Industrie Minérale*, M. A. VICAIRE, ingénieur au Corps des Mines, s'exprime ainsi au sujet du four électrique :

« Notre région a suivi avec beaucoup d'intérêt le développement de l'emploi du four électrique, ce jeune rival du creuset qui se posera peut-être demain en concurrent du Martin, en auxiliaire indispensable du convertisseur. On sait qu'en Allemagne le fer électrique a fait son entrée sur le marché des produits presque courants, et qu'il a été commandé plusieurs milliers de tonnes de rails en acier électrique. En France, ce nouveau venu n'a pas encore fait parade d'ambitions aussi vastes et il n'est pas sorti du domaine des aciers de qualité. La question de savoir si l'acier électrique est égal en tout point aux aciers au creuset est encore controversée, et dans la Loire on est loin d'admettre qu'il lui soit supérieur à composition identique, comme cela a été avancé récemment. L'excellence de l'acier au creuset provient en grande partie de l'élimination parfaite des scories ; il n'est pas prouvé que cette élimination soit aussi satisfaisante avec les fours électriques actuels dont les dispositifs de coulée rappellent ceux du four Martin. Mais l'avenir de cet appareil si souple est illimité, et il a dès maintenant le grand avantage de se contenter de riblons ordinaires au lieu d'exiger comme le creuset des matières exceptionnelles, dont le prix s'élève parfois, quand il s'agit de certains fers de Suède, à 50 ou 60 fr. les 100 kilogs

« La maison Holtzer, dont le nom occupe une si grande place dans les annales du creuset, a mis en marche, il y a quelques semaines, un four Keller de 10 tonnes, le plus grand four électrique qui soit actuellement en marche dans le monde entier ; il est caractérisé par l'emploi de deux paires d'électrodes ; un moteur de 750 kilowatts lui fournit son courant. Suivant la formule actuellement en faveur chez nous, et qui s'impose quand le courant électrique est cher, ce four sert à épurer de l'acier déjà phosphoré et décarburé dans un four Martin de même capacité. Les résultats obtenus ont été satisfaisants, mais on n'a encore publié aucun renseignement économique.

« MM. Marrel ont étudié le même problème avec la Société Girod, dont on connaît le four d'une simplicité si remarquable. Les aciéries de Firminy l'ont abordé d'un manière indépendante, et ont construit un four d'essai de 100 kg. Ce four n'a qu'une électrode, sa sole en magnésie contient assez de charbon pour être un peu conductrice à froid sans que l'acier risque d'être carburé, le courant l'échauffe en passant et la rend conductrice, comme le filament d'une lampe Nernst. Les résultats des essais sont très encourageants (1).

« Quant aux Aciéries de la Marine, leurs essais remontent déjà à une époque assez ancienne. Cette Société a toujours su

localiser ses fabrications là où les conditions qu'elles exigeaient se trouvaient réalisées de la manière la plus avantageuse. La création du Boucau, l'achat d'Homécourt, en sont des preuves éclatantes. Elle envisagerait plutôt l'établissement d'une aciérie électrique dans le Dauphiné : on peut, en effet, s'y procurer le kilowatt-heure pour 1/2 à 1 centime, tandis que, dans la Loire, les machines à vapeur ne peuvent guère le livrer pour moins de 5 à 6 centimes (1). L'aciérie des Alpes traiterait directement des riblons froids, et expédierait ensuite ses lingots aux forges de la Loire. Comme les lingots d'acier fin sont généralement refroidis et burinés avant le forgeage, l'éloignement de l'aciérie et de la forge n'entraînerait pas une dépense supplémentaire de réchauffage. C'est dans ces conditions que travaille actuellement l'aciérie électrique de la Société Girod, à Ugines, aciérie que des agrandissements en cours d'exécution vont placer au premier rang des entreprises similaires (2) ».

RÈGLEMENTATION DES DISTRIBUTIONS D'ÉNERGIE

CIRCULAIRE DU MINISTRE DES TRAVAUX PUBLICS DU 13 MARS 1909, RELATIVE AUX FRAIS DE CONTRÔLE

A Monsieur l'Ingénieur en chef du Contrôle des distributions d'énergie électrique.

En signalant à l'Administration les difficultés auxquelles donne lieu, dans leur service, la préparation de l'état de remboursement des frais de contrôle dus à l'Etat, en vertu du décret du 17 octobre 1907, par les permissionnaires ou concessionnaires des distributions d'énergie électrique, plusieurs ingénieurs en chef ont demandé à être fixés sur les points suivants :

1° Nonobstant les résistances des entrepreneurs de distributions d'énergie, les distributions établies antérieurement au décret du 17 octobre 1907 sont-elles soumises au versement des frais de contrôle ?

2° Quel est le point de départ desdits frais pour ces distributions ?

Il me paraît utile de porter à votre connaissance la décision que j'ai prise à ce sujet, sur l'avis de la Commission des distributions d'énergie électrique.

En ce qui concerne la première question posée, il y a lieu de distinguer les distributions établies par permission de voirie ou en vertu de concessions, et les frais de contrôle dus à l'Etat de ceux qui reviennent aux communes.

Les frais de contrôle constituent une taxe nouvelle créée par la loi du 15 juin 1906 et immédiatement applicable à l'industrie électrique comme le contrôle lui-même qu'elle a pour objet de rémunérer. Ils sont, par suite, exigibles pour toutes les entreprises concédées ou munies de permissions de voirie, qu'elles soient antérieures ou non à la loi du 15 juin 1906, et ce, dans les conditions suivantes :

a. Si les distributions sont établies par permissions de voirie, les frais sont dus à l'Etat et aux communes.

b. Si les distributions sont installées en vertu de concessions, la part des frais dus à l'Etat doit toujours être perçue.

En ce qui concerne les communes, deux cas se présentent :

Ou bien l'acte de concession n'a rien spécifié à l'égard des frais de contrôle. Dans ce cas, les communes sont en droit d'en poursuivre le recouvrement dans les conditions fixées à l'article 11 du décret du 17 octobre 1907.

Ou bien le cahier des charges a déterminé les frais de contrôle. Dans ce cas le contrat intervenu doit recevoir son plein effet, et les frais qui y sont inscrits doivent être maintenus purement et simplement, quand bien même la perception stipulée au profit des communes serait supérieure à la perception autorisée par l'article 11 du décret susvisé.

(1) On pourrait probablement abaisser ce prix de revient en amenant du courant des Alpes.

(2) Elle sera aussi pourvue de laminoirs.

(1) M. Dumuis, directeur-adjoint des Aciéries de Firminy, a exposé ces résultats dans la *Revue de Métallurgie* (octobre 1908).