

mit Diazomethan umgesetzt. Die erhaltene ätherische Lösung des entsprechenden Esters wurde neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 0° mit wenig Methanol stehen gelassen. Nach 14 Tagen hatten sich schöne, quadratische Tafeln gebildet. Diese wurden abgenutscht und aus Methanol umkrystallisiert. Smp. 102—103°. Die Mischprobe mit einem früher¹⁾ erhaltenen Präparat des gleichen Keto-esters (Xa) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,898 mg Subst. gaben 10,120 mg CO₂ und 3,28 mg H₂O

C₂₄H₃₈O₅ Ber. C 70,90 H 9,42%

Gef. „ 70,85 „ 9,42%

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung H. Gubser) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

149. La production de l'ozone par électrolyse et la surtension anodique

par E. Briner et A. Yalda.

(25. X. 41.)

Depuis les premières constatations faites par *Schönbein*²⁾ sur la production de l'ozone par électrolyse, bien des séries de recherches³⁾ ont été consacrées à ce sujet. Citons, comme mémoires particulièrement importants sur la question, les publications de *F. Fischer* et de ses collaborateurs; ces expérimentateurs ont employé des anodes de platine poli de forme et de dimensions appropriées et sont parvenus à des concentrations en ozone de 28 % en poids (21 % en volume)⁴⁾ dans les gaz dégagés à l'anode. Mais les rendements énergétiques les meilleurs qu'ils ont obtenus ne dépassent pas 7,2 gr. d'ozone au kwh; ils sont donc bien inférieurs à ceux (50 gr. O₃ et plus au kwh) que l'on atteint en se servant, pour la préparation de l'ozone, des décharges électriques sous forme d'effluve.

Mais, si l'on s'est efforcé de trouver des conditions expérimentales favorables à la production de l'ozone par électrolyse, il ne paraît pas que l'on se soit beaucoup préoccupé d'approfondir le mécanisme du phénomène. Tout progrès dans cette direction serait cependant de nature à conduire à des améliorations de rendement.

¹⁾ Helv. **22**, 626 (1939).

²⁾ Verh. Naturf. Ges. Basel **4**, 58 et 66 (1840); Pogg. Ann. Physik **50**, 616 (1849).

³⁾ Voir la littérature sur la question dans les ouvrages sur l'ozone, notamment: *Fonrobert*, Das Ozon, 1916; *Rideal*, Ozone, 1920; *Moehler*, Das Ozon, 1921.

⁴⁾ *Fischer* et *Massenez*, Z. anorg. Ch. **52**, 229 (1907), *Fischer* et *Bendixsohn*, ibid. **61**, 152 (1909).

Dans les recherches qui font l'objet de ce mémoire, nous avons examiné quelques points touchant à cette question. Le résultat principal est la constatation d'un parallélisme existant entre le rendement de production de l'ozone par électrolyse et la surtension anodique. Nous avons interprété ce parallélisme en admettant, pour origine de la surtension anodique, le processus envisagé par plusieurs auteurs¹⁾ pour expliquer la surtension lors du dégagement de l'hydrogène à la cathode; ce processus est basé sur une accumulation plus ou moins forte, à la cathode, d'hydrogène atomique résultant de la décharge des cations H^+ ²⁾. Si, en effet, on doit compter avec des atomes libres, l'énergie à fournir à la réaction s'accomplissant à la cathode, et par conséquent la tension correspondante, sera plus élevée que si les atomes se réunissent immédiatement en molécules. Cela étant, les métaux qui, comme le noir de platine, possèdent un fort pouvoir adsorbant doivent aussi, en agissant comme catalyseurs, accélérer le plus la formation des molécules d'hydrogène à partir des atomes. Effectivement, ces métaux sont bien caractérisés par une faible surtension cathodique. C'est ainsi que le platine poli et le mercure présentent respectivement des surtensions de 0,1 et de 0,8 volt par rapport au platine recouvert de noir de platine, choisi généralement comme électrode de référence.

Un processus analogue peut aussi intervenir à l'anode³⁾, lors de la production des atomes d'oxygène par la décharge d'anions. Mais, dans ce cas, deux réactions sont possibles: les atomes peuvent se combiner entre eux pour donner des molécules d'oxygène ou avec des molécules d'oxygène pour donner des molécules d'ozone. On sait bien, en effet, que si la réaction $O + O$ est très exothermique (+ 117 Cal.), la réaction $O + O_2$ l'est encore assez fortement (+ 25 Cal.)⁴⁾.

Dans cette manière de voir, les anodes qui nécessiteront les plus grandes tensions devront donner lieu aussi à la production d'ozone

¹⁾ Voir, sur ce sujet, notamment, *Tafel*, Z. physikal. Ch. **34**, 200 (1900); *Thiel*, Z. El. Ch. **21**, 325 (1915); *Bennett et Thompson*, J. Phys. Chem. **20**, 296 (1916).

²⁾ D'autres auteurs (voir notamment *Grubb*, Nature, **111**, 671 (1923) admettent la formation d'hydrures plus ou moins définis.

³⁾ Cependant on a envisagé aussi l'existence d'oxydes supérieurs sur l'anode, voir sur ce sujet notamment *Lorenz*, Z. El. Ch. **15**, 157, 206, etc. (1904), et *Grube*, ibid. **16**, 627 (1910).

⁴⁾ Ce mode de formation de l'ozone a d'ailleurs été envisagé aussi pour la phase gazeuse, les atomes d'oxygène résultant alors de la dissociation des molécules O_2 par les températures élevées. Voir sur ce sujet notamment *Harteck*, Z. physikal. Ch. [B] **17**, 120 (1932) et *von Wartenberg*, Z. anorg. Ch. **244**, 385, (1940).

On pourrait aussi envisager la formation de l'ozone à partir de trois atomes d'oxygène. Mais cette réaction, qui est de beaucoup la plus exothermique ($O + O + O = O_3$ + 142 Cal.) est beaucoup moins probable que les deux autres parce qu'elle nécessite la rencontre de trois atomes d'oxygène.

la plus marquée. Or c'est ce que nous avons trouvé et cette constatation atteste que la surtension anodique et la production d'ozone ont bien, tout au moins partiellement, une commune origine. L'avantage que l'on trouve à employer, comme anode, un métal poli, notamment le platine poli, trouve ainsi son explication.

Nous avons relevé aussi un autre parallélisme; bien que de même nature, il fournit néanmoins une donnée particulièrement utile pour l'interprétation du phénomène: c'est celui qui se manifeste entre la surtension anodique et le potentiel d'une électrode oxygène-ozone. Nous avons en effet reconnu que le potentiel d'une telle électrode augmente lorsqu'on passe du platine recouvert de noir de platine (platine platiné) au platine poli. Il apparaît ainsi une certaine réversibilité entre la production d'ozone, qui s'accroît avec la surtension et l'élévation du potentiel de l'électrode par addition d'ozone. Toutefois, les surtensions et les forces contre-électromotrices que nous avons observées dans les électrolyses, sont supérieures aux valeurs que l'on pouvait attendre d'une électrode d'ozone, ce qui atteste bien l'intervention d'un phénomène plus riche en énergie, comme le sont la formation des molécules à partir des atomes.

Il convient de remarquer que, si l'interprétation, exposée plus haut, des phénomènes cathodiques s'est inspirée de la théorie de la surtension basée sur l'intervention des atomes H, les constatations que nous avons faites touchant la liaison entre la surtension anodique et la formation de l'ozone apportent inversement un argument solide en faveur de cette théorie, qui est contestée par certains auteurs¹⁾. En effet, à l'anode, l'atome d'oxygène peut se trouver fixé dans la molécule d'un corps, l'ozone, décelable en raison de sa stabilité relative et qui constitue ainsi une étape énergétique intermédiaire, n'existant pas comme telle pour l'hydrogène entre l'atome et la molécule biatomique H₂.

Pour se faire une idée plus complète du problème de la production de l'ozone par électrolyse, il importe de tenir compte aussi des facteurs qui agissent sur la destruction de l'ozone. Les quantités de ce corps, déterminées par l'analyse, sont le résultat, en effet, d'un régime de compensation entre les vitesses de formation et de décomposition. Deux de ces facteurs ont été tout particulièrement pris en considération: l'action catalytique des corps en contact avec l'ozone et la température.

En ce qui touche l'action catalytique, la nature et la structure de l'anode joueront un grand rôle. Ainsi, le platine platiné accélère davantage la destruction de l'ozone; aussi comprend-on que les expérimentateurs, notamment *Fischer* et ses collaborateurs, se soient servis de préférence du platine poli. En fait, l'activité catalytique

¹⁾ Voir notamment *Grubb*, loc. cit. (1923).

moins accusée des électrodes en métal poli exerce un effet favorable à la fois sur la décomposition de l'ozone, qui est moins rapide, et sur la formation de ce corps à partir des atomes, selon le mécanisme envisagé plus haut, car la réunion des atomes d'oxygène en molécules sera également ralentie et leur concentration plus élevée.

Quant à l'action favorable d'une réfrigération sur la production de l'ozone par électrolyse, elle a été souvent utilisée par les expérimentateurs depuis que *Louis Soret*¹⁾ a signalé son avantage. Pour accentuer l'effet de cette réfrigération, nous avons eu recours à l'artifice consistant à prendre, comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique à une concentration voisine de la concentration eutectique (340 gr. H_2SO_4 au litre, point de congélation -75°), ce qui nous a permis d'opérer jusqu'à des températures de -50° à -60° . Mais, là aussi, s'est manifesté un effet favorable sur la surtension et, par contre-coup, sur la formation de l'ozone. Cet effet pouvait d'ailleurs être prévu en se fondant sur la théorie indiquée plus haut, le ralentissement, par abaissement de température, de la combinaison des atomes devant bien avoir comme conséquence un accroissement de la surtension.

Déjà dans un travail précédent²⁾, l'emploi de ces basses températures avait permis d'atteindre un rendement (7,6 gr. d'ozone au kwh) un peu plus élevé que le meilleur rendement (7,2 gr. d'ozone au kwh) obtenu par *Fischer* et ses collaborateurs. Mais, en tenant compte des constatations faites sur la surtension et en opérant, avec des électrodes appropriées et aux intensités reconnues optima, dans un électrolyseur à un compartiment de faible résistance intérieure, nous sommes parvenus à améliorer notablement le rendement, puisque nous avons pu le porter à près de 12 gr. d'ozone au kwh.

On trouvera dans la partie expérimentale l'exposé des principaux résultats, dont découlent les considérations qui viennent d'être développées. Quelques remarques de portée plus ou moins générale, dérivant aussi de ces résultats, seront encore formulées au cours de cet exposé.

Partie expérimentale.

Les résultats ont été répartis en deux groupes, le premier se rapportant plus spécialement à la production d'ozone par électrolyse d'une solution d'acide sulfurique, le second à l'influence de l'ozone sur le potentiel d'une électrode immergée dans l'acide sulfurique, phénomène que l'on peut considérer en quelque sorte comme l'inverse du précédent.

¹⁾ C. r. **56**, 390 (1863).

²⁾ *E. Briner, R. Haefeli et H. Paillard*, *Helv.* **20**, 1510 (1937).

Les méthodes de mesure et les appareils ne feront l'objet que de brèves indications¹⁾.

I.

Dans les premières séries de mesures de ce groupe, nous avons cherché à augmenter les rendements de production de l'ozone en ayant recours à des dispositifs expérimentaux appropriés.

A cet effet, nous avons utilisé un électrolyseur à un seul compartiment, constitué par un vase à précipiter à 300 cm³, renfermant l'électrolyte (acide sulfurique à la concentration eutectique), dans lequel se trouvent la cathode, lame de platine poli de 8 cm. / 5 cm., et l'anode; la forme, la nature et les dimensions des anodes, qui ont varié d'une électrolyse à l'autre, seront indiquées plus loin. Arrivent encore dans l'éprouvette un thermomètre et deux tubes, l'un amenant l'air destiné à entraîner le gaz dégagé par l'électrolyse, l'autre servant à la sortie du mélange gazeux.

L'électrolyseur est placé dans un bain maintenu à la température voulue; pour les températures inférieures à 0°, on a eu recours au mélange glace sèche-alcool.

Bien que nous eussions pu le faire avec l'acide sulfurique à la concentration eutectique (point de congélation - 75°), nous n'avons généralement pas opéré en-dessous de - 50°; car, par suite de la forte viscosité qu'acquiert alors le liquide, les bulles de gaz restent emprisonnées, ce qui empêche une bonne marche de l'électrolyse.

Ce dispositif permet, par suite du rapprochement des électrodes, de réduire considérablement la résistance de l'électrolyte, ce qui est particulièrement utile aux basses températures auxquelles cette résistance devient élevée.

Le gaz qui sort de l'électrolyseur est un mélange d'hydrogène, formé à la cathode, d'oxygène et d'ozone, formés à l'anode, et d'air servant à l'entraînement. L'ozone est retenu dans un flacon laveur à l'iodure de potassium et analysé selon le procédé habituel. On aurait pu craindre des pertes d'ozone par réduction au contact de l'hydrogène cathodique, mais ces pertes ne se sont pas produites, car, comme l'ont montré des essais comparatifs, faits avec l'électrolyseur à deux compartiments (où, par conséquent, les gaz anodiques sont séparés des gaz cathodiques) la production d'ozone est la même, toutes autres conditions identiques: intensité du courant, nature et grandeur de l'anode, température.

a) Les électrolyses de cette première série ont surtout eu pour but de chercher à améliorer le rendement du courant et le rendement énergétique de production de l'ozone. Le rendement du courant, quantité d'ozone produite rapportée à la quantité d'électricité ayant circulé, est exprimé en % du rendement théorique. On admet, pour ce dernier, une production de 1/2 mol/gr. d'ozone par faraday (96500 coulombs). Le rendement du courant²⁾ sera désigné, dans la suite, par RC_{O_3} . Le rendement énergétique désigné par RE_{O_3} , est exprimé en gr. d'ozone produit par kwh. Ces rendements se déduisent des grandeurs électriques mesurées: intensité I (en ampères), tension aux bornes de l'électrolyseur, E (en volts) et des durées.

Dans les tableaux suivants, nous rassemblons quelques-uns des résultats de ces mesures. Dans tous ces essais, nous avons utilisé, comme matériel anodique, le platine poli, qui a été reconnu de beau-

¹⁾ Pour plus de détails, nous renvoyons à un travail précédent, E. Briner, R. Haejeli et H. Paillard, loc. cit., et à la thèse de A. Yalda, Genève, 1941.

²⁾ Pour la justification et le calcul de ces rendements, voir E. Briner, R. Haejeli et H. Paillard, loc. cit.

coup le plus favorable. En effet, des déterminations faites avec des fils de platine doré, ou de cuivre recouvert de chrome, ou d'acier inoxydable n'ont pas donné des résultats satisfaisants, par suite d'une forte corrosion. Il s'agit là d'un effet anodique, car, immergés dans l'acide sulfurique à la même concentration et à la même température, ces fils n'ont subi aucune attaque appréciable. Quant au platine recouvert de noir de platine, nous verrons qu'il conduit à des rendements inférieurs à ceux enregistrés avec le platine poli.

Dans le tableau I, nous rassemblons quelques-uns des résultats obtenus avec des électrodes en platine poli, de surfaces et de dispositions variées. Il s'agissait d'atteindre les rendements énergétiques les plus élevés; en conséquence, ces essais se rapportent aux basses températures, dont on sait l'influence favorable, qui sera d'ailleurs relevée ultérieurement dans d'autres séries d'essais.

Tableau I.

Anode	N ^o	t	I	E	RC _{O₂}	RE _{O₂}
Plaque carrée de 1 cm ²	1	-50°	0,25	4,8	0,74	1,4
	2	-48°	0,4	5,4	0,73	1,2
	3	-40°	1	6	0,53	0,8
	4	-40°	2	9	0,32	0,63
fil long. 3 mm., diam. 0,27 mm. perpend. à la cathode	5	-50°	0,15	8,5	7,8	7,8
	6	-40°	0,2	9,5	6,7	6,7
	7	-35°	0,4	12	3,6	3,3
	8	-40°	0,6	13	2,7	1,8
fil. long. 1 mm. diam. 0,27 mm. perpend. à la cathode	9	-43°	0,15	11,5	4,5	3,8
	10	-43°	0,4	16	2,2	1,2
fil long. 4 mm. diam. 0,27 mm. parallèle à la cathode	11	-45°	0,02	6,8	8,8	11,6
	12	-47°	0,035	7,3	8,5	9,8
	13	-45°	0,05	7,5	8,3	9,7
	14	-45°	0,1	8,8	6,5	6,5
	15	-48°	0,2	8,9	5,8	6
	16	-45°	0,4	10,8	5	4,2

Comme on le voit, on trouve un certain avantage à diminuer la surface de l'électrode; c'est d'ailleurs ce que plusieurs auteurs ont constaté avant nous. Cependant, si on la diminue par trop, le rendement s'abaisse (voir les essais n^o 9 et 10). Nous attribuons cet abaissement au passage irrégulier du courant. Il se produit en effet, sur l'électrode de longueur très faible, une accumulation de gaz qui provoque une sorte d'effet soupape. Pour faciliter le dégagement des gaz, l'électrode filiforme a été disposée ensuite verticalement en face de la cathode, le fil sortant en bas du tube de verre dans lequel il est soudé. Ainsi, avec un fil un peu plus long (essais 11 à 16), mais de

même diamètre, nous avons pu atteindre les rendements énergétiques les plus élevés qui aient été enregistrés jusqu'à présent.

Il convient de remarquer, dans ces essais, l'influence favorable exercée par la diminution de l'intensité pour une électrode donnée. D'autres expérimentateurs, notamment *Fischer* et ses collaborateurs, ont reconnu, dans les conditions de leurs essais, pour une même électrode, une intensité optima. Dans nos mesures, cette intensité optima doit se trouver en-dessous de l'intensité la plus faible à laquelle nous avons opéré.

Comme il ressort de nos essais, on réalise des améliorations de rendement en diminuant, pour une surface donnée, l'intensité du courant et, pour une intensité donnée, la surface, mais cette dernière seulement jusqu'à un certain point, pour les raisons indiquées plus haut. Ce n'est donc pas, comme dans la plupart des électrolyses, la densité du courant (quotient de l'intensité par la surface) qui joue ici le rôle prépondérant pour l'obtention des bons rendements; car la diminution de la surface et la diminution de l'intensité — qui agissent en sens inverse sur la densité de courant — exercent toutes deux (dans certaines limites) un effet favorable sur le rendement. D'une façon générale, l'origine des valeurs « optima » des facteurs tels que l'intensité et la surface, doit être recherchée, ainsi qu'on l'a fait remarquer plus haut, dans le fait que la quantité d'ozone produite résulte d'un régime de compensation entre les actions qui s'exercent sur la production et sur la destruction de l'ozone.

b) Les essais de ce paragraphe se rapportent à l'influence exercée sur le rendement par la nature de la surface anodique: surface polie ou surface recouverte de noir de platine (platine platiné) par le procédé bien connu (électrolyse d'une solution de chlorure de platine contenant un peu d'acétate de plomb); s'il s'agit d'éliminer le recouvrement, l'électrode est soumise à un courant alternatif dans une solution de cyanure de potassium et polie à nouveau.

Dans le tableau II, nous groupons, en vue des comparaisons, les résultats des essais faits dans trois régions de températures, avec l'électrode filiforme de platine poli ou platiné, de longueur 5 mm. et de diamètre 0,5 mm., placée horizontalement en face de la cathode.

Les remarques suivantes découlent de l'inspection du tableau: Confirmant les résultats précédemment obtenus, la réfrigération augmente très fortement les rendements. Ainsi, en passant, à intensité égale, de la température $+ 24^{\circ}$ à la température $- 45^{\circ}$, le rendement énergétique s'élève très fortement, bien que la tension aux bornes s'accroisse beaucoup du fait de l'augmentation de la résistivité. C'est ainsi que, pour l'intensité 0,1, le rendement passe de 0,52 à 6,2 pour l'électrode polie et de 0,4 à 2,4 pour l'électrode platinée, lorsque la température s'abaisse de $+ 24^{\circ}$ à $- 45^{\circ}$. Les améliorations dues à

la température portent aussi, naturellement, sur le rendement du courant.

Tableau II.

N ^o	t	I	platine poli			platine platiné		
			E	RE _{O₃}	RC _{O₃}	E	RE _{O₃}	RC _{O₃}
1	24 ⁰	0,1	3	0,52	0,26	2,4	0,4	0,1
2	24 ⁰	0,2	3,5	0,4	0,2	2,6	0,3	0,11
3	24 ⁰	0,4	3,9	0,36	0,16	2,9	0,2	0,13
4	-5 à -7 ⁰	0,1	3,6	0,6	0,26	2,8	0,82	0,26
5	-5 à -7 ⁰	0,2	4	0,45	0,2	2,9	0,6	0,2
6	-5 à -7 ⁰	0,4	4,7	0,38	0,2	3,8	0,42	0,16
7	-45 ⁰	0,05	7,6	8,2	7	—	—	—
8	-45 ⁰	0,1	9,4	6,2	6,5	4	2,4	1,06 ¹⁾
9	-45 ⁰	0,15	9,3 - 9,5	6,4	6,4	—	—	—
10	-45 ⁰	0,2	10,2	5	5,7	4,5 - 5	1,5	0,86
11	-45 ⁰	0,4	13	3,5	4,1	7	0,8	0,66
12	-45 ⁰	0,6	13,5	1,5	2,2	—	—	—

Mais le point important, que nous voulons souligner et qui ressort de la comparaison des valeurs consignées dans le tableau, est l'amélioration du rendement énergétique lorsqu'on passe d'une anode platinée à une anode polie, et cela bien que la tension aux bornes soit plus élevée pour l'électrode polie que pour l'électrode platinée. Par exemple, pour l'intensité 0,1 ampère, l'anode polie donne, à -45⁰, un rendement énergétique de 6,2 gr. d'ozone au kwh., alors que ce rendement n'est que de 2,4 pour l'anode de platine platiné. L'accroissement de rendement, lorsqu'on passe du platine platiné au platine poli, est beaucoup moins marqué aux températures plus élevées. C'est ainsi que, pour la même intensité, 0,1 ampère, le rendement énergétique est de 0,52 pour le platine poli et de 0,4 pour le platine platiné. On enregistre des améliorations du même ordre pour l'anode polie en ce qui concerne le rendement du courant.

c) Ces constatations nous ont amenés à procéder à des mesures spéciales de la tension E (en volts) aux bornes de l'électrolyseur pour des valeurs de l'intensité I (en ampère), cela pour l'anode polie et pour l'anode platinée. Le fil de platine utilisé comme anode dans ces mesures avait une longueur de 5 mm. et un diamètre de 0,5 mm. Il était disposé horizontalement en face de la cathode.

En outre, après avoir reconnu que la tension s'élevait anormalement au-dessus d'une certaine intensité, et cela surtout aux basses températures, nous avons trouvé utile de mesurer la tension pour une même intensité en faisant varier cette grandeur dans les

¹⁾ Platinage en partie détruit.

deux sens. En effet, les valeurs de E sont plus élevées lors de la décroissance de l'intensité que lors de la croissance. Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur ce phénomène.

Voici, dans le tableau III, les résultats de ces mesures pour les trois régions de températures auxquelles nous avons opéré.

Tableau III.

t	I	0,025	0,05	0,11-0,12	0,25	0,3	0,5	1	
- 45°	anode polie E	3,6	4,3	5,5	6,7	8,4	12	17	
- 45°	anode platinée E	2,6	3,1	4	5,8	6,2	8,4	12	
t	I	1	0,8	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05	0,025
- 45°	anode polie E	17	15	13,8	12,5	9,6	8,2	7,5	6,8
- 45°	anode platinée E	12	10,5	8,9	6,1	5,2	3,7	3,1	2,7
t	I	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	1		
- 3°	anode polie E	3	3,6	4	4,3	4,8	6		
- 7°	anode platinée E	2,4	2,7	3,1	3,4	4	5,2		
t	I	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1		
+ 24°	anode polie E	3	3,4	3,7	4	4,5	4,8		
+ 24°	anode platinée E	2,4	2,6	2,8	3	3,5	3,8		

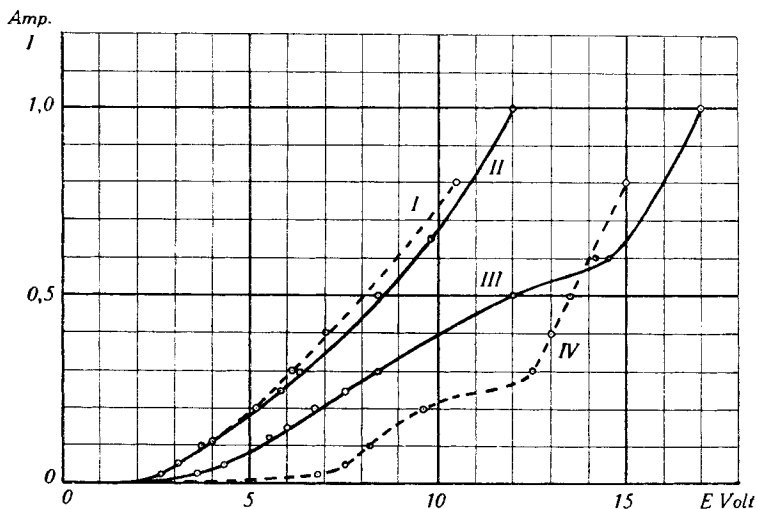


Fig. 1

Courbes I, II platine platiné, I croissant ———
 „ III, IV platine poli. I décroissant - - - - -

On constate, pour les trois régions de température, les valeurs plus élevées de la tension pour l'anode polie que pour l'anode platinée. En outre, pour l'anode polie, aux basses températures, on note, sur le tableau et d'une façon plus caractéristique encore sur

les courbes de la fig. 1, les valeurs plus fortes de E enregistrées lorsqu'on fait les mesures en intensité décroissante que dans le sens inverse. Il y a lieu de relever aussi que les différences des valeurs de E se manifestent à un moindre degré aux températures plus élevées.

L'inspection de la figure fait ressortir aussi l'allure beaucoup plus régulière des courbes obtenues pour l'anode platinée.

Ces observations nous ont conduits à la connaissance du mode de préparation de l'anode convenant à l'obtention des rendements élevés. Ainsi que nous l'avons vu, il importe d'opérer aux surtensions les plus élevées. Or celles-ci sont réalisées après que le courant a passé, pendant quelques instants, à une intensité plus forte. C'est à cet artifice que nous avons eu recours dans la suite pour obtenir les rendements les plus favorables. L'amélioration de la production d'ozone se remarque d'ailleurs immédiatement en observant le flacon contenant la solution d'iodure de potassium, qui prend une coloration jaune plus marquée par suite de la libération de l'iode en quantité supérieure.

Il y a lieu de mentionner que *Fischer* et *Bendixsohn*, dans un des mémoires que nous avons déjà signalés¹⁾ ont observé un phénomène analogue à celui qui vient d'être indiqué: ils ont constaté en effet un accroissement anormal de la tension lorsqu'on atteint un certain point de l'intensité, qu'ils ont désigné du nom de « Umschlagspunkt ». En diminuant ensuite l'intensité, ils ont mesuré des tensions plus élevées que dans le sens croissant. En abaissant la température, ces expérimentateurs ont reconnu que l'« Umschlagspunkt » se produisait à une intensité plus faible. Mais, d'après leurs mesures, la production d'ozone est moins forte dans les conditions où la tension est plus élevée, alors que nous avons observé le contraire dans nos essais. *Fischer* et *Bendixsohn* attribuent l'accroissement anormal de la tension à la formation, par la corrosion du platine, d'un sulfate de platine; il se produirait ainsi sur l'anode, des incrustations gênant le passage du courant. Aux intensités faibles, où la concentration de l'acide sulfurique est moins forte à l'anode, les incrustations ne se produiraient pas par suite de la solubilité plus grande du sulfate de platine. Au sujet de cette explication, il y a lieu de remarquer que, selon elle, on aurait dû s'attendre à un phénomène plus marqué aux températures élevées, où la corrosion est plus forte qu'aux basses températures. Or, dans nos expériences, c'est à -45° que les surtensions sont les plus fortes. D'autre part, la corrosion aurait dû s'exercer d'une manière plus intense sur l'anode platinée, en raison de l'état de division du platine, que sur l'anode polie; or, dans nos essais, les tensions anormalement fortes ont été constatées pour les anodes polies²⁾.

D'après les vues que nous avons exposées plus haut, ces constatations pourraient s'interpréter d'une façon plus générale, en attribuant, comme nous l'avons fait, la surtension et la production d'ozone à l'oxygène atomique présent sur l'anode: En augmentant assez fortement l'intensité, on forme sur l'anode une pellicule gazeuse, qui exerce un effet protecteur contre l'activité catalytique du platine. Ainsi, la réunion des atomes d'oxygène en molécules, de même que la décomposition de l'ozone seront ralenties, d'où accroissement de la production de l'ozone; de plus, la formation d'une pellicule gazeuse doit avoir aussi pour conséquence une élévation de la tension.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **61**, 153 (1909).

²⁾ *Fischer* et *Bendixsohn* n'ont pas fait de comparaisons à ce sujet entre le platine platiné et le platine poli.

d) Dans les séries d'essais précédentes, les tensions, dont les valeurs ont été prises en considération pour les remarques ou déductions tirées des résultats obtenus, se rapportent à l'électrolyseur dans son ensemble, c'est-à-dire aux phénomènes qui se passent à la fois à l'anode et à la cathode. La cathode étant toujours identique les comparaisons mettent bien en évidence l'effet des facteurs que l'on a fait varier ou qui ont varié à l'anode. Il nous a paru néanmoins nécessaire de faire apparaître séparément les particularités qui se manifestent pour la tension à l'anode. Pour cela, nous avons procédé à des mesures des potentiels anodiques durant l'électrolyse.

La méthode utilisée est celle bien connue qui consiste à coupler l'électrode, ici l'anode, à une électrode de référence, les électrolytes des deux électrodes étant reliés par un siphon. On constitue ainsi une pile, dont on détermine la force électromotrice en l'opposant, au moyen d'un potentiomètre, à une tension fournie par une batterie d'accumulateurs, que l'on fait varier jusqu'à la compensation indiquée par un instrument de zéro (électromètre capillaire). Lors de la compensation, la tension, égale à la force électromotrice à mesurer, est donnée par un voltmètre de précision. Comme électrode de référence, nous avons choisi, de préférence à l'électrode au calomel, l'électrode de zinc plongeant dans une solution d'acide sulfurique à la concentration eutectique. Le saut de potentiel de l'électrode $\text{Zn}-\text{H}_2\text{SO}_4$, qui est fortement négatif, combiné avec le potentiel positif de l'anode, donne une force électromotrice plus élevée, ce qui procure une meilleure sensibilité. Pour avoir le saut de potentiel anodique, il faudrait retrancher celui de l'électrode de référence, qui a été mesuré préalablement par rapport à l'électrode au calomel; la valeur trouvée à la température ordinaire est de $-0,744$ volt. Le siphon est aussi rempli d'acide sulfurique à la concentration eutectique. Grâce à cette précaution, on n'a pas à redouter des interruptions ou des irrégularités de passage du courant par congélation lorsqu'on opère aux basses températures.

Nous n'avons pu utiliser, pour ces déterminations, les électrodes filiformes, car le dégagement intense de gaz sur l'anode occasionne des interruptions partielles du courant à la surface de contact avec de liquide du siphon. Nous avons employé alors l'électrode en forme de plaque de 1 cm^2 . Avec celle-ci, la densité de courant est encore assez élevée pour donner une bonne production d'ozone. D'autre part, quoique moins accusées que dans le cas des électrodes filiformes, les différences de tension dues à la nature de la surface anodique se manifestent néanmoins d'une manière suffisamment nette. Au sujet de la position du siphon, il y a lieu de mentionner que le tube capillaire qui le termine est relevé, de façon que son orifice débouche parallèlement à la plaque anodique, avec laquelle le siphon est en contact. Ainsi, une bonne comparabilité est assurée pour ces mesures, qui étaient surtout destinées à mettre en évidence les variations de la tension anodique en fonction de l'intensité du courant.

Les mesures ont été faites sur les deux électrolyseurs à compartiment anodique séparé, dont il a été question plus haut: électrolyseur à diaphragme et électrolyseur à deux compartiments réunis par un tube. L'allure des variations de la tension en fonction de l'intensité s'est montrée identique dans les deux cas. Cela étant, nous nous bornons à donner, dans le tableau IV, les résultats de nos mesures (tension anodique e_a) pour l'électrolyseur à diaphragme.

La croissance des tensions anodiques avec l'intensité est l'allure normale qui a été observée de façon générale. Selon des considéra-

tions théoriques, l'augmentation de la surtension en fonction de l'intensité devrait être caractérisée par une courbe logarithmique¹⁾.

Tableau IV.

N ^o	I	anode polie		anode platinée	
		t	e _a	t	e _a
1	0,1	17°	2,537	16°	1,491
2	0,2	17°	2,645	16°	1,548
3	0,3	17°	2,739	16°	1,603
4	0,5	17°	2,829	16°	1,675
5	0,8	17°	2,940	16°	1,726
6	0,1	— 8°	2,649	— 5°	1,611
7	0,2	— 8°	2,782	— 7°	1,647
8	0,3	— 9°	2,807	— 7°	1,697
9	0,5	— 9°	2,917	— 7°	1,769
10	0,8	— 9°	3,084	— 6°	1,848
11	0,1	— 45°	3,019	— 41°	1,830
12	0,2	— 45°	3,122	— 43°	2,089
13	0,3	— 45°	3,154	— 43°	2,241
14	0,5	— 45°	3,317	— 41°	2,467
15	0,8	— 47°	3,500	— 40°	2,655

Mais le résultat essentiel de ces mesures est la reproduction, pour les potentiels anodiques, des particularités constatées pour la tension totale de l'électrolyseur; ainsi ces particularités sont bien caractéristiques des phénomènes qui ont lieu à l'anode.

Au sujet de l'accroissement de la tension lorsqu'on passe d'une anode platinée à une anode polie, on a signalé²⁾ l'influence exercée par l'état de la surface sur les surtensions cathodiques; les électrodes rugueuses donnant des tensions plus faibles que les électrodes lisses de mêmes dimensions. Cette variation a été attribuée, jusqu'à un certain point, au fait que les densités effectives de courant sont plus faibles sur une électrode rugueuse que sur une électrode polie; mais il ne peut s'agir là que d'une explication partielle. Nous avons vu plus haut un autre mécanisme permettant d'interpréter pour les tensions anodiques mesurées pour elles-mêmes, comme pour les tensions totales dans l'électrolyse, les valeurs anormalement élevées.

II.

a) Les premières séries d'essais de ce groupe se rapportent à des mesures de potentiel d'électrodes de platine immergées dans une solution d'acide sulfurique traversée par un courant d'oxygène ou d'oxygène ozoné; on réalise ainsi une électrode dite à gaz, à oxygène ou à ozone.

¹⁾ Voir par exemple, pour les surtensions cathodiques, les mesures citées par *Glasstone*, *Electrochimie des solutions*, traduction française, p. 402—403.

²⁾ *Glasstone*, loc. cit.

Le potentiel d'une telle électrode a déjà fait l'objet de déterminations par différents expérimentateurs¹⁾. Le plus souvent, dans ces mesures — et c'est ce que nous avons fait dans les nôtres — l'électrode à gaz est couplée avec une électrode à hydrogène. Les valeurs trouvées ne sont pas très concordantes²⁾; les grandeurs prises comme bases pour la concentration d'ozone diffèrent d'ailleurs d'un auteur à l'autre. A titre d'indication, et pour fixer l'ordre de grandeur, qu'il suffise de donner ici la force électromotrice trouvée par *Luther et Ingliss*³⁾ pour la pile $\text{Pt}/\text{H}_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—Pt}/\text{O}_2 \cdot \text{O}_3$; à la concentration en ozone 0,0012 mol/gr. par litre de la solution H_2SO_4 0,1-n. et à la température de 1°, cette valeur est 1,702 volt; il s'agit là d'une électrode en platine poli; les auteurs ont constaté (notamment *Graefenberg*)⁴⁾ que le recouvrement avec du noir de platine diminue le potentiel, ce qu'ils attribuent à une destruction plus grande de l'ozone par catalyse. Quant à la température, on a trouvé (*Brand*⁵⁾) que le potentiel s'élevait entre 0° et 17°.

D'une façon générale, on a appliqué, à l'électrode d'ozone, la formule ci-dessous, tirée de la théorie osmotique des piles:

$$e_{\text{O}_3} - e_{\text{H}_2} = e_0 + \frac{0,000198}{n} T \log C_{\text{O}_3}$$

dans laquelle ($e_{\text{O}_3} - e_{\text{H}_2}$) représente le potentiel de l'électrode d'ozone rapportée à l'électrode d'hydrogène; T, la température absolue; n, le nombre de faradays mis en jeu par la réaction électromotrice: $n = 2$ si cette réaction est $\text{O}_3 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; C_{O_3} , la concentration absolue de l'ozone; e_0 , le potentiel normal de l'électrode d'ozone que l'on obtiendrait si $C = 1$.

Notre but étant d'examiner si les particularités constatées à l'anode, lors de la production d'ozone par électrolyse, se manifestent aussi pour une électrode de platine mise en contact avec l'ozone, nous avons simplement mesuré, — dans des conditions semblables à celles réalisées dans l'électrolyse, — la force électromotrice d'une pile à gaz, l'électrode positive étant en contact soit avec l'oxygène, soit avec l'oxygène ozoné. Pour les mesures, nous avons eu recours à la méthode d'opposition dont il a été question plus haut et qui est décrite dans les traités de manipulations d'électrochimie. La pile est constituée par l'électrolyseur à deux compartiments, qui a servi pour plusieurs des essais précédents. Les électrodes étaient aussi celles qui ont fonctionné dans ces électrolyses: cathode, plaque de platine platiné 40 cm², anode, plaque de platine poli ou platiné de 1 cm² de surface; l'électrolyte est toujours l'acide sulfurique à la concentration eutectique, ce qui permet d'opérer aux basses températures. Dans le compartiment cathodique, l'électrolyte est parcouru par un courant d'hydrogène; dans le compartiment anodique, on fait circuler, dans les mêmes conditions, un courant d'oxygène ou d'oxygène ozoné. On a pris, de même que *Luther et Ingliss*, comme concentration de l'ozone la concentration de l'ozone dissous dans l'électrolyte. Si celui-ci est saturé en ozone — et c'est ce qui a été réalisé dans nos essais — cette concentration est donnée par la solubilité de l'ozone. Cette dernière grandeur, ou plus exactement le coefficient d'absorption de l'ozone par une solution d'acide sulfurique à la concentration eutectique, ne se trouve pas dans les tables: nous avons donc dû procéder à sa détermination pour les trois régions de température auxquelles nous avons opéré. Voici quelques indications à ce sujet:

Nous avons réalisé la saturation en faisant barboter, dans la solution sulfurique, un courant d'ozone à la teneur utilisée. La concentration de cet ozone, qui provient d'un générateur alimenté par un courant d'oxygène au débit de 5 litres/heure, est de 2,14% en volume.

¹⁾ Voir notamment *Graefenberg* (Z. El. Ch. **8**, 297 (1902)); *Brand*, Ann. Physik [4], **9**, 468 (1902); *Luther et Ingliss* (Z. physikal. Ch. **43**, 203 (1903)); *Jahn* (Z. anorg. Ch. **42**, 203 (1904) et ibid. **60**, 292 (1908)).

²⁾ Il y aura lieu de revenir ultérieurement sur la valeur du potentiel d'une électrode d'ozone, soit au point de vue théorique, soit au point de vue expérimental.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ loc. cit.

Les analyses ont été faites sur 100 cm³ de solution par la méthode classique à l'iodure de potassium, rappelée plus haut. Il faut cependant prendre la précaution de diluer fortement la solution, qui est trop acide. On a titré avec une solution de thiosulfate 0,02-n. Dans le tableau suivant, on trouvera les solubilités exprimées par le coefficient d'absorption α ; volume d'ozone (à 0° et 760 mm. Hg) dissous dans un égal volume du liquide à la température donnée en présence d'une atmosphère d'ozone à la pression 1 atmosphère; les concentrations C représentent, en millimol/gr., l'ozone dissous dans un litre de la solution sulfurique.

Tableau V.

températures	α	C
18° environ	0,267	0,245
0° à - 3°	0,309	0,296
- 40° environ	0,66	0,53

La comparaison de la valeur α à 0° à - 3° avec l'absorption de l'ozone dans l'eau à 0° $\alpha = 0,53^1$) montre la diminution de la solubilité causée par la présence de l'acide sulfurique dans l'eau à la concentration eutectique. Citons aussi, au sujet de cette solubilité, la valeur, $\alpha = 0,44$, trouvée par d'autres expérimentateurs²⁾ pour la solubilité de l'ozone dans une solution d'acide sulfurique 0,1-n. à 0°.

Dans nos mesures des potentiels caractéristiques de l'électrode à ozone, il ne s'agissait pas d'obtenir des valeurs absolues, mais surtout de déterminer les différences avec l'électrode à oxygène à différentes températures et pour le platine poli et platiné.

En ce qui concerne l'électrode à oxygène, il y a lieu de rappeler les difficultés que l'on a d'obtenir une bonne reproductibilité. Mais, en passant, comme nous l'avons fait, toutes autres conditions égales, de l'oxygène à l'oxygène ozoné, on est à même, par la mesure de l'accroissement de la force électromotrice de la pile à gaz, de caractériser l'influence sur la tension exercée par l'ozone.

Le tableau VI renferme les résultats de nos mesures: t désigne la région de température; f-e-m_{O₂} la force électromotrice de la pile Pt/H₂—H₂SO₄—Pt/O₂; f-e-m_{O₃} la force électromotrice de la pile

Tableau VI.

t	f-e-m _{O₂}	f-e-m _{O₃}	e _{O₂} -e _{O₃}
Anode polie:			
20°	0,615	1,34	0,73
0° à - 3°	0,56	1,4	0,84
- 40° à - 50°	0,48	1,42	0,98
Anode platinée:			
15° à 18°	0,93	1,38	0,40
0°	0,86	1,5	0,54
- 40° à - 50°	0,75	1,52	0,77

¹⁾ E. Briner et E. Perrottet, *Helv.* **22**, 397 et 585 (1939).

²⁾ Luther et Ingliss, *Z. physikal. Ch.* **43**, 203 (1903) et *Z. El. Ch.* **11**, 832 (1905).

$\text{Pt}/\text{H}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Pt}/\text{O}_2\cdot\text{O}_3$, l'ozone étant, dans la solution, à la concentration de saturation indiquée plus haut; $e_{\text{O}_3}-e_{\text{O}_2}$ les différences $f-e-m_{\text{O}_3}-f-e-m_{\text{O}_2}$, qui représentent l'accroissement de tension dû à la présence de l'ozone.

Certains des auteurs dont il a été question plus haut ont déterminé le potentiel de l'électrode d'ozone en immergeant l'électrode de platine à moitié dans l'électrolyte. Dans ces conditions, la disposition représente plus classiquement une pile à gaz. Nous avons voulu nous rendre compte, par une série d'essais, si l'influence de l'addition d'ozone au courant d'oxygène se manifestait de la même façon. Les résultats de ces mesures figurent dans le tableau VII.

Tableau VII.

t	f-e- m_{O_2}	f-e- m_{O_3}	$e_{\text{O}_3}-e_{\text{O}_2}$
Cathode platinée et anode polie			
18°.	0,68	1,52	0,84
- 5°.	0,61	1,58	0,97
- 43°.	0,55	1,62	1,07
Cathode platinée et anode platinée			
18°.	0,93	1,45	0,52
0°.	0,91	1,47	0,56
- 45°.	0,88	1,6	0,72

Il y a quelques différences dans les valeurs absolues des forces électromotrices, ce à quoi l'on pouvait s'attendre, mais les variations en fonction de la température et les coefficients marquant l'influence de l'ozone par rapport à l'oxygène ont la même allure que dans la série précédente; ainsi, les conséquences qui peuvent être tirées de ces observations seront-elles les mêmes.

Comme il résulte de ces valeurs, les anodes polies donnent toujours des potentiels plus élevés. Les différences avec les valeurs mesurées pour le platine platiné sont bien dans le même sens que celles constatées pour les tensions dans l'électrolyse; mais elles ne comportent que quelques dixièmes de volt (2 à 3/10) alors que, pour les tensions totales ou pour les tensions anodiques, les différences aux basses températures sont de l'ordre de 1 volt, et même davantage.

Si les faibles variations du potentiel de l'électrode d'ozone constatées entre platine platiné et platine poli s'expliquent, comme l'ont proposé les auteurs, par l'action catalytique destructrice plus grande du platine platiné, il doit y avoir, pour les surtensions qui se manifestent dans l'électrolyse, un autre phénomène qui intervient; selon

les vues développées plus haut, ce phénomène est l'intervention des atomes d'oxygène.

Il convient de faire encore une autre remarque au sujet des valeurs trouvées pour le potentiel des électrodes à oxygène ou à ozone. Pour l'oxygène, on a noté une diminution de la tension par abaissement de température, ce qui est bien conforme à ce que l'on peut prévoir d'après la formule rappelée plus haut. Mais, pour l'électrode à ozone, la tension augmente au contraire assez fortement, lorsqu'on passe de $+20^{\circ}$ à -45° , et cela aussi bien pour l'électrode polie que pour l'électrode platinée. Cette augmentation ne peut être attribuée à l'accroissement de concentration de l'ozone, car, d'après la formule donnée plus haut, selon laquelle le potentiel augmente en progression arithmétique pour une augmentation en progression géométrique de la concentration, l'accroissement du potentiel ne devrait être que de quelques centièmes de volt. Or, comme on le voit d'après les valeurs obtenues, il est de 2 à 3/10 de volt. De plus, si la formule s'appliquait sans autre, on aurait dû enregistrer une diminution du potentiel par abaissement de température.

Il faut donc admettre qu'un autre phénomène intervient aussi comme origine de ces variations. Prenant en considération l'action catalytique de destruction exercée par le platine, il y a lieu de supposer que les concentrations d'ozone agissant sur le potentiel — elles sont déterminées dans une certaine mesure par la vitesse de décomposition de l'ozone — varient exponentiellement en sens inverse de la température, comme le font ces vitesses. Mais, pour fixer ce point, d'autres recherches devront être entreprises.

b) Afin de mettre en évidence, d'une autre façon, que le phénomène qui est à l'origine des surtensions dans la production d'ozone par électrolyse exerce une action « électromotrice » supérieure à celle de l'ozone, nous avons procédé à quelques mesures des forces contre-électromotrices intervenant dans l'électrolyse.

Ces mesures ont consisté en des déterminations, par la méthode classique d'opposition, de la tension aux bornes de l'électrolyseur, au moment de la coupure du courant d'électrolyse. L'électrolyseur, qui est le modèle à deux compartiments dont il a été question plus haut, fonctionne alors à la manière d'un accumulateur¹⁾.

En utilisant comme anode un fil de 5 mm. de longueur et de 0,27 mm. de diamètre, la force contre-électromotrice n'est que de quelques dixièmes de volt. Ce résultat s'explique par le fait que, l'électrolyseur fonctionnant précisément comme accumulateur, présente une capacité très petite. Le facteur qui joue dans ces conditions est la surface d'accumulation, laquelle est en rapport avec la surface de l'anode. En utilisant comme anode une plaque de pla-

¹⁾ Une description de cette méthode de mesure, telle qu'elle a été mise en œuvre dans l'étude des accumulateurs au plomb, est donnée dans un autre mémoire qui paraîtra plus tard.

tine de 1 cm², les forces contre-électromotrices f-c-e-m sont beaucoup plus élevées, comme le montre le tableau suivant:

Tableau VIII.

t	17°	- 5°	- 46°
platine platiné f-c-e-m	1.79	1.88	2.04
platine poli f-c-e-m	1.78	1.88	2.02

Ces résultats montrent que la force contre-électromotrice, à —46°, est supérieure de près de 0,5 volt à la force électromotrice de la pile à gaz, Pt/H₂—H₂SO₄—Pt/O₂·O₃. Mais il y a cependant une différence avec les constatations faites pour les tensions mesurées pour les électrolyses, dans ce sens que les valeurs des forces contre-électromotrices sont à peu près les mêmes pour le platine platiné et pour le platine poli. Cette différence peut être attribuée au fait que la capacité d'accumulation est plus grande pour le platine platiné, en raison de la surface. Effectivement, la diminution de la force électromotrice de l'électrolyseur, abandonné à lui-même et fonctionnant comme accumulateur, est beaucoup plus rapide pour le platine poli que pour le platine platiné. Voici quelques chiffres à ce sujet:

Tableau IX.

durée	0°	15''	30''	50''	2'
anode platinée.	2,05	1,7	1,6	1,4	1,2
anode polie	2,01	1,1	1	0,8	0,7

On peut donc penser que la force contre-électromotrice, si on avait pu la mesurer à l'instant même de la coupure du courant, aurait été un peu plus élevée pour le platine poli que pour le platine platiné. Mais il conviendra de faire de nouvelles mesures à ce sujet.

RÉSUMÉ.

Nous avons étudié les différents facteurs agissant dans l'électrolyse de l'acide sulfurique en vue de l'obtention de l'ozone.

En ayant recours à des dispositions appropriées et en opérant dans les conditions les plus favorables: emploi de l'acide sulfurique à la concentration eutectique, basses températures (— 40 à — 50°), électrodes de surface réduite en platine poli, nous avons pu atteindre un rendement de 11,6 gr. d'ozone au kwh, qui est notablement plus élevé que les rendements enregistrés auparavant.

Au point de vue du mécanisme de production de l'ozone, nous avons constaté un parallélisme entre les surtensions élevées et la production de l'ozone aux rendements. Nous avons constaté un autre parallélisme entre ces surtensions et les potentiels d'une électrode à

ozone; ces potentiels augmentent assez fortement, comme les surtensions, lorsqu'on abaisse la température.

Les forces contre-électromotrices enregistrées durant l'électrolyse sont plus élevées que les forces électromotrices de la pile à gaz avec ozone.

Les surtensions anodiques que nous avons observées peuvent être interprétées de la même façon qu'on l'a fait pour les surtensions cathodiques, en faisant intervenir l'action des atomes — ici les atomes d'oxygène — à l'anode; ainsi, les surtensions et la production d'ozone auraient, au moins partiellement, une commune origine.

Nous tenons à remercier Monsieur le Dr. *H. Paillard* pour l'aide qu'il nous a apportée dans le montage de nos installations de mesures.

Laboratoire de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève,
Octobre 1941.

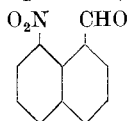
150. Über Derivate des 5-Brom-1-naphtaldehyds und des 1-Naphtaldehyds

(3. Mitteilung über Naphtaldehyde)¹⁾

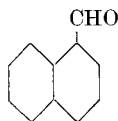
von **Paul Ruggli** und **Rudolf Preuss**.

(29. X. 41.)

Mit Rücksicht auf die zahlreichen interessanten Reaktionen der aromatischen o-Nitroaldehyde ist auch die Kenntnis von peri-Nitroaldehyden erwünscht. Zu diesem Zwecke haben *P. Ruggli* und *E. Burckhardt*²⁾ den 8-Nitro-1-naphtaldehyd (I) dargestellt. Die Nitrierung des 1-Naphtaldehyds war schon im Jahre 1888 von *E. Bamberger* und *W. Lodder*³⁾ ausgeführt worden und hatte ein Gemisch von Nitroaldehyden ergeben, von denen einer durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisieren — vermutlich in sehr kleiner Menge — rein erhalten werden konnte; Smp. 136°. *Ruggli* und *Burckhardt* haben dann gezeigt, dass das präparativ kaum trennbare Gemisch der Nitro-naphtaldehyde in Form der Anile trennbar ist. Das schwerer lösliche Anil gibt bei der Spaltung den 8-Nitro-1-naphtaldehyd (I) vom Smp. 123°, das leichter lösliche den 5-Nitro-1-naphtaldehyd (II) vom Smp. 136°, mit dem das Produkt von *Bamberger*



I



II NO₂

¹⁾ 1. und 2. Mitteilung *Helv.* **23**, 441, 445 (1940).

²⁾ *Helv.* **23**, 441 (1940).

³⁾ *B.* **21**, 259 (1888).