

als gelblich weisser Niederschlag aus. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen erhält man mit 60 % Ausbeute ein bei 170—175° schmelzendes Rohprodukt. Die reine Verbindung erhält man daraus durch einmaliges Umkrystallisieren aus Chlorbenzol. Sie krystallisiert in hellgelben Nadeln, die bei 182° schmelzen.

$C_{14}H_9OBr_2$  Ber. Br 45,4 Gef. Br 45,9%

Anil: Eine Lösung von 3,5 g 2,7-Dibrom-fluoren-9-aldehyd in 45 cm<sup>3</sup> Alkohol wird mit 1,8 g Anilin kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisierte Anil filtriert und mit Alkohol gewaschen. Aus Chlorbenzol krystallisiert es in goldgelben Nadeln, die bei 215° unter Dunkelfärbung schmelzen.

$C_{20}H_{12}NBr_2$  Ber. N 3,3 Br 37,5%  
Gef. „ 3,5 „ 37,8%

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. G. Oesterheld ausgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft  
für Chemische Industrie in Basel,  
Farbstoffabteilung.

## XII. Sur quelques particularités du fonctionnement de l'accumulateur au plomb; surtension et production d'ozone au pôle positif en fin de charge à basse température

par E. Briner et A. Yalda.

(15. X. 41.)

Le fonctionnement de l'accumulateur au plomb a surtout été étudié dans les régimes de charge et de décharge présentant un intérêt pratique. Ces régimes correspondent à un palier allant de 1,9 à 2,1 volts environ sur la courbe des forces électromotrices en fonction de la durée de charge ou de décharge. Mais, en poussant la charge au delà, on observe une brusque montée de la force électromotrice jusqu'au dégagement d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode; à ce moment, dans les conditions ordinaires, la force électromotrice peut s'élever à 2,4—2,5 volts environ.

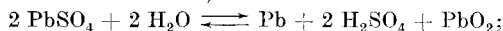
Cette région supérieure, si elle n'a pas été considérée pratiquement, offre cependant un certain intérêt théorique. En l'explorant, plus spécialement aux basses températures et en utilisant à cet effet, comme électrolyte, de l'acide sulfurique à une concentration voisine de la concentration eutectique (densité 1,29, 490 gr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> au litre) — cela permet d'opérer jusqu'à — 70° sans risquer la congélation — nous avons fait une constatation qui pouvait sans doute être prévue

mais qui, à notre connaissance du moins, n'a pas été relevée jusqu'à présent. Il s'agit du dégagement d'ozone au pôle positif et en fin de charge, phénomène que nous avons été conduits à rattacher à la „surtension“.

La surtension, définie dans une électrolyse comme étant l'excès de la tension sur la valeur minimum observée dans des conditions appropriées, joue un rôle important dans le processus de charge des accumulateurs. En effet, entre électrodes de platine platiné — ce sont là les conditions dans lesquelles on enregistre la tension la plus faible — l'électrolyse de l'eau commence sous la différence de potentiel 1,3 volt environ; mais elle ne débute, ainsi qu'il vient d'être rappelé, que bien au-dessus de 2 volts entre cathode de plomb et anode de peroxyde de plomb. Si donc, entre ces électrodes, l'électrolyse de l'eau s'accomplissait à la tension minimum, les réactions, si admirablement utilisées pour l'accumulation de l'énergie électrique, ne pourraient pas se produire.

Nous croyons tout d'abord devoir rappeler brièvement les caractères principaux de la charge et de la décharge dans la région normalement utilisée de l'accumulateur au plomb; nous pourrions alors faire mieux ressortir les différences avec les phénomènes que nous avons constatés pour le domaine des tensions situé au-dessus.

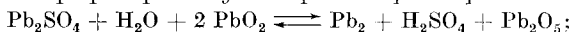
On admet généralement, pour cette région, le mécanisme dit de la double sulfatation, proposé par *Gladstone et Tribe*<sup>1)</sup>. Ce mécanisme se résume dans l'équation:



la charge correspondant au sens  $\longrightarrow$ , la décharge au sens  $\longleftarrow$ .

Nous devons en outre, bien qu'elle ait été fortement contestée, citer une autre théorie, due à *Féry*<sup>2)</sup>, parce qu'elle fait intervenir, toujours pour la région normale de charge et de décharge, un oxyde supérieur de plomb  $\text{Pb}_2\text{O}_5$ , qui serait la matière active de l'électrode positive.

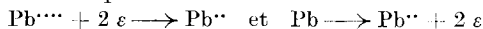
Le mécanisme proposé par *Féry* est représenté par l'équation chimique:



la charge dans le sens  $\longrightarrow$ , la décharge dans le sens  $\longleftarrow$ .

Un autre auteur, *P. Bary*<sup>3)</sup>, admet bien la théorie de la double sulfatation mais envisage aussi l'intervention d'un peroxyde supérieur  $\text{Pb}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Pb}_3\text{O}_7$ .

On a trouvé un bon argument en faveur de la double sulfatation dans le fait que la valeur de la force électromotrice observée concorde bien avec celle qui est calculée théoriquement sur la base de ce mécanisme<sup>4)</sup>. En effet, en se fondant sur la théorie osmotique des piles et de l'électrolyse, la force électromotrice, somme algébrique des sauts de potentiel correspondant aux processus:



donne 2,07 volts.

On s'est appuyé, d'autre part, sur l'équation de *Gibbs-Helmholtz*,

$$e = \frac{Q}{23,03 \cdot 2} + \frac{T \, d e}{d T}$$

<sup>1)</sup> The Chemistry of secondary Batteries, 1883.

<sup>2)</sup> J. Phys. **6**, 21, 187 (1916).

<sup>3)</sup> Rev. gén. Electr. **6**, 195 (1920).

<sup>4)</sup> Voir, sur ce sujet, les ouvrages d'électrochimie et notamment *Glasstone*. Electrochimie des solutions, édition française 1936.

où  $Q$  est la chaleur de la réaction (89,5 Cal., diminution de l'énergie totale dans le sens de la décharge), et  $\frac{de}{dT}$  le coefficient de température de la force électromotrice; ce coefficient a été trouvé égal à 0,000024 volt/degré pour l'accumulateur rempli d'acide sulfurique à la densité usuelle 1,15 (teneur 240 gr.  $H_2SO_4$  au litre) à laquelle correspond la chaleur de réaction donnée ci-dessus. On obtient alors, pour  $e$ , la valeur 1,99 volts, qui est aussi comprise dans le domaine des tensions de la région normale.

Voyons ce qu'il en est maintenant pour les basses températures, auxquelles se rapportent plus spécialement nos observations. Pour ces basses températures, il faut avoir recours, comme on l'a dit, à un acide sulfurique de teneur voisine de la concentration eutectique. Or, il se trouve que les observateurs américains *Vinal* et *Altrup*<sup>1)</sup> ont procédé à des mesures de force électromotrice, pour l'intervalle de températures de  $+25^\circ$  à  $-72^\circ$ , d'un accumulateur contenant de l'acide à cette concentration. L'accumulateur, après avoir été chargé, était placé dans un bain thermostatique; la force électromotrice  $e$  a été déterminée au moyen d'un potentiomètre; ci-après les valeurs trouvées en volts:

$t$	$+20^\circ$	$+10^\circ$	$0^\circ$	$-10^\circ$	$-20^\circ$	$-30^\circ$	$-40^\circ$	$-50^\circ$	$-60^\circ$	$-70^\circ$
$e$	2,116	2,113	2,111	2,107	2,103	2,100	2,096	2,092	2,87	2,081

On s'est servi de ces valeurs pour vérifier la validité de la théorie de la double sulfatation en calculant le coefficient de température  $\frac{de}{dT}$  par la formule de *Gibbs-Helmholtz*. On a trouvé ainsi  $\frac{de}{dT} = 0,000407$  volt/degré, voisin du coefficient moyen  $\frac{de}{dT} = 0,00039$ , observé entre  $+20^\circ$  et  $-70^\circ$ . Il convient de bien souligner qu'il s'agit là de valeurs se rapportant à la région palière. D'ailleurs, comme il est indiqué par les auteurs, le refroidissement aux basses températures de l'accumulateur exige un certain temps (deux heures à  $-72^\circ$ ); dans ces conditions, les auteurs n'ont pu enregistrer — ce qui d'ailleurs n'était probablement pas dans leurs intentions — les surtensions élevées, disparaissant rapidement comme on le verra plus loin, que nous avons observées dans des conditions particulières.

Au sujet du comportement de l'accumulateur aux basses températures, il faut noter que ces appareils peuvent être appelés à fonctionner dans ces conditions. Mais *Génin*<sup>2)</sup> signale que l'influence des basses températures se manifeste par une augmentation de la viscosité de l'électrolyte et par une diminution sensible de la capacité de l'accumulateur.

Pour les comparaisons que nous aurons à faire, il y a lieu de relever, d'après les valeurs citées plus haut, qu'au régime normal de l'accumulateur le coefficient de température est positif, la force électromotrice diminuant très faiblement lorsque la température s'abaisse. Sans que nous ayons à utiliser cette donnée ultérieurement dans notre étude, on remarquera aussi que le coefficient de température n'est pas constant, mais qu'il augmente avec la diminution de la température:

$$\frac{d^2e}{dT^2} > 0$$

Par exemple, entre  $10$  et  $20^\circ$ ,

$$\frac{de}{dT} = 0,0003$$

et, entre  $-60^\circ$  et  $-70^\circ$ ,

$$\frac{de}{dT} = 0,0006.$$

<sup>1)</sup> *G. W. Vinal* et *F. W. Altrup*, Sci. Papers of Bureau of Standards, N° 434 (1922).

<sup>2)</sup> Rev. gén. Electr. **37**, 728 (1935).

Ainsi qu'on l'a dit, la région de tension au-dessus du régime normal n'a pas préoccupé beaucoup les auteurs. Nous avons cependant à citer une donnée fournie par *Glasstone*<sup>1)</sup>. Cet expérimentateur, qui accepte la théorie de la double sulfatation, admet cependant l'intervention, au pôle positif, d'un superoxyde, dont la formation coïnciderait avec l'augmentation du potentiel durant la charge jusqu'au dégagement d'oxygène; mais l'observation faite par *Glasstone* se rapporte à un accumulateur au plomb fonctionnant en milieu alcalin.

Dans nos recherches, dont le mode d'exécution et les résultats sont exposés plus loin, nous avons utilisé les plaques positives et négatives d'un petit accumulateur avec un dispositif approprié aux mesures à basse température. Nous avons pu ainsi, aux trois domaines de températures 17° à 20°, — 5° à 0° et — 50° à — 40°, suivre les variations de la force électromotrice jusqu'à la fin de la charge, caractérisée par le dégagement gazeux abondant. La présence d'ozone ne s'est manifestée qu'aux basses températures et au-dessus d'une certaine intensité. En dosant l'ozone formé, on a déterminé les rendements énergétiques de production de ce corps, qui sont, comme on pouvait s'y attendre, très faibles (moins de ½ gr. d'ozone au kwh.), donc bien inférieurs à ceux que nous avons pu atteindre (plus de 10 gr. d'ozone au kwh.) dans une autre série de recherches<sup>2)</sup>, où nous avons opéré dans les conditions reconnues les plus favorables (emploi d'électrodes en platine poli de surface réduite).

Mais les observations essentielles ont porté sur les forces électromotrices de fin de charge, qui déterminent les surtensions à appliquer. Ces forces électromotrices ont atteint les valeurs 2,82 volts à — 43°, 2,44 volts à 0° et 2,36 volts à 19°, elles sont donc relativement élevées aux basses températures; de plus elles varient en sens inverse des forces électromotrices de la région palière et leur coefficient de température absolu est beaucoup plus élevé:

$$\frac{de}{dT} = -0,008 \text{ contre } \frac{de}{dT} = +0,0004.$$

Les phénomènes sont par conséquent d'un ordre tout à fait différent de ceux, rappelés plus haut, qui interviennent dans le régime normal de charge et de décharge de l'accumulateur.

Ces faits peuvent s'interpréter selon les vues développées plus en détail dans le mémoire cité<sup>3)</sup> pour expliquer le parallélisme constaté entre la surtension anodique et la production d'ozone dans l'électrolyse entre électrodes de platine. Le mécanisme envisagé s'inspire de celui qui a été proposé par plusieurs auteurs<sup>4)</sup> pour rendre compte de la surtension cathodique, celle-ci étant attribuée à l'accumulation, sur la cathode et en des proportions plus ou moins fortes, d'hydrogène

<sup>1)</sup> Soc. **121**, II, 2091 et 1459 (1922), et *Electrochimie des Solutions*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *E. Briner et A. Yalda*, *Helv.* **24**, 1368 (1941).

<sup>3)</sup> *E. Briner et A. Yalda*, loc. cit.

<sup>4)</sup> 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)).

sous forme atomique; suivant que la réunion des atomes en molécules sera plus ou moins lente, les surtensions seront plus ou moins élevées. De même, à l'anode, soit au pôle positif de l'accumulateur, il faut admettre que les atomes d'oxygène résultant de la décharge des anions se trouveront présents à de certaines concentrations. Mais, pour ces atomes, deux possibilités de combinaisons s'offrent: 1<sup>o</sup> en molécules d'oxygène, selon  $O + O \rightarrow O_2$ , comme se produisent les molécules d'hydrogène à la cathode, 2<sup>o</sup> en molécules d'ozone, selon  $O + O_2 = O_3^{1)}$ , on notera que ces processus sont tous deux exothermiques, le premier (117,3 Cal.) beaucoup plus fortement que le second (25 Cal.). Le régime des forces électromotrices et des tensions sera, comme le veut la théorie, déterminé par les concentrations respectives de l'oxygène atomique, de l'ozone et de l'oxygène moléculaire, dans le sens d'un accroissement des tensions avec la concentration de l'oxygène atomique. Dans cette conception, qui implique une certaine généralité, il n'est plus nécessaire de faire intervenir des oxydes supérieurs plus ou moins hypothétiques, comme on l'a fait pour le plomb ou le platine.

Mais, ainsi qu'on l'a exposé ailleurs<sup>2)</sup>, la production d'ozone par électrolyse est réglée encore par l'instabilité de ce corps, laquelle s'accroît beaucoup par l'élévation de température. Les quantités d'ozone, telles qu'elles sont données par l'analyse, résultent donc d'un régime de formation et de destruction. La réfrigération sera favorable et même nécessaire à la production d'ozone en quantités décelables. Mais, pour d'autres facteurs, il y aura des conditions optima, qu'on a relevées. C'est le cas notamment pour l'intensité du courant, qui doit être assez forte pour créer des concentrations suffisantes en oxygène atomique et cependant pas trop élevée pour ne pas provoquer la décomposition très rapide de l'ozone par échauffement local dû à l'effet *Joule*.

Il y a cependant, pour les phénomènes que nous étudions, une différence essentielle entre l'anode de peroxyde de plomb et l'anode de platine. Elle nous est apparue dans l'influence exercée sur le potentiel de ces électrodes par l'addition d'ozone à l'oxygène. Pour le platine, ainsi que cela a été constaté par plusieurs auteurs<sup>3)</sup> et par nous-mêmes<sup>4)</sup>, cette addition augmente fortement le potentiel et d'autant plus que s'accroît la teneur en ozone; tandis que, pour

<sup>1)</sup> La production de l'ozone par ce processus a aussi été envisagé pour la phase gazeuse, les atomes d'oxygène étant formés par dissociation des molécules  $O_2$  sous l'effet de températures suffisamment élevées. Voir, sur ce sujet, *Harteck*, Z. physikal. Ch. [B] **17**, 120 (1932), et *v. Wartenberg*, Z. anorg. Ch. **244**, 385 (1940).

<sup>2)</sup> *E. Briner*, *R. Haefeli* et *H. Paillard*, *Helv.* **20**, 1510 (1937), et *E. Briner* et *A. Yalda*, loc. cit.

<sup>3)</sup> *Graefenberg*, Z. El. Ch. **8**, 297 (1902); *Luther* et *Ingliss*, Z. physikal. Chem. **43**, 203 (1903).

<sup>4)</sup> *E. Briner* et *A. Yalda*, loc. cit.

l'électrode de peroxyde de plomb, préparée pour fonctionner comme positif dans l'accumulateur, nous avons reconnu que la présence d'ozone dans l'oxygène ne modifie pas sensiblement les tensions, et cela même aux basses températures où ont été observées précisément, dans l'accumulateur en fin de charge, les forces électromotrices les plus élevées, associées à la production d'ozone.

Quant à la cause de l'absence d'action de l'ozone sur le potentiel de la plaque positive de l'accumulateur, elle ne peut être cherchée dans une destruction rapide et totale de l'ozone au contact du peroxyde de plomb; car, dans ces cas, on n'eût pas obtenu d'ozone à la fin de la charge à froid. Nous croyons trouver l'explication dans la constatation faite que le potentiel de l'électrode d'oxygène-ozone ( $\text{Pt-O}_2\cdot\text{O}_3$ )- $\text{H}_2\text{SO}_4$  est plus faible que celui de la plaque positive de l'accumulateur par rapport à la même solution d'acide sulfurique. Ce résultat se laisse d'ailleurs prévoir d'après les énergies libres respectives (qui sont en rapport avec les potentiels) des processus se passant au positif de l'accumulateur et à l'électrode d'oxygène ozoné, la première (83 Cal.) étant beaucoup plus élevée que la seconde (32,4 Cal.). Ainsi, la présence de l'ozone ne peut rien ajouter au potentiel de la plaque positive, et, par conséquent à la force électromotrice, de l'accumulateur. Les potentiels supérieurs, qui se manifestent au-dessus de la région palière sont, eux, attribuables, selon les vues exposées plus haut, au processus, beaucoup plus riche en énergie, de formation des molécules à partir des atomes O.

Il en est autrement pour l'électrode de plomb métallique, dont, selon nos observations, le potentiel par rapport à la solution d'acide sulfurique subit une notable augmentation par l'addition de l'ozone à l'oxygène.

En définitive, la surtension anodique, l'élévation des forces électromotrices de l'accumulateur au-dessus de la région normale et la production d'ozone en fin de charge aux basses températures trouvent une origine commune dans l'intervention des atomes d'oxygène au pôle positif.

### Partie expérimentale.

Pour les mesures, nous avons utilisé des plaques positives et négatives d'un petit accumulateur de capacité 1 amp.-heure; leurs dimensions sont: largeur 19 mm., longueur 70 mm., épaisseur 2 à 3 mm. Comme électrolyte, nous avons eu recours à une solution d'acide sulfurique, densité 1,29, concentration 340 gr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  au litre, qui peut être refroidie jusqu'à  $-70^\circ$  sans se congeler. Au préalable, les plaques ont été soumises, dans un acide très dilué, à une série de charges et de décharges à faible intensité, de façon à assurer une bonne désulfatation.

Dans des essais préliminaires, nous avons placé les deux plaques dans une simple éprouvette immergée dans le bain réfrigérant: glace carbonique-alcool; l'éprouvette est fermée par un bouchon paraffiné avec orifice pour le passage du thermomètre et le dégagement gazeux. On a mesuré la tension aux bornes et l'intensité. Nous avons reconnu que, en fin de charge, à  $-40^\circ$ , il fallait élever l'intensité au-dessus de 0,2 amp. pour constater un dégagement d'ozone.

Avec cet appareil, dont la résistance intérieure est relativement faible en raison du rapprochement des plaques, le rendement énergétique de production de l'ozone, à la température de  $-40^{\circ}$  et pour l'intensité 0,4 amp., a été estimé à 0,4 gr. d'ozone au kwh.; on s'est servi pour ce calcul du rendement du courant — qui doit être égal pour la même température, la même intensité et la même plaque positive — mesuré dans un autre appareil, à deux compartiments, dont il sera question plus loin.

Pour des essais plus précis et en vue de retarder la diffusion de l'ozone produit ou ajouté dans l'électrolyte avoisinant la plaque, nous avons employé l'accumulateur à deux compartiments représenté en P dans la figure 1 ci-après. Voici comment varie, dans cet appareil, la quantité d'ozone Q en milligr. produite dans une heure et à la température de  $-40^{\circ}$  pour des intensités I (en ampères) croissantes; les quantités d'ozone ont été dosées par titration de l'iode mis en liberté dans la solution d'iodure de potassium parcourue par les gaz dégagés.

I	0,1	0,3	0,4	0,5	0,75	1
Q	—	0,72	0,86	1,2	2,4	2,6

En raison de la résistance intérieure plus élevée, les rendements énergétiques seront naturellement beaucoup plus faibles que ceux enregistrés dans l'appareil à un compartiment. Pour l'intensité 0,4, la tension mesurée à la température  $-40^{\circ}$  étant de 19 volts, le rendement énergétique peut être évalué à 0,1 gr. d'ozone au kwh. On voit aussi, d'après l'allure de la croissance avec l'intensité et la quantité d'ozone obtenue, que le rendement du courant et, a fortiori, le rendement énergétique passeront par des maxima, comme on les a observés dans d'autres recherches portant sur la production de l'ozone par électrolyse de l'acide sulfurique entre électrodes de platine<sup>1)</sup>.

#### *Mesure des forces électromotrices.*

Dans quelques séries de mesures préliminaires, faites avec l'accumulateur à deux compartiments, nous avons suivi les tensions et les forces électromotrices, à la charge et à la décharge, par simple lecture d'un voltmètre branché sur l'accumulateur. Les tensions indiquées lors de la coupure du courant de charge donnent, pour la force électromotrice, des valeurs qui sont approximatives mais cependant assez exactes en raison de la forte résistance du voltmètre.

Voici les valeurs des forces électromotrices (e) en volts ainsi observées durant la charge aboutissant au dégagement gazeux auquel correspond la valeur limite supérieure  $e_1$ .

Température ordinaire ( $18-20^{\circ}$ ), courant de charge 0,2 ampères.

temps	0'	25'	100'
e	2,2	2,4	2,42 ( $e_1$ )

<sup>1)</sup> E. Briner, R. Haefely et H. Paillard, loc. cit.; E. Briner et A. Yalda, loc. cit.

Température  $-40^{\circ}$ , courant de charge 0,1 ampère.

temps	0'	15'	45'	70'	8 h.	10 h.
e	2,2	2,45	2,5	2,5	2,7	2,75 ( $e_1$ )

On constate l'accroissement de la valeur limite lorsqu'on passe de  $18^{\circ}$  à  $-40^{\circ}$ . Les valeurs de la force électromotrice tombent rapidement lorsque l'accumulateur est abandonné à lui-même; c'est la décharge spontanée. Cette décharge est caractérisée par les valeurs suivantes de e en fonction du temps aux deux températures des mesures.

Température ordinaire.

temps	0''	15''	30''	60''	90''	3'	12'
e	2,42	2,4	2,35	2,3	2,28	2,25	2,2

$-40^{\circ}$ .

temps	0''	12''	60''	5'	8'	20'	60'	105'
e	2,75	2,5	2,4	2,3	2,25	2,2	2,1	2

Les forces électromotrices, plus élevées aux basses températures, tombent aussi plus rapidement. A  $-40^{\circ}$ , chute de 0,35 volt pour 60 secondes; température ordinaire, chute de 0,1 volt environ pour la même durée.

Comme la chute des forces électromotrices est particulièrement rapide au début, on peut penser que les valeurs limites  $e_1$  ainsi observées doivent être inférieures aux valeurs limites réelles; car, durant le temps nécessaire à l'aiguille du voltmètre pour prendre sa position (inertie de l'instrument), la force électromotrice a dû quelque peu baisser. Pour les mesures définitives, nous avons eu recours à la méthode d'opposition en employant le dispositif représenté par la figure.

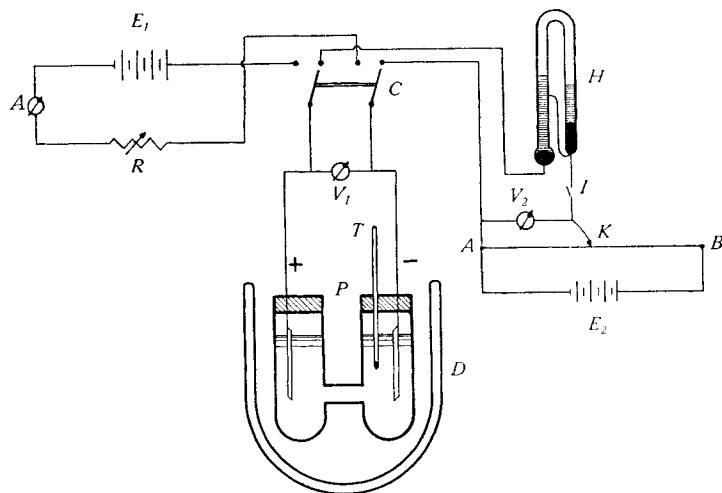


Fig. 1.

$E_1$ , batterie de charge de l'accumulateur; A, ampèremètre de charge; R, résistance de charge; C, interrupteur-commutateur permettant de couper le courant de charge et de mettre l'accumulateur en relation avec le circuit de mesure;  $V_1$ , voltmètre aux bornes de l'accumulateur; P, accumulateur; T, thermomètre; D, vase Dewar renfermant le bain à température constante (glace carbonique-alcool pour les basses tempé-



ratures);  $E_2$ , batterie alimentant le potentiomètre AB (fil tendu sur une règle graduée) fournissant la tension d'opposition; H, électromètre capillaire fonctionnant comme instrument de zéro;  $V_2$ , voltmètre de précision mesurant la tension opposée à celle de l'accumulateur étudié.

En manœuvrant le curseur K et le commutateur-interrupteur, on arrive par une série de tâtonnements, à trouver la tension équilibrant exactement la force électromotrice de l'accumulateur au moment où le courant est interrompu. On a obtenu ainsi les valeurs limites  $e_1$  (en volts) suivantes:

température	- 43°	0°	19°
$e_1$	2,82	2,44	2,36

L'accroissement, en passant de la température ordinaire à - 43°, est de 0,46 volts.

En utilisant le même dispositif, nous avons suivi en fonction du temps la diminution des forces électromotrices par la décharge spontanée, diminution déjà appréciée moins exactement par le procédé indiqué ci-dessus.

température - 45°

temps	0'	½'	1'	2'	3'	4'	9'	15'	20'	30'	60'
e	2,82	2,58	2,56	2,53	2,52	2,49	2,46	2,42	2,38	2,34	2,2

*Influence comparée de l'ozone sur le potentiel d'une lame de plomb et de la plaque positive de l'accumulateur.*

Le dispositif de mesure qui vient d'être décrit a été appliqué à la mesure des forces électromotrices d'une pile à gaz constituée en plaçant une lame de platine platiné dans le compartiment négatif et une lame de plomb ou la plaque positive de l'accumulateur dans le compartiment positif et en faisant barboter dans l'électrolyte ( $H_2SO_4$ , densité 1,29) un courant d'hydrogène au compartiment négatif et un courant d'oxygène ou d'oxygène ozoné au compartiment positif. L'oxygène ozoné avait la teneur en ozone 2,1% (en vol.).

Le potentiel de l'électrode de plomb ou de la plaque positive  $PbO_2$  se trouve ainsi comparé à celui de l'électrode d'hydrogène, pour un même électrolyte et à la même température, de façon à faire ressortir l'influence d'une addition d'ozone à l'oxygène.

On a trouvé les valeurs suivantes pour les forces électromotrices:

$e(Pb-O_2)$  circulation d'oxygène sur Pb;  $e(Pb-O_2 \cdot O_3)$  circulation d'oxygène ozoné sur Pb.

$e(PbO_2-O_2)$  circulation d'oxygène sur la plaque positive;  $e(PbO_2-O_2 \cdot O_3)$  circulation d'oxygène ozoné sur la plaque positive.

température	$e(Pb-O_2)$	$e(Pb-O_2 \cdot O_3)$	$e(PbO_2-O_2)$	$e(PbO_2-O_2 \cdot O_3)$
18°	0,28	0,3	1,72	1,72
0°	0,26	0,32	1,72	1,72
- 40°	0,21	1,18	1,73	1,73

Pour l'anode de plomb, le potentiel faible pour l'oxygène, augmente aux basses températures par l'addition d'ozone à l'oxygène. Cette addition n'influence pas le potentiel de la plaque positive,

qui présente la même valeur élevée aux trois températures de mesure. Ces résultats ont été confirmés par l'observation faite qu'en faisant circuler, dans le compartiment positif de l'accumulateur refroidi à  $-40^{\circ}$ , un courant d'oxygène ozoné encore plus concentré en ozone (5 à 6 %), aucune variation de la force électromotrice ne s'est produite.

On remarque qu'en ajoutant, au potentiel 1,72 de la plaque positive, celui,  $-0,27$  volts, indiqué dans les ouvrages pour la plaque négative par rapport à l'électrode d'hydrogène, on trouve bien une force électromotrice (1,99 volts) qui est normale pour l'accumulateur.

Cette insensibilité de la plaque positive de l'accumulateur à l'égard de l'ozone peut s'expliquer par les considérations théoriques exposées plus haut.

#### RÉSUMÉ.

L'accumulateur au plomb a été plus spécialement étudié dans le domaine des potentiels situé au-dessus du régime normal de charge et de décharge. Les mesures des forces électromotrices ont été faites dans un intervalle de température de  $-45^{\circ}$  à  $+20^{\circ}$  en utilisant comme électrolyte l'acide sulfurique à la concentration eutectique<sup>1)</sup>.

Alors que la force électromotrice normale de l'accumulateur (2 volts environ) diminue très légèrement avec l'abaissement de température (coefficient moyen  $\frac{d e}{d T} = +0,0004$ ), la force électromotrice limite (à la fin de la charge aboutissant au dégagement gazeux) augmente beaucoup par le refroidissement (coefficient de température moyen  $\frac{d e}{d T} = -0,008$ ) et atteint 2,82 volts à  $-43^{\circ}$ .

Aux basses températures et au-dessus d'une certaine intensité, l'oxygène dégagé en fin de charge à la plaque positive renferme une certaine proportion d'ozone, dont le rendement énergétique de production a été mesuré.

Aux températures des mesures, le potentiel d'une plaque positive d'accumulateur, constituée en électrode à gaz, n'est pas influencé par l'addition d'ozone à l'oxygène, alors que cette addition provoque une forte augmentation du potentiel d'une électrode de plomb.

Les observations faites et les résultats des mesures peuvent s'interpréter théoriquement en attribuant à la même origine, soit à l'accumulation d'oxygène atomique sur la plaque positive de l'accumulateur, d'une part les forces électromotrices élevées mesurées en fin de charge surtout aux basses températures, d'autre part la production d'ozone s'accomplissant selon le processus  $O + O_2 \rightarrow O_3$ .

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

<sup>1)</sup> Une étude semblable sur l'accumulateur au nickel est en cours d'exécution dans ce laboratoire; elle est rendue possible par le bas point de congélation des solutions de potasse caustique constituant le liquide de l'accumulateur.