

## 12. Sur les valeurs calculées et observées du potentiel de l'électrode d'ozone

par E. Briner.

(27. XII. 41.)

On sait, depuis *Schönbein*, qu'en électrolysant des solutions aqueuses de différents corps, notamment de l'acide sulfurique, on peut obtenir, en opérant dans des conditions appropriées, de l'ozone à l'anode à côté de l'oxygène. Inversément, la présence d'ozone dans une électrode à gaz d'oxygène produit une élévation de potentiel<sup>1</sup>). On peut donc, à juste titre, parler du potentiel des électrodes d'ozone. C'est ce potentiel dont, en vue de recherches futures, nous voudrions ci-après envisager les valeurs telles qu'elles résultent du calcul ou des mesures. Un examen critique de ces valeurs nous a paru en effet avoir sa raison d'être, car elles varient notablement d'un auteur à l'autre.

Pour simplifier, nous considérerons dans la suite, comme potentiel de l'électrode d'ozone ( $E_{O_3}$ ), soit pour les valeurs calculées, soit pour les valeurs mesurées, l'appoint de potentiel qui est réalisé lorsqu'on remplace, dans une électrode, le gaz oxygène par le gaz ozone. Pour le calcul, il suffira alors de prendre pour base les données énergétiques relatives à la réaction  $O_3 = \frac{3}{2} O_2$ . Quant aux valeurs expérimentales correspondantes, on les déduira des forces électromotrices mesurées pour les piles comportant une électrode de gaz ozone.

### Valeurs calculées.

Un mode d'estimation de première approximation consiste à tirer la valeur de  $E_{O_3}$  de l'énergie  $Q_p$  dégagée par la réaction  $O_3 = \frac{3}{2} O_2$  à pression constante, en admettant que cette énergie soit entièrement convertie en énergie électrique. On applique alors la règle dite de *Thomson*

$$E_{O_3} = \frac{Q_p}{23030n},$$

qui exprime cette équivalence.

Pour  $Q_p$ , on a longtemps admis la valeur 34200 cal. déterminée par *Jahn*<sup>2</sup>) et par *Jahn et Kailan*<sup>3</sup>). Des mesures plus récentes et plus précises<sup>4</sup>) ont conduit à une chaleur de réaction un peu plus grande,  $Q_p = 33930 \text{ cal. } \pm 240$ , que nous adopterons dans la suite.

<sup>1</sup>) Nous indiquerons plus loin les principaux mémoires qui traitent de ce sujet; mais il y a lieu de rappeler que, déjà *Schönbein* (*Verh. der Naturf. Ges. zu Basel*, 4, 67 (1842)) avait remarqué que l'ozone exerçait une action plus marquée que l'oxygène sur l'état électrique — nous disons aujourd'hui le potentiel — d'une électrode de platine.

<sup>2</sup>) *Z. anorg. Ch.* 60, 337 (1908).

<sup>3</sup>) *Z. anorg. Ch.* 68, 243 (1910).

<sup>4</sup>) *P. Günther, E. Wassmuth et L. A. Schryver, Z. physikal. Ch.* [A] 158, 297 (1932).

Quant à  $n$ , on a trouvé logique de lui attribuer la valeur 2, en supposant que la décomposition d'une molécule-gramme d'ozone en oxygène, qui s'effectue par voie électrochimique selon  $O_3 = O_2 + O''$ , met en jeu 2 faradays, soit la charge de l'ion-gramme d'oxygène bivalent.

On obtient ainsi, pour  $E_{O_3}$ , la valeur

$$E_{O_3} = \frac{33930}{43060} = 0,78 \text{ volts.}$$

Mais, comme on le sait, la base de ce calcul n'est pas correcte dans ce sens que les forces électromotrices des piles et les sauts de potentiels des électrodes sont reliés, non à la tonalité thermique de la réaction, mais à son énergie libre, celle-ci représentant le travail maximum qui correspond à la transformation s'accomplissant alors réversiblement.

Plusieurs auteurs, notamment *Jahn*<sup>1)</sup>, ont relevé l'action de phénomènes non réversibles dans le mécanisme électromoteur caractérisant l'électrode d'ozone. Néanmoins, les résultats obtenus récemment<sup>2)</sup> prouvent bien que la réversibilité intervient pour une certaine part dans les phénomènes, puisque, d'un côté, la production de l'ozone est améliorée lorsque les conditions expérimentales correspondent à une tension élevée et que, d'un autre côté, l'addition d'ozone à l'oxygène augmente le potentiel de l'électrode.

On peut donc bien, comme l'ont fait d'ailleurs plusieurs auteurs dont nous allons citer les résultats, se proposer d'évaluer le potentiel de l'électrode d'ozone d'après l'énergie libre de la réaction  $O_3 \rightleftharpoons 3/2 O_2$ .

Pour le calcul de cette énergie libre, que nous désignerons par  $A^3$ ), on appliquera la relation

$$A_p = -RT \ln K_p,$$

où  $K_p$  représente la constante d'équilibre

$$K_p = \frac{P_{O_3}}{P_{O_2}^{3/2}}$$

Pour passer au potentiel de l'électrode d'ozone,  $E_{O_3}$ , on utilisera la relation

$$E_{O_3} = \frac{A}{2 \times 23030},$$

qui est la relation déjà indiquée plus haut, dans laquelle on a remplacé la tonalité thermique par l'énergie libre. Ainsi, pour la température donnée, l'énergie libre, et en conséquence le potentiel de l'électrode, pourra être déduit des valeurs expérimentales de la constante d'équilibre, c'est-à-dire des pressions d'équilibre de l'ozone et de l'oxygène dans le système. Mais, si l'on est parvenu, par voie thermique, à produire l'ozone en soumettant l'oxygène à des températures suffisamment élevées et dans des conditions spéciales, il n'a pas été possible de déterminer avec précision des concentrations ou les pressions d'équi-

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **60**, 292, 1902.

<sup>2)</sup> E. Briner et A. Yalda, Helv. **24**, 1328 (1941).

<sup>3)</sup> Nous utiliserons cette notation, qui est celle que l'on trouve dans la plupart des mémoires auxquels nous avons fait allusion. Actuellement, on représente cette énergie libre, ou le travail maximum équivalent, par le symbole  $\Delta G$  ou  $\Delta F$  en exprimant par là qu'il s'agit en fait d'une variation de l'énergie libre;  $A$ ,  $\Delta G$  ou  $\Delta F$  se rapportent à la réaction s'accomplissant à pression constante.

libre de cet ozone aux températures élevées; les valeurs enregistrées par différents auteurs varient en effet dans de larges limites<sup>1)</sup>.

A défaut de valeurs expérimentales de la constante d'équilibre, on a recours, pour le calcul de cette constante, au théorème de *Nernst* sous la forme de l'équation ci-dessous, dite approchée, que *Nernst* a proposée en vue des applications pratiques.

$$\log K_p = -\frac{Q_0}{4,571 T} + \Sigma \nu 1,75 \log T + \frac{\Sigma \nu \beta}{4,571 T} + \Sigma \nu C$$

Dans celle-ci, pour la commodité des calculs, nous rapporterons les données à la transformation  $2 O_3 \rightleftharpoons 3 O_2$ . Dans ces conditions,

$$K_p = \frac{P_{O_2}^3}{P_{O_3}^2}$$

$Q_0$  (chaleur, à pression constante et à la température ordinaire, de la réaction  $2 O_3 = 3 O_2$ ) = 67860 cal.;  $\Sigma \nu$  (nombre de molécules d'ozone - nombre de molécules d'oxygène) =  $2 - 3 = -1$ ;  $T$ , température absolue;  $\Sigma \nu \beta$  (terme relatif aux chaleurs moléculaires de l'ozone 8,8<sup>2</sup>) et de l'oxygène, 7,1) = -0,00008 T<sup>3</sup>);  $\Sigma \nu C$  (somme algébrique des constantes chimiques conventionnelles de l'ozone<sup>4</sup>) et de l'oxygène: 2,8)  $2 \times 3 - 3 \times 2,8 = -2,4$ .

A l'aide des formules ci-dessus rappelées on a calculé pour l'énergie libre et le potentiel de l'électrode d'ozone à différentes températures les valeurs données dans le tableau suivant.

Tableau I.

t°	T	A	E <sub>O<sub>3</sub></sub>
-50°	223°	37.330 cal.	0,808 volt
-40°	233°	37.390 „	0,811 „
0°	273°	38.060 „	0,826 „
20°	293°	38.410 „	0,835 „
27°	300°	38.528 „	0,838 „
727°	1000°	51.560 „	1,119 „

La valeur trouvée pour le potentiel de l'électrode d'ozone à 20°, E<sub>O<sub>3</sub></sub> = 0,83 volt, est un peu plus faible que celle (0,86 volt) qui a été admise par des auteurs, qui ont utilisé d'autres données (notamment pour la chaleur de réaction) plus anciennes et moins précises. Pour

<sup>1)</sup> Voir sur ce sujet *Fischer* et ses collaborateurs, B. **39**, 940, 2557 et 3641 (1906); **40**, 443 et 1111 (1907); *Manchot*, B. **42**, 3948 (1909); **43**, 750 (1910); *von Wartenberg*, Physik. Z. **11**, 1168 (1910). Récemment, il a été montré (*Harteck*, Z. physikal. Ch. [B] **17**, 120 (1932) et *von Wartenberg*, Z. anorg. Ch. **244**, 385 (1940)) que les concentrations relativement élevées (1% en ozone), obtenues en refroidissant rapidement et énergiquement de l'oxygène après qu'il a été soumis à des températures élevées, résultent de la réaction entre l'oxygène moléculaire et les atomes d'oxygène issus de la dissociation de la molécule d'oxygène; il ne s'agit donc pas là de concentrations d'équilibre.

<sup>2)</sup> Valeur trouvée par *Richarz*, Ann. Physik. (4) **19**, 639 (1906) et par *Jacobs*, thèse Marbourg, 1904.

<sup>3)</sup> On remarquera que, à la température ordinaire et aux températures inférieures, ce terme est tout à fait négligeable à côté des autres; étant donné le caractère approximatif de l'équation, il ne peut entrer en ligne de compte qu'aux températures élevées (au-dessus de 1000°).

<sup>4)</sup> Nous remercions M. le Dr. *B. Susz* de nous les avoir signalées.

les comparaisons que nous aurons à faire ultérieurement avec les valeurs observées aux basses températures, nous relèverons simplement la faible diminution (0,03 volt) du potentiel de l'électrode d'ozone pour un abaissement de température de  $+20$  à  $-50^{\circ}$ .

Des valeurs plus récentes<sup>1)</sup> de l'énergie libre de la réaction  $O_3 \rightleftharpoons 3/2 O_2$ , à différentes températures, résultent des calculs de *Cassel*<sup>2)</sup>, qui est parti des fréquences fondamentales<sup>3)</sup> du spectre infrarouge de l'ozone. On obtient ainsi, pour  $T = 300^{\circ}$ ,  $A = 38890$  cal. et  $E_{O_3} = 0,844$  volt, valeurs qui, comme on le voit, ne diffèrent que peu de celles calculées pour la même température au moyen de l'équation approchée de *Nernst*. Il y a lieu de relever cette concordance entre des résultats dont le point de départ est bien différent<sup>4)</sup>.

En s'en tenant à deux décimales, le potentiel théorique de l'électrode d'ozone est 0,83 volt à  $0^{\circ}$  et 0,84 à  $20^{\circ}$ . Pour la pile  $Pt(O_3) - H_2SO_4 - Pt(H_2)$ , la valeur théorique, 2,07 volts, s'obtiendra en ajoutant à 0,84 la valeur théorique à  $20^{\circ}$ , 1,23 volts, (calculée<sup>5)</sup> à partir de l'énergie libre de la réaction  $H_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O$ ) de la force électromotrice de la pile à gaz tonnant.

#### Valeurs observées.

Nous résumons ci-après très sommairement les recherches qui on abouti aux valeurs obtenues par différents auteurs, en relevant les points qui nous seront utiles pour la discussion.

*Brand*<sup>6)</sup>, le premier auteur, à notre connaissance, qui se soit occupé de cette question, a mesuré les forces électromotrices des couples: électrode d'oxygène-électrode au calomel, ou électrode d'oxygène ozoné-électrode au calomel. Les électrodes de gaz étaient constituées par une feuille de platine recouverte de noir de platine, partiellement immergée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique normal et traversée par un courant d'oxygène ou d'oxygène ozoné à des concentrations d'ozone déterminées. C'est ainsi qu'il trouve, pour le premier de ces couples, 0,358 volt, aussi bien à  $17^{\circ}$  qu'à  $0^{\circ}$  et, pour le deuxième, aux concentrations en ozone 5,1 à 5,4% en volume, 0,916 volt à  $17^{\circ}$  et 0,950 volt à  $0^{\circ}$ . Déterminant à nouveau, après ces mesures, la force électromotrice du couple avec l'oxygène, il trouve 0,249 volt au lieu de 0,358 volt. La différence  $e_{O_3} - e_{O_2}$ , entre le couple avec l'oxygène ozoné et le couple avec l'oxygène seul mesure l'action électromotrice de l'ozone. *Brand* a remarqué aussi des variations de la force électromotrice avec le platinage, comme le montrent les résultats ci-dessous, qui se rapportent à la différence  $e_{O_3} - e_{O_2}$  déterminée pour la concentration 5% environ en ozone.

	1er platinage	2ème platinage	moyenne
température $17^{\circ}$ . . . .	0,448	0,484	0,466
température $0^{\circ}$ . . . .	0,480	0,515	0,498

<sup>1)</sup> Voir <sup>4)</sup>, page 100.

<sup>2)</sup> J. Chem. Phys. 1, 414 (1933).

<sup>3)</sup> Déterminées par *Gerhard*, Phys. Rev. 42, 622 (1932).

<sup>4)</sup> Bien que cette région de température n'intéresse pas ce travail, la concordance entre les énergies libres calculées par les deux méthodes se manifeste aussi à  $1000^{\circ}$ , température pour laquelle l'équation approchée de *Nernst* donne, pour  $A$ , 51560 cal. et la méthode de *Cassel* 51000 cal.

<sup>5)</sup> Par différents auteurs (voir les traités d'Electrochimie).

<sup>6)</sup> Ann. Physik. [4] 9, 468 (1902).

De plus, *Brand* a reconnu que le platine poli donnait lieu à un potentiel de l'électrode d'ozone plus élevé que le platine platiné (augmentation 0,1 volt environ).

*Gräfenberg*<sup>1)</sup> opère aussi avec des électrodes de platine platiné ou de platine poli partiellement immergées dans l'électrolyte. L'auteur a couplé l'électrode d'ozone (à la concentration de 10% en volume dans le gaz) avec une électrode d'hydrogène. Il a obtenu, pour la pile ainsi constituée, avec de l'acide sulfurique 1-n. comme électrolyte, les valeurs suivantes, qui se rapportent aux températures 14 à 17°: électrode platinée 1,53 volts, platine poli 1,59 volts. En utilisant, comme d'ailleurs *Gräfenberg* l'a fait, la relation:

$$e_{O_3} - e_{O_2} = e_0 + \frac{0,054}{2} \log C$$

qui implique la bivalence de l'oxygène actif de l'ozone, on trouve, pour le potentiel normal  $e_0$  ( $C = 1$ ) de l'électrode d'ozone par rapport à l'électrode d'hydrogène, la valeur  $e_0 = 1,56$  volts.

*Luther* et ses collaborateurs, *Ingliss*<sup>2)</sup> et *Stuer*<sup>3)</sup> ont procédé à de nombreuses mesures en couplant l'électrode d'oxygène ozoné avec l'électrode normale au calomel. L'électrode d'ozone est formée d'une lame de platine poli immergée complètement dans l'électrolyte. Les auteurs ont en effet reconnu que cette disposition était préférable à l'immersion partielle<sup>4)</sup>. Les concentrations en ozone se rapportent alors à l'ozone dissous. Les valeurs déterminées par les auteurs pour le couple ci-dessus indiqué ont servi au calcul de la force électromotrice du couple  $Pt(O_2-O_3)$ -électrolyte- $Pt(H_2)$ , en additionnant à ces valeurs les forces électromotrices du couple  $Hg-KCl$  1-n.-électrolyte- $Pt(H_2)$ , mesurées également dans les mêmes conditions. Voici, à titre d'indication, deux valeurs obtenues pour l'électrolyte  $H_2SO_4$  0,1-n.; elles se rapportent à la température 1°, comme d'ailleurs toutes les déterminations de ces auteurs.

Conc. $O_3$ en millimol/litre	$Pt(O_2-O_3)$ - KCl 1-n. Hg	$Pt(O_2-O_3)$ - $Pt(H_2)$
0,27	1,295	1,670
1,18	1,329	1,703

Les auteurs ont constaté un accroissement régulier de la force électromotrice avec la concentration. Pour les électrodes de platine, on trouve que ces valeurs satisfont à la relation  $e_{O_3} - e_{O_2} = e_0 + 0,054 \log C$ , comme si — ce qui paraît anormal — la transformation de 1 mol-gr. d'ozone en 1 mol-gr. d'oxygène s'accomplissait en mettant en jeu un seul faraday (oxygène actif monovalent).

Mais, en remplaçant l'électrode de platine par une électrode d'iridium<sup>5)</sup>, les variations de la force électromotrice avec la concentration redeviennent normales, dans ce sens qu'elles obéissent à la relation comportant l'oxygène actif bivalent; soit, dans la relation ci-dessus, la valeur  $\frac{0,054}{2}$  comme facteur de  $\log C$ .

On peut comparer les valeurs obtenues par *Brand* d'une part et par *Luther* et *Ingliss* d'autre part pour les couples  $Pt(O_2-O_3)$ - $H_2SO_4$  KCl 1-n. Hg. Ces valeurs sont 0,950 volt (*Brand*) et 1,322 (*Luther* et *Ingliss*); leur grande discordance ne peut s'expliquer par les concentrations différentes de l'ozone ou de l'acide sulfurique auxquelles ces auteurs ont opéré; ces différences n'occasionneraient que des variations de potentiel portant sur  $\frac{1}{10}$  de volt au plus.

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **8**, 297 (1902).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. **43**, 203 (1903).

<sup>3)</sup> Z. El. Ch. **11**, 832 (1905).

<sup>4)</sup> Cependant, des recherches faites récemment sur le potentiel de l'électrode d'ozone (*E. Briner* et *A. Yalda*, *Helv.* **24**, 1328 (1941)) ont donné des résultats un peu plus élevés (0,1 volt environ) pour l'électrode partiellement immergée, qui constitue plus classiquement une électrode gazeuse.

<sup>5)</sup> *Luther* et *Stuer*, loc. cit.

Pour la comparaison des résultats de *Luther et Ingliss* et de *Gräfenberg*, il faut tenir compte des différences d'estimation de la concentration en ozone. *Gräfenberg* considère la concentration en % en volume de l'ozone dans le gaz, tandis que *Luther et Ingliss* envisagent la concentration de l'ozone dissous exprimée en mol-gr. par litre. Pour le premier, le potentiel normal correspond à une concentration 100%, c'est-à-dire à un gaz formé d'ozone pur à 1 atm. surmontant l'électrolyte. Pour les seconds, le potentiel normal est réalisé lorsque l'électrolyte renferme, à l'état dissous, une mol-gr. d'ozone. En égard à la solubilité (coefficient d'absorption 0,44)<sup>1)</sup> de l'ozone dans l'acide sulfurique 0,1-n. à 0°, le gaz en équilibre avec la solution est alors à la pression 50 atm. Le potentiel normal que nous avons admis pour le calcul théorique est celui qui répond au gaz ozone pur à la pression atmosphérique. D'après les mesures de *Gräfenberg*, il a, comme on l'a dit plus haut, la valeur 1,56 rapporté à l'électrode d'hydrogène. Le potentiel normal, toujours rapporté à l'électrode d'hydrogène, serait alors, d'après les mesures de *Luther et Ingliss* sur le platine poli, 1,77 en le calculant pour un oxygène actif monovalent (*Luther et Ingliss*) et 1,73 si, comme *Gräfenberg*, on admet l'oxygène actif bivalent. On voit donc qu'il n'y a pas accord entre ces deux groupes de résultats, non plus qu'avec la valeur théorique calculée plus haut, 2,07 volts, qui est celle de la force électromotrice de la pile  $\text{Pt}(\text{O}_3)\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Pt}(\text{H}_2)$ .

Cherchant à réaliser une réversibilité meilleure, *Jahn*<sup>2)</sup> a fait agir un courant d'ozone à 1% sur une solution de sulfate de cobalt(II) et de cobalt(III) jusqu'à l'équilibre pour lequel il mesure le potentiel 1,795 volts par rapport à l'électrode d'hydrogène; pour un ozone à 100%, cette valeur correspondrait au potentiel 1,85 (au lieu de la valeur théorique 2,07 citée plus haut).

Nous n'indiquons que pour mémoire les évaluations de *Gräfenberg*<sup>3)</sup> et de *Luther et Ingliss*<sup>4)</sup> basées sur des réactions chimiques donnant lieu à la formation d'ozone; les valeurs ainsi calculées n'ont en effet que le caractère d'une estimation, étant fondées sur l'appréciation d'une limite de perception de l'ozone à l'odeur.

Pour terminer, nous citons les mesures récentes de *Briner et Yalda*<sup>5)</sup> portant sur un large intervalle de températures, notamment en descendant jusqu'à  $-40$  et  $-50^\circ$ . Pour cela, les auteurs ont utilisé comme électrolyte l'acide sulfurique à la concentration eutectique, dont le point de congélation est à  $-75^\circ$ . Dans ces recherches, on s'est attaché plus spécialement à comparer les forces électromotrices des couples  $\text{Pt}(\text{O}_2 \cdot \text{O}_3)\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Pt}(\text{H}_2)$  et  $\text{Pt}(\text{O}_2)\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Pt}(\text{H}_2)$  afin de mettre en évidence l'effet produit à différentes températures en remplaçant l'oxygène par l'oxygène ozoné. En raison des résultats généralement bien discordants<sup>6)</sup> que l'on obtient avec l'électrode d'oxygène, les valeurs absolues données par ces auteurs ne peuvent être considérées comme exactes<sup>7)</sup>, mais leurs valeurs relatives doivent être retenues pour la discussion, spécialement en ce qui touche l'accroissement marqué de la tension enregistré pour le premier de ces couples lorsqu'on abaisse la température<sup>8)</sup>. Alors qu'en passant de  $+20$  à  $-50^\circ$ , on pouvait s'attendre à une faible

1) Coefficient d'absorption déterminé par *Luther et Ingliss* (loc. cit.).

2) Z. anorg. Ch. **60**, 292 (1908).

3) Z. anorg. Ch. **36**, 366 (1903).

4) Z. anorg. Ch. **57**, 305 (1908).

5) E. Briner et A. Yalda, *Helv.* **24**, 1328 (1941).

6) Ces discordances sont signalées dans les traités d'Electrochimie; nous avons déjà relevé plus haut les valeurs, différant de plus de 0,1 volt, observées par *Brand* d'une mesure à l'autre.

7) De nouvelles mesures seront faites dans ce laboratoire, dans des conditions qui permettront d'atteindre une reproductibilité améliorée.

8) Rappelons que, dans les recherches de *Brand* (loc. cit.), les seules à notre connaissance avant celles de *Briner et Yalda* qui aient porté sur le potentiel de l'électrode d'ozone mesuré à différentes températures, un accroissement de la tension avait été observé en passant de  $17^\circ$  à  $0^\circ$ ; cet accroissement, 0,03 volt, ne pouvait être que faible, la différence de la température n'étant que de  $17^\circ$ .

diminution de la tension, qui a d'ailleurs été observée par les auteurs pour le deuxième couple, on a enregistré une élévation de 0,2 à 0,3 volt pour les électrodes de platine poli ou platiné, que ces électrodes soient complètement ou partiellement immergées. Un tel accroissement ne peut s'interpréter par la seule augmentation, aux basses températures, de la solubilité de l'ozone dans l'électrolyte. Si, en effet, à  $-40^{\circ}$  <sup>1)</sup>, la solubilité est à peu près 2,5 fois plus forte qu'à  $+20^{\circ}$ , cette augmentation ne peut occasionner par elle-même qu'une élévation de potentiel portant tout au plus sur quelques centièmes de volt. Nous verrons plus tard l'intérêt de ces constatations pour l'explication des particularités présentées par l'électrode d'ozone. Mentionnons également ici que *Briner* et *Yalda* ont observé des potentiels de 0,2 à 0,3 volt plus élevés lorsqu'on passe d'une électrode de platine platiné à une électrode de platine poli. Comme on le verra plus loin, ces variations se rattachent à la même cause que celles qui sont dues au refroidissement.

#### REMARQUES.

Comme le montre cet aperçu critique, les valeurs observées pour le potentiel de l'électrode d'ozone sont assez discordantes entre elles et de plus, notablement inférieures aux valeurs théoriques telles qu'elles sont calculées à partir de l'énergie libre.

La cause de ces divergences doit être recherchée dans l'intervention de phénomènes irréversibles, dont le principal nous paraît être la décomposition de l'ozone, laquelle n'a pas été, à notre avis, assez relevée à ce point de vue. Ce qui détermine en effet le potentiel de l'électrode d'ozone, ce n'est pas la concentration en ozone du gaz ou de l'électrolyte, mais celle — «concentration efficace» — qui règne au contact entre l'électrolyte ou le gaz et l'électrode et dans les couches superficielles de cette dernière, où se passent les processus électrochimiques. Or, cette «concentration efficace» dépend à la fois de la concentration — que l'on pourrait appeler extérieure — du gaz ou de l'électrolyte en ozone et de la vitesse de décomposition de ce corps.

Le potentiel doit augmenter, tout au moins jusqu'à un certain point, avec la concentration «extérieure» — c'est ce que l'on a reconnu expérimentalement — et diminuer si la vitesse de décomposition s'élève. La vitesse de décomposition variant avec l'action catalytique du métal de l'électrode, on peut s'attendre à ce que le potentiel soit plus faible pour les électrodes de platine platiné que pour les électrodes de platine poli et c'est aussi ce que l'on a observé.

Mais bien que plusieurs expérimentateurs<sup>2)</sup> aient pensé que le platine poli ne provoquait pas sensiblement la décomposition de l'ozone, on ne peut admettre qu'au contact intime entre le métal et le

<sup>1)</sup> *Briner* et *Yalda*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *Jahn* (loc. cit.), a bien observé que le passage de l'ozone sur une lame de platine immergée dans un électrolyte ne subissait pas de modification sensible de concentration; mais il s'agit toujours là d'une concentration extérieure, qui, à la dilution assez grande en ozone à laquelle *Jahn* a opéré, reste à peu près inchangée alors que la concentration efficace peut subir une diminution du fait de la décomposition.

gaz, l'ozone, corps particulièrement sensible aux actions catalytiques, ne subisse aucun changement dans sa concentration efficace. Ainsi peuvent s'expliquer les différences de potentiel enregistrées par *Luther* et *Ingliss* et par *Luther* et *Stuer* pour le platine et l'iridium poli.

Les valeurs limites du potentiel de l'électrode d'ozone enregistrées pour le platine platiné par *Brand*<sup>1)</sup> lorsqu'on élève la concentration de l'ozone dans le gaz jusqu'à 5 %, s'interprètent aussi par l'accroissement plus marqué de la vitesse de décomposition aux fortes concentrations. Ainsi, ces valeurs limites correspondent en fait aux concentrations efficaces limites atteintes quand l'augmentation de la concentration extérieure est composée par l'accroissement de la vitesse de décomposition de l'ozone<sup>2)</sup>.

Mais l'argument le plus décisif relatif à l'action de la vitesse de décomposition est fourni par l'effet du refroidissement tel qu'il a été étudié dans les recherches signalées plus haut<sup>3)</sup>. Alors qu'on aurait dû s'attendre, ainsi qu'on l'a dit, à une faible diminution, d'après les formules représentant l'influence de la température sur le potentiel de l'électrode, et comme on l'a d'ailleurs observé pour le couple  $\text{Pt}(\text{O}_2)\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Pt}(\text{H}_2)$ , on a noté au contraire des accroissements relativement forts (0,2 à 0,3 volts) du potentiel pour le couple  $\text{Pt}(\text{O}_2 \cdot \text{O}_3)\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Pt}(\text{H}_2)$  lorsqu'on passe de + 20° à - 50°. Il y a lieu de remarquer aussi que les valeurs théoriques du potentiel, calculées plus haut, indiquent une faible diminution, pour le même abaissement de température. Or, par le refroidissement, la vitesse de décomposition subit une forte diminution, dont doit bénéficier, selon le raisonnement tenu plus haut, la concentration efficace.

Comme on l'a vu dans les recherches précédentes<sup>4)</sup>, c'est aussi grâce au refroidissement que l'on réalise des améliorations substantielles du rendement énergétique de production de l'ozone par électrolyse.

#### RÉSUMÉ.

On a procédé à des comparaisons entre les valeurs théoriques du potentiel de l'électrode d'ozone, calculées à partir de l'énergie libre, de la réaction  $\text{O}_3 \rightleftharpoons \frac{3}{2} \text{O}_2$  et les valeurs observées expérimentalement.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> *Luther* et *Ingliss* (loc. cit.) ont, il est vrai, mesuré une croissance régulière du potentiel pour l'électrode de platine poli en augmentant la concentration de l'ozone; mais ils ont opéré à des concentrations relativement faibles et il est bien probable qu'à des teneurs plus élevées une croissance moins régulière, et même une valeur limite, eût été reconnue. C'est là un point qui devra faire l'objet de nouvelles recherches.

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

<sup>4)</sup> *E. Briner*, *R. Haefeli* et *H. Paillard*, *Helv.* **20**, 1510 (1937) et *E. Briner* et *A. Yalda*, loc. cit.



Les divergences de ces dernières entre elles et les écarts avec les valeurs théoriques s'interprètent par l'intervention de phénomènes irréversibles, dont la décomposition de l'ozone au contact des électrodes est le plus important.

C'est en effet par cette décomposition que l'on peut expliquer facilement: 1<sup>o</sup> les variations de potentiel de l'électrode d'ozone dues aux changements du métal de l'électrode ou aux modifications de l'état du métal; 2<sup>o</sup> les accroissements relativement élevés observés pour le potentiel de l'électrode d'ozone en refroidissant le système de la température ordinaire à  $-50^{\circ}$ .

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

---

### 13. Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze II von W. Feitknecht.

#### Über Mischfällungen aus Calcium-Aluminiumsalzlösungen

experimentell bearbeitet von M. Gerber.

(27. XII. 41.)

#### I. Einleitung.

1. Vor einiger Zeit haben *Feitknecht* und *Lotmar*<sup>1)</sup> gezeigt, dass beim Fällern von Lösungen von Zink- und Kobalt- oder Zink- und Nickelsalzlösungen mit Lauge charakteristische Doppelhydroxyde entstehen. Sie besitzen z. T. eine „Doppelschichtenstruktur“, bei der Schichten von Nickel- bez. Kobalhydroxyd vom Bau wie bei den normalen Hydroxyden unterteilt sind von molekularen Schichten von amorphem Zinkhydroxyd. Die beiden Doppelhydroxyde sind nur mit stark fehlgeordnetem Gitter zu erhalten, indem die geordneten Hauptschichten parallel gegeneinander verschoben sind und u. U. auch keinen festen Abstand besitzen. Sie haben demnach eine ganz ähnliche Struktur wie die vor längerer Zeit hergestellten basischen Doppelsalze der gleichen Metalle<sup>2)</sup>, bei denen bei entsprechender Herstellung Hauptschichten von Zinkhydroxyd unterteilt sind von Schichten von Kobalt- oder Nickelsalz, nur dass diese Verbindungen ein Gitter mit vollkommenerer Ordnung besitzen.

Derartige Doppelhydroxyde treten vereinzelt auch in der Natur auf, wie etwa der Pyroaurit  $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ . Aus den Angaben von *Aminoff* und *Broome*<sup>3)</sup> ist zu schliessen, dass diesem Mineral ebenfalls eine Art Doppelschichtenstruktur zukommt.

---

<sup>1)</sup> Helv. **18**, 1309 (1935).

<sup>2)</sup> *Feitknecht*, Helv. **16**, 427 (1933).

<sup>3)</sup> Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. **9**, Nr. 5, 23 (1931).