

**35. Sur la production de l'ozone par  
l'électrolyse des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique**

par **E. Briner et R. Tolun.**

(20 XII 47)

Faisant suite aux recherches faites dans notre laboratoire sur la production de l'ozone par électrolyse de solutions aqueuses de divers électrolytes<sup>1)</sup>, nous avons été amenés à reprendre, en vue d'étudier de plus près le mécanisme du phénomène, l'étude de l'électrolyse de solutions aqueuses d'acide fluorhydrique.

Au sujet de ce mécanisme, il y a lieu de rappeler que l'on a souvent attribué la formation de l'ozone à la décharge simultanée, à l'anode, d'anions d'acides oxygénés; on s'est appuyé, pour admettre cette interprétation, sur le fait que l'ozone est obtenu par voie électrolytique, dans les meilleures conditions, en électrolysant des solutions aqueuses d'acides oxygénés, plus spécialement de l'acide sulfurique. C'est ainsi que, dans divers ouvrages, l'on trouve l'équation suivante pour représenter cette formation



L'acide sulfurique est effectivement celui dont l'électrolyse conduit aux rendements énergétiques les plus élevés de production de l'ozone. *F. Fischer* et ses collaborateurs<sup>2)</sup> ont indiqué qu'ils avaient atteint le rendement de 7,5 gr. O<sub>3</sub> au kwh. Dans les essais auxquels il a été fait allusion plus haut<sup>3)</sup> nous avons pu porter ce rendement à 12,5 gr. O<sub>3</sub> au kwh, grâce à un artifice consistant à électrolyser l'acide sulfurique à des concentrations voisines de la concentration eutectique (320 gr/l), ce qui a permis d'opérer à de basses températures, voisines de -60°, sans risquer la congélation de l'électrolyte. Une des raisons de ce faible rendement énergétique, en regard de celui qui est réalisé en utilisant l'effluve<sup>4)</sup>, réside précisément dans l'échauffement résultant des fortes densités anodiques de courant qui sont nécessaires; or, comme on le sait, l'ozone est très rapidement détruit par la chaleur.

Mais l'interprétation qui vient d'être rappelée de la formation de l'ozone ne peut être retenue; car ce corps a pu être obtenu<sup>5)</sup> aussi par électrolyse de solutions d'alcalis caustiques, en opérant également à basse température sur des électrolytes à des concentrations voisines de leur concentration eutectique. Dans le cas de la potasse caustique, on a atteint ainsi des rendements de l'ordre de 1 gr. d'ozone au kwh. Les rendements sont, comme on pouvait s'y attendre, beaucoup plus faibles que lors de l'électrolyse des solutions acides, car il est bien connu que l'ozone est rapidement décomposé par les alcalis.

De ces constatations, il faut donc conclure que l'ozone doit prendre naissance à l'anode par la décharge d'anions communs à

<sup>1)</sup> *E. Briner, H. Haefeli et H. Paillard*, *Helv.* **20**, 1510 (1937); *E. Briner et A. Yalda*, *ibid.* **24**, 1328 (1941).

<sup>2)</sup> *F. Fischer et Massenez*, *Zeit. anorg. Ch.* **52**, 229, (1907); *F. Fischer et Bendixsohn*, *ibid.* **61**, 152 (1909).

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

<sup>4)</sup> Au moyen de l'effluve, on a pu atteindre des rendements dépassant 200 gr. O<sub>3</sub> au kwh; *E. Briner et B. Susz*, *Helv.* **13**, 678 (1930).

<sup>5)</sup> *E. Briner, H. Haefeli et H. Paillard*, loc. cit.

toutes les solutions aqueuses, soit la décharge des anions  $\text{OH}'$ . Mais le potentiel anodique doit alors être assez élevé pour assurer une production plus forte d'atomes d'oxygène à partir des  $\text{OH}'$  libérés, l'atome d'oxygène réagissant ultérieurement avec la molécule  $\text{O}_2$  pour donner l'ozone  $\text{O}_3$ . Ces conditions résultent des études précédentes faites sur l'électrode dite d'ozone<sup>1)</sup>.

Mais dans l'électrolyse des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique, un autre élément de discussion est intervenu du fait des propriétés propres au fluor, notamment de sa forte réactivité sur l'eau. Il existe en effet une ancienne expérience de *Moissan*<sup>2)</sup>, encore souvent citée dans les traités récents de chimie minérale, selon laquelle la réaction du fluor sur l'eau dégagerait, à côté de l'oxygène, de l'ozone à des concentrations plus élevées (de l'ordre de 14 %) que dans les autres modes de préparation de ce corps.

Faisant état de ce résultat, *Nernst* engagea son collaborateur *Gräfenberg*<sup>3)</sup> à soumettre à l'électrolyse des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique, en présumant que le fluor libéré par la décharge des ions  $\text{F}'$  fournirait, par sa réaction sur l'eau, de l'ozone à des concentrations particulièrement élevées.

L'expérience n'a pas confirmé cette présomption, car *Gräfenberg*, et également d'autres expérimentateurs<sup>4)</sup>, n'obtinrent ainsi que de l'ozone à de très faibles concentrations.

Cependant, la question de la réactivité du fluor sur l'eau ou sur les solutions aqueuses a changé d'aspect depuis la découverte par *Lebeau* et *Damiens*<sup>5)</sup> du fluorure d'oxygène  $\text{F}_2\text{O}$  (oxyde de fluor), corps préparé par réaction du fluor sur des solutions d'alcali caustique. Comme le gaz fluorure d'oxygène s'apparente à l'ozone par plusieurs de ses propriétés chimiques — il libère notamment l'iode dans les solutions d'iodure de potassium — l'expérience de *Moissan* pouvait recevoir une interprétation autre que celle que lui avait donné son auteur. De fait, *Cady*<sup>6)</sup> qui répéta avec beaucoup de soin l'expérience de *Moissan*, ne put déceler la présence de l'ozone dans le gaz dégagé par la réaction du fluor sur l'eau<sup>7)</sup>.

Comme il découle de cet aperçu bibliographique du sujet, le problème de la production de l'ozone par électrolyse des solutions

<sup>1)</sup> *E. Briner*, Helv. **25**, 98 (1942); *E. Briner et A. Yalda*, ibid. **25**, 1188 (1942).

<sup>2)</sup> *Moissan*, C. R., **129**, 570 (1899).

<sup>3)</sup> *Gräfenberg*, Zeitschr. anorg. Ch. **36**, 355 (1903).

<sup>4)</sup> Notamment *Prideau*, Trans. Far. Soc. **2**, 34 (1906).

<sup>5)</sup> *Lebeau et Damiens*, C. R. **185**, 652 (1927).

<sup>6)</sup> *Cady*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 246 (1935).

<sup>7)</sup> Nous avons pu cependant obtenir de l'ozone par réaction du fluor sur les solutions de potasse caustique, de concentration voisine de la concentration eutectique, en opérant à la température de  $-40^{\circ}$  environ (*R. Tolun*, thèse Genève 1946). Un mémoire sur cette question est destiné à paraître dans un prochain numéro des *Helvetica*.

aqueuses d'acide fluorhydrique est resté jusqu'à présent insuffisamment éclairci; il y avait donc lieu d'en reprendre l'étude.

En vue de diminuer la destruction thermique de l'ozone formé, nous avons opéré sur une solution concentrée d'acide fluorhydrique, ce qui a permis, ainsi que cela a été le cas pour l'acide sulfurique, d'abaisser beaucoup la température de l'électrolyse sans risquer la congélation de la solution.

De plus, tenant compte de l'analogie des réactivités chimiques du fluorure d'oxygène et de l'ozone, nous avons eu recours, pour déceler ce dernier corps, à l'observation d'une propriété physique qui lui est très particulière: l'intensité très forte du pouvoir absorbant de l'ozone pour les radiations de l'ultra-violet moyen<sup>1)</sup>; les autres gaz ( $O_2$ ,  $F_2$ ,  $F_2O$ ,  $FH$ ) accompagnant ou susceptibles d'accompagner l'ozone dans le mélange des gaz anodiques, absorbent, dans cette région du spectre, avec une intensité pour ainsi dire négligeable par rapport à celle qui caractérise l'ozone.

Comme on l'exposera dans la partie expérimentale, la présence de l'ozone s'est manifestée très nettement dans le gaz anodique par ses bandes d'absorption dans l'ultra-violet; il a été même possible de condenser une gouttelette d'ozone à l'état liquide. D'autre part, l'analyse chimique a permis d'évaluer la teneur en ozone du gaz anodique, lequel ne renferme pas de fluor ou de composé fluoré. Mais les rendements de production de l'ozone sont beaucoup plus faibles que ceux atteints dans l'électrolyse des solutions aqueuses de  $SO_4H_2$ .

La formation d'ozone étant bien établie, il importe d'en fixer le mécanisme. Sur ce point, la prise en considération du potentiel normal de l'électrode de fluor nous fournit une précision déterminante.

D'après la série des potentiels normaux, c'est l'ion  $F'$  qui, dans une solution aqueuse, exige pour sa décharge le potentiel positif de beaucoup le plus élevé: 2,85 volts pour la concentration unité de l'ion  $F'$ . La décharge de l'ion  $OH'$  exige un potentiel beaucoup plus faible: potentiel normal de décharge de l'ion  $OH'$ , 0,46 v.

Cela étant, il est clair que dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, les ions  $OH'$ , même à l'état de grande dilution, se déchargeront toujours avant les ions  $F'$ .

Les potentiels de décharge  $e_{F'}$  et  $e_{OH'}$  des ions  $F'$  et  $OH'$ , aux différentes concentrations<sup>2)</sup>  $c_{F'}$  et  $c_{OH'}$ <sup>2)</sup> de ces ions en solutions aqueuses, se calculeront, d'après leurs potentiels normaux et pour la température 17°, par les relations

$$e_{F'} = 2,85 - 0,058 \log c_{F'} \text{ et } e_{OH'} = 0,40 - 0,058 \log c_{OH'}$$

<sup>1)</sup> Nous nous sommes servis de cette même propriété dans l'étude de la production de l'ozone par réaction du fluor sur l'eau ou sur des solutions aqueuses (R. Tolun, l. c.).

<sup>2)</sup> En toute rigueur, il conviendrait de faire figurer les activités de ces ions à la place de leurs concentrations; mais pour les comparaisons à faire et les déductions à tirer, il suffit de s'en tenir aux concentrations.

En diminuant la concentration des ions  $\text{OH}'$ , leurs potentiels de décharge auront les valeurs suivantes :

$c_{\text{OH}'} = 10^{-7}$  (sol. neutre),  $e_{\text{OH}'} = 0,81$  v.;  $c_{\text{OH}'} = 10^{-14}$  (sol. normale acide),  $e_{\text{OH}'} = 1,21$  v.;  
 $c_{\text{OH}'} = 10^{-15}$  (sol. 10 normale acide),  $e_{\text{OH}'} = 1,27$  v.

Comme on le voit, ces valeurs sont toujours de beaucoup inférieures à celles du potentiel de décharge des ions  $\text{F}'$ . La décharge de ceux-ci, si elle devait se produire à un potentiel égal au plus fort potentiel de décharge des ions  $\text{OH}'$  envisagé plus haut, 1,27 v. nécessiterait une concentration colossale des ions  $\text{F}'$ . La relation

$$1,27 = 2,85 - 0,058 \log c_{\text{F}'}$$

indique, comme ordre de grandeur de cette concentration, la valeur  $c_{\text{F}'} = 10^{28}$ .

La décharge des ions  $\text{F}'$  en solutions aqueuses, en rapport avec la décharge des ions  $\text{OH}'$ , est comparable à la décharge des ions des métaux alcalins  $\text{Li}'$ ,  $\text{K}'$ ,  $\text{Na}'$  en solutions aqueuses, en rapport avec celle des ions  $\text{H}'$ .

En raison du potentiel négatif très élevé de décharge des ions  $\text{Li}'$ ,  $\text{K}'$ ,  $\text{Na}'$ , dont les valeurs sont respectivement  $-2,96$ ,  $-2,92$  et  $-2,71$  volts, ce seront toujours les ions  $\text{H}'$ , même s'ils sont à des concentrations extrêmement faibles, qui se déchargeront bien avant les ions des métaux alcalins.

On concluera donc de ces considérations que la production du fluor par décharge des ions  $\text{F}'$  ne pourra être réalisée qu'en soumettant à l'électrolyse des composés du fluor à l'état rigoureusement anhydre. C'est ainsi qu'il est procédé dans les laboratoires et dans l'industrie en électrolysant des corps tels que les hydrogénofluorures  $\text{F}_2\text{HK}$  ou  $\text{F}_4\text{H}_3\text{K}$  à l'état fondu.

### Partie expérimentale.

Nous avons employé un électrolyseur *b* à 2 compartiments en forme de H (fig. 1). Il est en verre ordinaire recouvert intérieurement d'une couche de paraffine en vue de le soustraire à l'action du fluor. La cathode *c* est en graphite, l'anode *a* est une lame de platine; l'électrolyseur est immergé dans un bain réfrigérant (neige carbonique-alcool).

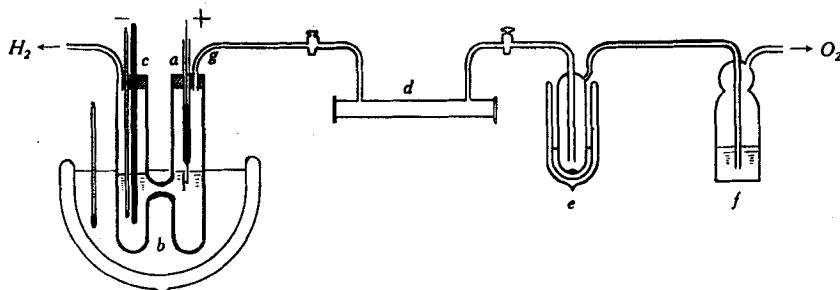


Fig. 1.

La jonction de l'électrolyseur avec le reste de l'appareil est assurée par un tube *g* en matière élastique résistant à l'ozone; *d* est le tube destiné aux observations spectrographiques dans l'ultra-violet (fenêtres du tube en fluorine, source lumineuse, lampe à hydrogène); *e* est un vase *Dewar* rempli d'oxygène liquide (température  $-183^{\circ}$ ) dans lequel est immergé le tube destiné à condenser l'ozone formé (point d'ébullition  $-112^{\circ}$ ); *f* est un flacon laveur contenant une solution d'iodure de potassium destinée à retenir, aux fins d'analyse, à la fois l'ozone et, s'ils s'en dégagent, les gaz  $F_2$ ,  $F_2O$  et  $FH$ .

L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide fluorhydrique pure à 40% (point de congélation  $-40^{\circ}$ ).

La résistance du bain électrolytique est élevée, ce qui a nécessité l'application d'une tension élevée (30 volts) aux bornes pour l'intensité du courant de 1 amp. à laquelle on a opéré. En raison de l'échauffement du bain, la température de régime de l'électrolyse n'a pu être abaissée au-dessous de  $-15^{\circ}$ .

La formation de l'ozone a été décelée par le spectre d'absorption U.V. du gaz dégagé à l'anode et par la condensation de  $O_3$  en une gouttelette bleu foncé dans le tube *Dewar*. L'analyse de la solution de IK a montré qu'elle ne renfermait pas d'ion  $F'$ , ce qui atteste l'absence de  $F_2$ ,  $F_2O$  et  $FH$  dans les gaz anodiques. L'analyse de l'iode libéré dans la solution de IK conduit à estimer à 0,2% la concentration en ozone des gaz dégagés. Les rendements atteints sont donc extrêmement faibles.

#### RÉSUMÉ.

L'électrolyse des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique très concentré a été effectuée à la température de  $-15^{\circ}$  dans un appareil approprié; elle donne lieu, à l'anode, à la production d'une petite quantité d'ozone qui a été décelée par le spectre d'absorption ultra-violet caractéristique de ce corps et analysée par la méthode de dosage ordinaire. Le gaz anodique ne renfermait pas d'autres corps que l'oxygène et l'ozone.

Les rendements sont bien inférieurs à ceux que l'on obtient en électrolytant dans des conditions semblables une solution d'acide sulfurique.

La production de l'ozone n'est pas due, ainsi que certains auteurs l'avaient envisagé, à la réaction sur l'eau du fluor résultant de la décharge des ions  $F'$ , mais à la décharge des ions  $OH'$ , comme cela a lieu d'une façon générale à l'anode dans l'électrolyse en solution aqueuse de différents électrolytes, acides, sels ou alcalis.

En se basant sur l'échelle des potentiels normaux, le calcul montre en effet qu'en raison du potentiel de décharge extrêmement élevé de l'ion  $F'$ , ce seront les ions  $OH'$  qui se déchargeront toujours, même s'ils sont à des concentrations extrêmement faibles, bien avant les ions  $F'$ .

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