

Methylglucosid der Strophanthotriose. Dasselbe entsteht bei der Methanolyse von Heptacetyl-k-strophanthosid (siehe 4. Abschnitt). Es krystallisiert aus Alkohol-Äther in äusserst feinen quadratischen Blättchen, die sich, von der Seite gesehen, wie Nadeln aneinander schachteln. Das Methylglucosid ist spielend löslich in Wasser, löslich in Alkoholen und unlöslich in Chloroform, Äther, Petroläther, Benzol, Essigester. *Fehling'sche* Lösung wird vom Methylglucosid nicht reduziert; es schmilzt unter Zersetzung bei 214°.

Elementaranalyse (Dr. H. Roth, Heidelberg):

4,129; 4,076 mg im Hochvakuum bei 80° getrocknete Subst. gaben 7,30; 7,20 mg CO₂ und 2,83; 2,75 mg H₂O

2,682; 4,020 mg Subst. gaben 2,48; 3,72 mg AgJ

C ₂₀ H ₃₆ O ₁₄	Ber. C 47,97	H 7,25	CH ₃ O 12,40%
(M.-G. = 500,29)	Gef. „ 48,22; 48,18	„ 7,67; 7,55	„ 12,22; 12,23%

Polarisation: 0,0707 g in 5 cm³ Wasser gelöst (*c* = 1,414) drehen bei 20° im 2 dm-Mikrorohr um 0,03° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = +1,06^\circ$$

Wissenschaftliche Laboratorien *Sandoz*, Basel.

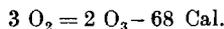
183. Sur la production de l'ozone par l'électrolyse.

Electrolyse à basse température

par E. Briner, R. Hæfeli et H. Paillard.

(30. X. 37.)

La production de l'ozone par électrolyse¹⁾ comporte des rendements énergétiques relativement faibles; les meilleurs rendements enregistrés sont de l'ordre de 7 à 9 grammes d'ozone au kilowattheure (kwh). En utilisant l'effluve électrique, les rendements sont notablement plus élevés: dans les appareils industriels, on obtient, par l'effluation de l'air, des rendements de 30 à 50 gr. d'ozone au kwh, suivant les concentrations de l'ozone; en opérant sur l'oxygène, les rendements sont encore plus élevés. Ces valeurs ne correspondent cependant qu'à une très médiocre utilisation de l'énergie, car une transformation intégrale, dans les effluveurs, de l'énergie électrique en énergie chimique absorbée par la réaction



donnerait 1200 gr. environ d'ozone au kwh.

L'infériorité énergétique du procédé électrolytique explique que, pour la production industrielle de l'ozone, on se serve généralement

¹⁾ Voir sur ce sujet les ouvrages relatifs à l'ozone, notamment *Fonrobert*, Das Ozon, Stuttgart (1916); *Rideal*, Ozone, Londres 1920; *Möhler*, Das Ozon, Brunswick 1921; *Förster*, Elektrochemie der wässrigen Lösung, Leipzig (1922).

de l'effluve. Néanmoins, la préparation de l'ozone par électrolyse s'opère dans des conditions qui, sur certains points, offrent des avantages. Ainsi, les électrolyseurs ne nécessitent pas, comme les effluveurs, des hautes tensions; on atteint facilement des concentrations en ozone beaucoup plus élevées que par l'effluation. Ce dernier procédé fournit en effet de l'ozone à l'état plutôt dilué: les rendements indiqués plus haut se rapportent à des concentrations volumétriques en ozone de moins de 1%¹⁾. Par électrolyse, on obtient des concentrations dépassant de beaucoup 10%²⁾.

La question s'est donc posée de chercher à élever le rendement énergétique de production de l'ozone par électrolyse. Dans cet ordre d'idées, nous nous sommes demandé en premier lieu si des améliorations marquées ne pourraient pas être réalisées en superposant au courant continu un courant alternatif. Divers auteurs³⁾ ont observé en effet qu'en opérant ainsi on peut encore augmenter la concentration⁴⁾. Il nous a donc paru intéressant d'examiner, d'une manière plus méthodique et dans un intervalle plus étendu que ne l'ont fait les auteurs cités, l'influence que pourrait exercer la fréquence du courant. Mais dans aucune des séries d'expériences faites en superposant au courant continu des courants alternatifs de fréquences 50, 1800 et 10⁶ cycles/seconde, il n'a été enregistré de rendement nettement supérieur⁵⁾. Ainsi, les effets favorables dus à la superposition, effets que l'on attribue, soit à la diminution de polarisation, soit à la formation entravée d'un oxyde de platine détruisant l'ozone⁶⁾, sont loin de compenser la forte augmentation d'énergie supplémentaire consommée sous forme de courant alternatif du fait de la superposition.

Nous avons alors, et c'est ce point qui fera plus spécialement l'objet de ce mémoire, étudié l'amélioration de rendement qui pourrait résulter d'une réfrigération très énergique de l'anolyte. Lors de la préparation de l'ozone, par une méthode ou par une autre, une proportion plus ou moins grande de l'ozone formé est détruite par voie thermique; l'abaissement de la température diminue cette perte. Dans le mode d'obtention de l'ozone par l'effluve, il a été constaté qu'en opérant l'effluation à de basses températures, —80° (emploi du mélange alcool-neige carbonique), ou —190° (emploi de l'air

¹⁾ En effluant de l'oxygène au lieu d'air, les rendements seraient à peu près doublés.

²⁾ *F. Fischer et K. Massenez*, *Z. anorg. Chem.* **52**, 202 et 229 (1907); *F. Fischer et Bendickson*, *Z. anorg. Chem.* **61**, 13 et 153 (1909).

³⁾ *H. v. Wartenberg et Archibald*, *Z. El. Ch.* **17**, 812 (1911); *Reillinger*, *Z. El. Ch.* **20**, 264 (1914); *Malquori*, *Atti accad. Lincei* **33**, 112 (1924).

⁴⁾ *H. v. Wartenberg et Archibald* (loc. cit.) auraient obtenu ainsi une concentration supérieure à 25% d'ozone en volume.

⁵⁾ Voir pour plus de détails sur cette question, *R. Haefeli*, thèse Genève 1937.

⁶⁾ Voir à ce sujet *Förster*, loc. cit., p. 347.

liquide), on pouvait augmenter notablement le rendement énergétique¹⁾.

Mais, dans la production de l'ozone par électrolyse, le refroidissement est limité par la congélation de l'électrolyte. Pour étendre ces limites, nous avons eu recours à un moyen consistant à électrolyser les solutions étudiées à des concentrations voisines de leur concentration eutectique, ce qui a permis de les refroidir jusqu'au voisinage de leur température eutectique. C'est ainsi que, dans le cas des solutions aqueuses d'acide sulfurique, en opérant à la concentration de 38%, il a été possible de procéder à l'électrolyse jusqu'à la température de -75° .

Comme on le verra plus loin, la mise en œuvre d'une réfrigération suffisamment énergique a permis, dans la production de l'ozone par électrolyse, d'élever notablement le rendement de courant. Mais, du fait de l'accroissement de la résistance du bain par le froid, les rendements énergétiques n'ont pas bénéficié d'une amélioration aussi marquée.

En dehors des solutions d'acide sulfurique, nous avons aussi soumis à l'électrolyse, toujours dans le voisinage du point eutectique, les électrolytes suivants, qui n'avaient pas encore été étudiés à ce point de vue: acide phosphorique, acides nitrique et perchlorique, potasse et soude caustiques, ammoniaque.

Pour deux de ces électrolytes, l'acide perchlorique et la potasse caustique, on a enregistré, en opérant à basse température, la production d'ozone à des rendements se rapprochant de ceux atteints pour l'acide sulfurique.

A côté de l'ozone, nous avons aussi pris en considération les corps peroxydiques qui se forment à l'anode, par exemple l'acide persulfurique, dans l'électrolyse de l'acide sulfurique. Si l'on veut déterminer, en effet, le rendement total en oxygène actif de l'énergie consommée, il conviendra de tenir compte aussi de l'oxygène actif contenu dans ces corps. Nous exposons ci-après brièvement²⁾ nos recherches et leurs résultats sur les sujets qui viennent d'être mentionnés.

ELECTROLYSE DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Après divers essais préliminaires, nous avons adopté le dispositif suivant, représenté par la figure 1.

Le compartiment anodique A est un cylindre de verre fermé à sa partie inférieure par un diaphragme, l'autre extrémité est obturée par un bouchon de liège B fortement paraffiné. Par ce bouchon pénètrent: un thermomètre *T*, l'anode *E* (fil de platine traversant un tube de verre), un tube de verre *F* pour le dégagement des gaz formés et un tube *G* plongeant dans l'anolyte et arrivant un peu au-dessous de l'anode. Par ce dernier tube, on envoie un courant d'air dont le barbotage dans l'anolyte produit un brassage général

¹⁾ *Briner et Durand*, C. r. **145**, 1272 (1907); *Briner et Susz*, *Helv.* **13**, 678 (1930).

²⁾ Pour plus de détails, voir la thèse de *R. Haefeli*, loc. cit.

favorable aux échanges de températures. Le tube de dégagement *F* est relié à un flacon laveur *L* contenant la solution d'iodure de potassium destinée à absorber l'ozone. Ce flacon est en relation avec une trompe à eau. Le récipient anodique est placé dans une éprouvette de plomb qui forme cathode. Le tout est immergé dans le mélange réfrigérant. Dans ces conditions, le refroidissement se transmet facilement et rapidement au bain anodique.

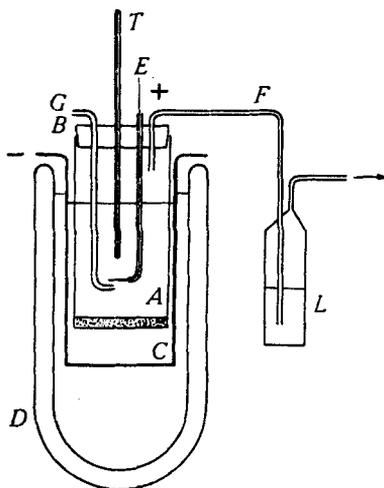


Fig. 1.

Les conditions électriques sont données par un ampèremètre placé dans le circuit et par un voltmètre placé en dérivation sur l'électrolyseur. L'énergie consommée a été contrôlée directement à l'aide d'un wattmètre.

Avec la disposition adoptée, il n'est pas possible de déterminer directement la concentration en ozone des gaz dégagés à l'anode, mais le dosage de l'iode libéré dans le flacon laveur placé sur le passage de gaz anodique fournit la quantité d'ozone produite par l'électrolyse et permet par conséquent le calcul des rendements.

On peut cependant déduire une valeur approximative de la concentration de l'ozone en se basant sur le rendement de production de ce corps et de l'acide persulfurique. En admettant que l'oxygène actif de l'ozone¹⁾ et de l'acide persulfurique est formé à raison de 1 atome-gramme d'oxygène actif par 2 faradays, le reste du courant sera porté sur la formation de l'oxygène à raison de 4 faradays pour 1 molécule d'oxygène gazeux. C'est ainsi qu'ont été évaluées quelques valeurs données à titre comparatif pour la concentration de l'ozone.

Calcul des rendements et de la concentration en ozone.

Rendement du courant.

Ozone. — La quantité d'ozone produit est fournie par le dosage de l'iode libéré dans le laveur à iodure de potassium. L'ozone restant dissous dans l'anolyte doit être

¹⁾ On reviendra plus loin sur ce point.

naturellement entraîné dans le laveur par un rinçage opéré en faisant circuler pendant quelque temps, après l'électrolyse, le courant d'air dans le barboteur.

Le calcul d'un rendement du courant basé sur l'application de la loi de *Faraday*, implique la connaissance du mécanisme de production de l'ozone à l'anode, mécanisme sur lequel des précisions expérimentales manquent. En vue d'étudier, par des comparaisons de rendement de courant, l'influence exercée par l'abaissement de température, nous avons admis arbitrairement que l'ozone se forme par la réaction d'un atome d'oxygène libéré à l'anode sur une molécule d'oxygène. La réaction $O_2 + O = O_3$ est d'ailleurs assez fortement exothermique (+25 Cal.)¹⁾. D'autre part, la libération d'un atome d'oxygène à l'anode correspond au passage de 2 faradays. C'est sur cette base que nous avons admis finalement comme rendement théorique du courant $\frac{1}{2}$ molécule-gramme d'ozone par faraday.

Les quantités d'ozone enregistrées, rapportées au nombre de faradays ayant circulé, seront comparées au rendement théorique et exprimées en % de ce rendement théorique. Malgré qu'une base absolue leur fasse défaut, ces quantités, que nous désignerons sous le nom de rendement observé (désigné par abréviation, RC/O₃) pourront servir utilement à des comparaisons.

Rendement en quantité en acide persulfurique. — Pour ce qui concerne la production de l'acide persulfurique, on admet généralement que la décharge de 2 faradays donne théoriquement 1 molécule-gramme d'acide persulfurique, autrement dit la production théorique d'un atome-gramme d'oxygène actif sous forme d'acide persulfurique correspond à 2 faradays. Les rendements observés seront alors rapportés à ce rendement théorique et exprimés en % de ce rendement. Ils seront désignés, dans les tableaux, par l'abréviation RC/H₂S₂O₈.

Rendement du courant en oxygène actif total. — En raison de la base de calcul adoptée pour la détermination des rendements du courant en ozone et en acide persulfurique, le rendement du courant total en oxygène actif s'obtiendra en faisant la somme des rendements correspondant à l'ozone et à l'acide persulfurique. Ces rendements totaux seront désignés par l'abréviation RC/O.

Rendement énergétique en ozone. — Ce rendement, que nous exprimerons en grammes d'ozone par kwh, se calcule directement en rapportant les quantités d'ozone, telles qu'elles sont données par l'analyse, à l'énergie consommée, déduite des indications des instruments électriques (voltmètre, ampèremètre ou voltamètre).

Pour ce qui concerne le rendement énergétique en oxygène actif total, le calcul se fera en rapportant la somme de l'oxygène actif de l'ozone et de l'acide persulfurique à l'énergie consommée exprimée en kwh. Les rendements énergétiques en ozone et en oxygène actif total seront respectivement désignés par les abréviations RE/O₃ et RE/O.

Concentration de l'ozone dans l'oxygène dégagé. — Cette concentration désignée par C/O₃, est exprimée en % en volume.

Les mesures ont été faites à trois zones de températures, en réfrigérant l'électrolyte par l'eau courante, par le mélange glace-sel et par le mélange glace carbonique-alcool. Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

Les abréviations en tête des colonnes ont la signification suivante: N^o, numéro d'ordre de l'essai; I, intensité en ampères; E, tension en volts; ta, température de l'anode; RC/O₃, rendement du courant d'ozone, RC/H₂S₂O₈, rendement du courant en acide persulfurique; RC/O, rendement du courant en oxygène actif total, RE/O₃, rende-

¹⁾ Ce chiffre résulte de l'application de la loi de *Hess* en utilisant la chaleur de formation de la molécule d'oxygène à partir des atomes, 117 Cal., et de la chaleur de formation de l'ozone à partir des molécules d'oxygène, - 34 Cal.

ment énergétique en ozone, RE/O, rendement énergétique en oxygène actif total, C/O₃, concentration en ozone.

Les essais de ce premier groupe ont été faits avec une anode de longueur 5,5 mm. et de diamètre 0,5 mm. La densité de la solution d'acide sulfurique était de 1,29, correspondant à une concentration de 38% d'acide sulfurique, qui est la concentration eutectique.

Tableau I.
Réfrigération par l'eau courante.

N°	I	E	ta	RC/O ₃	RC/H ₂ S ₂ O ₈	RC/O	RE/O ₃	RE/O	C/O ₃
1	0,2	4,7	12	0,3	64	64,3	0,63	40	~2%
2	0,4	5,5	14	0,4	54,5	54,9	0,65	29	
3	0,6	6,6	10—12	0,4	51,8	52,8	0,60	24	
4	1	7,9	10—14	0,5	47,4	47,9	0,56	18,5	
5	1,5	9	12—17	0,55	42,8	43,3	0,55	14,5	
6	2	10,5	15—20	0,6	38,5	39,1	0,5	11	

Tableau II.
Réfrigération par le mélange glace-sel.

N°	I	E	ta	RC/O ₃	RC/H ₂ S ₂ O ₈	RC/O	RE/O ₃	RE/O	C/O ₃
7	0,2	5,2	-4	0,25	33	33,25	0,48	19	~15%
8	0,4	6,5	-5	0,4	54,5	54,9	0,55	25	
9	0,6	7	-5	0,45	55,1	55,5	0,57	24	
10	1,5	10	3	0,6	44,2	44,8	0,54	13	

Tableau III.
Réfrigération par le mélange glace carbonique-alcool.

N°	I	E	ta	RC/O ₃	RC/H ₂ S ₂ O ₈	RC/O	RE/O ₃	RE/O	C/O ₃
11	0,05	11	-75	0,6	6,9	7,5	0,50	16,5	~15%
12	0,1	10	-67	8,5	13,8	21,3	7,6	6,5	
13	0,2	18	-64	6,6	9,5	16,1	3,2	2,7	
14	0,4	25,5	-60	3,1	29,5	32,6	1,1	3,8	
15	0,6	25	-46	1,75	48,4	49,6	0,64	6	
16	1	24	-37	1,55	30,1	31,6	0,58	4	
17	2,0	20	-26	1	33,4	34,4	0,45	5,1	

En comparant les résultats de ces différents tableaux, on constate l'influence favorable exercée par la réfrigération.

Dans les zones de température de 10° et de -5°, le rendement du courant en ozone augmente avec l'intensité, c'est-à-dire avec la

densité du courant; mais, à -80° , il n'en est pas ainsi. On remarque en effet un optimum atteint pour les intensités 0,1 à 0,2 ampère.

Comparant l'essai 6, qui comporte le meilleur RC/O₃ de la série à la température 15—20°, à l'essai 12, meilleur RC/O₃ à basse température, on constate que la réfrigération a amélioré le rendement du courant dans le rapport de 1 à 14.

En ce qui concerne le rendement énergétique de production de l'ozone, il augmente aussi avec l'abaissement de température, mais cependant d'une manière moins marquée que le rendement du courant, ceci en raison de l'accroissement de résistance de l'électrolyte lors du refroidissement. Comparant les essais N° 2 et 12, correspondant aux meilleurs rendements énergétiques de leur série, on note que le rendement énergétique augmente dans le rapport de 1 à 10, lorsqu'on passe de 14° à -67° .

En ce qui concerne l'acide persulfurique, on relève qu'une forte réfrigération n'est pas favorable, pas plus au rendement en quantité qu'au rendement énergétique.

Voulant nous rendre compte de l'influence exercée par un accroissement de densité du courant, sans modifier l'intensité, nous avons procédé à une série d'essais en utilisant une anode de fil de platine, de surface plus faible, longueur 3 mm., diamètre restant identique. Les résultats de cette série sont donnés dans les tableaux suivants:

Tableau IV.
Réfrigération par l'eau courante.

N°	I	E	ta	RC/O ₃	RC/H ₂ S ₂ O ₈	RC/O	RE/O ₃	RF/O	C/O
1	0,1	4,2	12	0,28	46,9	47,18	0,61	33	
2	0,2	4,5	12	0,31	56,2	56,51	0,62	37	
3	0,4	5,8	12	0,46	52,1	52,56	0,68	27	
4	0,6	6,5	12	0,44	50,6	51,04	0,61	23,5	~2
5	1,5	10,5	15	0,65	39,7	40,35	0,57	11,5	
6	2	12,5	15	0,59	38,2	38,79	0,42	28	

Tableau V.
Réfrigération par le mélange glace-sel.

N°	I	E	ta	RC/O ₃	RC/H ₂ S ₂ O ₈	RC/O	RE/O ₃	RE/O	C/O
7	0,2	5,4	-2	0,24	58,8	59,04	0,44	32	
8	0,6	8	-1	0,63	55,2	55,83	0,71	21	
9	1	10	0	0,83	52,6	53,43	0,74	16	~3,5
10	2	14,9	10	0,73	41,3	42,03	0,42	8	

Tableau VI.

Réfrigération par le mélange glace carbonique-alcool.

N ^o	I	E	ta	RC/O ₃	RC/H ₂ S ₂ O ₃	RC/O	RE/O ₃	RE/O	C/O
11	0,1	8	-60	0,68	22	22,5	0,78	8,3	~11,5
12	0,2	21	-55	4,86	15,6	20,4	2,4	3,3	
13	0,4	19	-55	1,12	28,3	29,4	0,53	4,5	
14	0,6	22	-50	1,58	18,8	20,4	0,60	2,7	
15	1	22	-30	1,32	38,3	39,6	0,55	5,2	

En examinant ces résultats, on relève que les rendements du courant passent par un optimum dans chaque série. Le rendement le meilleur a été enregistré, comme on pouvait s'y attendre, dans la série faite à température la plus basse, mais il est néanmoins inférieur au rendement le plus élevé atteint dans les essais effectués avec l'électrode précédente (densité de courant plus faible).

Remarque au sujet du rôle de l'acide persulfurique. — Avant de passer à d'autres électrolyses, nous avons voulu examiner si la présence de l'acide persulfurique favorisait la formation de l'ozone. Dans l'affirmative, il y aurait eu lieu d'envisager le rôle de cet acide comme produit intermédiaire. A cet effet, nous avons commencé par augmenter fortement, dans l'anolyte, la concentration de l'acide persulfurique, puis nous avons procédé à l'électrolyse proprement dite, mais les rendements enregistrés n'ont pas été sensiblement différents.

INFLUENCE DE LA RÉFRIGÉRATION DANS L'ÉLECTROLYSE D'AUTRES ÉLECTROLYTES.

Ayant constaté l'influence favorable exercée par l'abaissement de température sur les rendements de production de l'ozone dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, nous avons étudié d'autres électrolytes (acides et alcalins) en opérant sur des solutions de composition voisine de celle du point eutectique, ce qui a permis de refroidir très fortement l'électrolyte. Nous exposons ci-après les résultats obtenus, sauf autre indication, dans les mêmes conditions expérimentales que l'acide sulfurique. Les abréviations dans les tableaux ont les mêmes significations que plus haut.

Electrolyse de l'acide phosphorique.

Cette électrolyse a déjà été étudiée à température ordinaire par *Fischer* et *Massenez*¹⁾. Ces auteurs ont trouvé des rendements de production de l'ozone beaucoup plus faibles qu'en électrolysant de l'acide sulfurique. Nos essais ont porté sur une solution aqueuse d'acide phosphorique de densité de 1,45 contenant 62,5% H₃PO₄, point de congélation -85°. Nous avons employé l'anode de 3 mm. de longueur.

¹⁾ loc. cit.

Tableau VII.

Réfrigération avec de l'eau courante.

N ^o	I	E	ta	RC/O ₃	RE/O ₃
1	0,2	8	12	0,08	0,09
2	0,5	11	15	0,1	0,087
3	1	17	25	0,1	0,053
4	1,5	19	35	0,07	0,033

Tableau VIII.

Réfrigération par le mélange glace-sel.

N ^o	I	E	ta	RC/O ₃	RE/O ₃
5	0,5	15	2	0,11	0,096
6	1	19	0 à 18	0,16	0,064
7	1,5	23	0 à 30	0,15	0,055

Tableau IX.

Réfrigération par le mélange glace sèche-alcool.

N ^o	I	E	ta	RC/O ₃	RE/O ₃
8	0,05	40	- 50	0,33	0,06
9	0,2	40	- 43	0,26	0,06
10	0,5	40	- 25	0,18	0,036
11	1	38	- 10	0,19	0,055

En raison de la forte résistance de l'électrolyte, il n'a pas été possible d'opérer à des températures inférieures à -55° . Comparés aux valeurs trouvées pour l'acide sulfurique, les rendements du courant et les rendements énergétiques sont faibles. Cependant l'abaissement de température a donné lieu à une amélioration du rendement du courant par rapport aux séries précédentes, mais en revanche, du fait de la forte résistance de l'électrolyte, les rendements énergétiques restent très inférieurs.

Electrolyse de l'acide nitrique.

Dans cette électrolyse, il n'a pas été possible d'obtenir des résultats nets par suite de l'entraînement, par le courant gazeux, de gaz nitreux; ceux-ci parvenant dans le flacon-laveur (absorbeur) donnent lieu à une libération d'iode, qui viendrait s'ajouter à celle due à l'ozone, pour autant que ce corps s'est formé. Malgré toutes les précautions prises, il n'a pas été possible d'arrêter complètement ces vapeurs nitreuses. Néanmoins, en comparant les résultats d'une expérience à blanc (passage du courant d'air dans l'anolyte sans

électrolyse), avec ceux obtenus lors d'une électrolyse effectuée pendant la même durée, nous n'avons pas pu déceler de différences dans la quantité d'iode libéré, d'où nous concluons que l'ozone ne s'est pas formé en quantités appréciables.

Électrolyse de l'acide perchlorique.

Selon les indications bibliographiques de *Fischer et Massenez*¹⁾, *Förster* aurait obtenu de l'ozone en électrolysant cet acide.

Nous avons étudié une solution aqueuse d'acide perchlorique de densité 1,294, contenant 11,30 Mol % HClO₄; le point de congélation de cette solution est de -57,5°. Le plomb étant attaqué par cet acide, nous avons utilisé comme cathode une feuille de platine. Dans ces divers essais, nous avons utilisé l'anode de 3 mm. de longueur.

Après une électrolyse de longue durée, nous n'avons pas pu trouver, dans le catholyte, les ions Cl' et ClO₃', en nous servant des réactifs appropriés (AgNO₃ et KI acidulé); cette constatation montre que l'ion ClO₄' n'a pas été réduit d'une manière appréciable. Une autre électrolyse de 3 heures a permis de voir que le mélange gazeux sortant du compartiment anodique ne contenait pas de chlore. En revanche, on a trouvé de l'oxygène actif décelé par sa réaction sur le sulfate ferreux. Nous reviendrons sur ce point plus bas.

Tableau X.

Réfrigération avec de l'eau courante.

N°	I	E	ta	RC/O ₃	RC/O	RE/O ₃	RE/O	C/O
1	0,25	5,5	16	0,79	1,12	1,2	0,63	
2	0,5	6	18	0,77	1,52	1,15	0,77	
3	1	8,9	24	0,8	1,38	0,81	0,47	
4	1,2	9,5	25	0,7	2,3	0,79	0,72	

Tableau XI.

Réfrigération avec le mélange glace carbonique-alcool.

N°	I	E	ta	RC/O ₃	RC/O	RE/O ₃	RE/O	C/O
5	0,05	8	-55	6,5	14,1	7,8	4,8	~16%
6	0,25	20	-55	3,6	5,1	1,67	0,75	
7	0,5	22	-46	1,8	3,1	0,78	0,42	
8	1	32	-25	0,82	2,1	0,23	0,19	

Comme pour l'acide sulfurique, on a enregistré des accroissements de rendement par la réfrigération, surtout aux faibles densités de courant. On notera en outre que le rendement obtenu avec la

¹⁾ loc. cit.

densité de courant la plus faible se rapproche du meilleur rendement observé lors de l'électrolyse de l'acide sulfurique, dans les mêmes conditions.

Il faut remarquer que l'apport en oxygène actif contenu dans le liquide est loin d'être négligeable. C'est ainsi que, dans l'essai 5, qui a fourni le meilleur rendement en ozone, la quantité d'oxygène actif constatée dans l'anolyte est du même ordre de grandeur que celle correspondant à l'ozone produit.

Remarque sur l'oxygène actif constaté à l'anode. — Pour examiner de plus près cette question, nous avons procédé à quelques essais. Après une électrolyse d'une heure suivie d'un rinçage de l'anolyte par un courant d'air (pour éloigner les dernières traces d'ozone), nous avons constaté que l'anolyte oxyde aussi bien la solution de sulfate ferreux que la solution d'iodure de sodium. Selon les indications fournies par *Gomberg*¹⁾, cette dernière réaction serait caractéristique de la présence d'un acide perperchlorique²⁾, auquel il attribue la formule suivante HO-OCLO_3 , qui comporte un oxygène que ne possède pas l'acide perchlorique HO-ClO_3 . On notera que l'acide perchlorique ne comporte pas de pont peroxydique.

On pouvait se demander si cet acide, de caractère peroxydique, était de formation primaire ou si, au contraire, il prenait naissance par réaction de l'ozone sur l'acide perchlorique à froid. En vue d'élucider ce point, nous avons fait passer pendant 45 minutes un courant d'oxygène renfermant 5—6% d'ozone dans une solution d'acide perchlorique refroidie à -50° . Après avoir fait circuler un courant d'air destiné à éliminer l'ozone qui aurait pu rester dissous, nous avons constaté que la solution ne renfermait pas d'oxygène actif. L'acide peroxydique dont cet oxygène actif est issu est donc d'origine primaire; il se produit à l'anode en même temps que l'ozone.

Electrolyse de la potasse caustique.

Cette électrolyse a déjà été étudiée par *Fischer* et *Massenez*³⁾ qui ont obtenu des mélanges gazeux contenant 0,85—1,35% d'ozone en poids; ils ont opéré à des densités de courant de 31 amp/cm² et de 62 amp/cm². Il convient de rappeler ici que les alcalis caustiques exercent une action destructrice sur l'ozone.

Pour nos essais, nous avons employé une solution aqueuse de potasse caustique à 30,8% de KOH qui se congèle à $-65,2^\circ$. Cette solution a une densité de 1,298.

Nous avons utilisé le même dispositif de cellule que pour l'acide perchlorique.

¹⁾ Am. Soc. **35**, 410 (1923).

²⁾ Selon des recherches récentes (*Grube* et *Meyer*, Z. El. Ch. **43**, 859 (1937)) dont nous avons eu connaissance peu avant la correction des épreuves, il se formerait à l'anode du bioxyde de chlore ClO_2 ; ce pourrait donner lieu aux réactions peroxydiques observées.

³⁾ loc. cit.

Tableau XII.
Réfrigération par l'eau courante.

N°	I	E	ta	RC/O ₃	RE/O ₃
1	1	10	22°	0,035	0,03
2	1,5	12	25°	0,007	0,005
3	0,5	7	15°	0,007	0,009

Les rendements obtenus, qui sont très faibles, démontrent cependant que l'ozone n'est pas complètement détruit par la potasse caustique. On n'a pas trouvé d'oxygène actif dans l'anolyte. Pour l'analyse, ce dernier est versé dans une solution fortement acide de sulfate ferreux. L'excès de sulfate ferreux est titré par une solution de permanganate de potassium comme pour le dosage de l'acide persulfurique. On aurait pu ainsi déceler la présence d'un corps peroxydé.

Tableau XIII.
Réfrigération par le mélange glace-sel.

N°	I	E	ta	RC/O ₃	RE/O ₃
4	0,5	8	0°	0,28	0,28
5	1	12	5°	0,1	0,076
6	0,2	5,3	4°	0,1	0,17

En comparant ces chiffres à ceux de la série précédente, on voit que les rendements sont améliorés mais restent encore très faibles. Nous n'avons pas constaté dans l'anolyte de l'oxygène actif.

Tableau XIV.

N°	I	E	ta	RC/O ₃	RC/O	RE/O ₃	RE/O	C/O
7	0,05	8,5	-55	1,14	7,4	1,2	2,5	4,6
8	0,05	8,5	-55	2,25	6	2,4	2,1	
9	0,2	23	-52	1,85	5,2	0,7	0,68	
10	0,5	30	-42	0,92	1,02	0,27	0,10	
11	1	27	-28	0,145	0,44	0,14	0,058	

La réfrigération à basse température a contribué à augmenter les rendements d'une manière marquée. On notera spécialement les rendements maxima qui ont été enregistrés dans l'essai 7. Dans cette série, nous avons reconnu, en-dessous de -40°, la formation marquée de corps peroxydiques. Cette formation est accompagnée de la coloration en jaune de l'anolyte. Selon *Baeyer et Villiger*¹⁾, qui ont

¹⁾ B. 35, 3038 (1902).

obtenu, en traitant la potasse caustique solide par l'ozone, un corps de coloration semblable, il s'agirait de peroxyde de potassium. Il a été observé en outre que, si l'on laisse l'anolyte se réchauffer, la coloration jaune disparaît, le pouvoir oxydant diminue sans disparaître complètement (essai 8).

A ce sujet, nous nous sommes demandé si la formation d'ozone qui a été enregistrée pouvait résulter de la décomposition du corps peroxydique, auquel cas elle serait de caractère secondaire. En vue d'élucider ce point, nous avons procédé à une électrolyse de deux heures avec une intensité de 0,05 ampères et à la température de -55° . Dans ces conditions, la coloration jaune de l'anolyte est très marquée. Après avoir arrêté l'électrolyse, nous avons fait passer un courant d'air au travers de l'anolyte; cet air circulait ensuite dans un flacon laveur contenant une solution d'iodure de potassium. La température de l'anolyte est montée peu à peu, la coloration jaune de l'anolyte a disparu et il n'a pas été constaté de libération d'iode dans le flacon laveur. De cet essai, nous pouvons conclure que l'ozone est de formation primaire. Quant à la formation du corps peroxydique, la constatation suivante, faite dans un essai spécial, semble indiquer qu'elle a lieu par réaction entre l'ozone et la potasse caustique à basse température; en effet, au début de l'électrolyse, lors de la production du corps de coloration jaune, on n'enregistre pas de libération d'iode dans le flacon laveur; ce n'est qu'après une certaine durée d'électrolyse que l'ozone se produit.

Electrolyse de la soude caustique.

Nous avons opéré sur une solution de concentration 23,5% en soude caustique, qui est voisine de la concentration eutectique. La température eutectique (-28°) n'étant pas très basse, il était à prévoir que la formation d'ozone ne serait pas très marquée. Effectivement, nous n'avons enregistré qu'une faible production d'ozone sans constater dans l'anolyte de corps peroxydique.

Electrolyse d'une solution ammoniacale.

Il nous a été possible, avec ce système, d'opérer à des températures très basses en électrolysant la solution renfermant 38,5% de NH_3 qui se congèle à -100° . Mais la résistance de cette solution est si élevée que l'intensité du courant électrique circulant sous des tensions de 40 volts est de l'ordre de quelques milliampères. Dans ces conditions, nous n'avons pu faire des observations utiles.

RÉSUMÉ.

En vue d'augmenter le rendement de production de l'ozone par électrolyse, celle-ci a été opérée en réfrigérant énergiquement l'anolyte.

A cet effet, on a électrolysé les solutions à leur concentration eutectique, ce qui a permis d'abaisser la température jusque dans le voisinage de leur point eutectique; par exemple, pour les solutions d'acide sulfurique à 38%, à -75° .

Dans les électrolyses qui ont pu être étudiées ainsi (acide sulfurique, acide phosphorique, acide perchlorique, potasse caustique), la forte réfrigération a conduit à des améliorations marquées du rendement du courant; les accroissements du rendement énergétique ont été plus faibles à cause de l'augmentation due au refroidissement de la résistance de l'électrolyte.

Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas de l'acide sulfurique et de l'acide perchlorique, mais les rendements énergétiques les plus élevés qui ont été atteints sont inférieurs au rendement de production de l'ozone par l'effluve.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Octobre 1937.

184. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. X. Analyse de l'ozone très dilué. V. Influence du dissolvant sur la sensibilité de la réaction

par E. Briner et E. Perrottet.

(30. X. 37.)

Comme suite à nos études sur le sujet qui figure en titre de cet article, nous avons cherché à obtenir un accroissement marqué de la vitesse d'autoxydation de l'aldéhyde en présence d'ozone, d'où pourrait résulter une sensibilité encore plus grande de notre méthode d'analyse de l'ozone très dilué. A cet effet, nous avons procédé à quelques séries d'essais méthodiques en faisant varier le dissolvant contenant le réactif aldéhydique; la nature du dissolvant exerce en effet une action très notable sur l'autoxydation des aldéhydes¹⁾.

Après avoir utilisé, pour les mesures dont les résultats ont déjà été communiqués²⁾, successivement le tétrachlorure de carbone, l'hexane normal et un pétrole spécialement purifié, nous avons été conduits à étudier, comme dissolvants, différents isomères d'un même hydrocarbure saturé. Le groupe des octanes a attiré notre attention en raison du comportement particulier, vis-à-vis de l'oxydation, d'un des iso-octanes, le triméthyl-pentane-2,4. Par suite des

¹⁾ E. Briner et A. Lardon, *Helv.* **19**, 850 (1836); E. Briner et E. Perrottet, *Helv.* **20**, 293 (1937). ²⁾ Voir notes précédentes.