

93. Recherches sur l'électrolyse avec courant alternatif superposé au courant continu (courant ondulé); réduction de la nitro-urée en semicarbazide

par E. Briner et H. Hoefler.

(31 III 43)

La superposition d'un courant alternatif à un courant continu produisant un courant dit ondulé¹⁾ donne lieu, dans l'électrolyse, à divers phénomènes signalés par plusieurs auteurs²⁾.

C'est ainsi que, dans l'électrolyse du sulfate de nickel³⁾ en solution neutre ou acide, on a reconnu une diminution du potentiel cathodique, c'est-à-dire un effet de dépolarisation, en superposant au continu un courant alternatif suffisamment intense. Une dépolarisation anodique a aussi été observée par plusieurs auteurs lors de l'emploi de courant ondulé dans la production de divers corps, notamment le perborate⁴⁾ et l'ozone par électrolyse. En opérant dans ces conditions pour l'ozone⁵⁾, on a obtenu des concentrations plus fortes qu'avec du courant continu seul. Cependant, par des essais effectués dans ce laboratoire⁶⁾ en opérant avec la combinaison courant continu et courant alternatif, de fréquences variées (50 hertz, 1800 hertz, 10⁶ hertz), il a été établi que si, dans certains cas, un accroissement de concentration en ozone était réalisé, au total, le rendement énergétique de production de l'ozone est notablement abaissé par rapport à celui que l'on obtient avec le continu seul.

D'autre part, il a été reconnu⁷⁾ qu'une surtension aussi élevée que possible était favorable à la production de l'ozone, ce qui ne cadre pas avec l'effet dépolarisant attribué au courant alternatif superposé au continu⁸⁾.

Il résulte donc des diverses observations faites qu'un courant ondulé peut apporter des modifications à l'état d'une électrode et par conséquent exercer une influence sur l'électrolyse. Cela étant, il nous a paru intéressant d'avoir recours à ce mode opératoire pour l'étude d'une réduction électrolytique. On sait en effet que les réductions cathodiques dépendent à un degré plus ou moins marqué

¹⁾ Traduction du terme « Wellenstrom » proposé par *Heinke* (Ann. Physik [4], **1**, 460 (1900)).

²⁾ On trouvera une bibliographie sur l'électrolyse avec courant alternatif et avec courant ondulé à la fin du mémoire de *Halla* (Z. El. Ch. **35**, 838 (1925)), sur lequel nous reviendrons plus loin.

³⁾ *Isgarischew* et *Berkmann* (Z. El. Ch. **31**, 380 (1925)).

⁴⁾ *Bürgin*, Diss. Berlin (1911); *Grube* et *Dulk*, Z. El. Ch. **24**, 237 (1918).

⁵⁾ *Archibald* et *Wartenberg* (Z. El. Ch. **17**, 812 (1911)); *Reitlinger* (ibidem, **20**, 264 (1914)); *Malquori* (Atti Accad. Lincei [5], **33**, 112 (1924)).

⁶⁾ Ces essais ont été effectués en collaboration avec *R. Haefeli*, *H. Paillard* et *B. Siegrist*; leur description et quelques-uns des résultats obtenus ont été exposés dans la thèse de *R.-J. Haefeli*, Genève, 1937.

⁷⁾ *E. Briner* et *A. Yalda*, Helv. **24**, 1328 (1941).

⁸⁾ De nouveaux essais sont en cours pour élucider ce point dans le cas de l'ozone.

de la nature et de l'état de l'électrode, conditions qui sont en rapport avec la surtension¹⁾).

La réduction électrolytique choisie a été celle de la nitro-urée en semicarbazide²⁾, qui est spécialement influencée par la surtension; on recommande en effet l'emploi de cathodes de mercure, métal présentant une surtension cathodique particulièrement élevée.

Plusieurs séries de mesures, dont les résultats sont exposés plus loin, ont été faites avec le courant continu et avec le courant ondulé, cela à des intensités variées du courant alternatif et en mesurant, durant l'électrolyse, les tensions totales, les forces contre-électromotrices et les potentiels cathodiques.

Comme cathode, nous avons utilisé des lames de platine polies ou recouvertes de noir³⁾ de platine, de dimensions égales. Les comparaisons rendues ainsi plus commodes et plus précises⁴⁾ entre les résultats obtenus feront apparaître l'influence de la surtension qui, comme on le sait, est plus élevée pour le platine poli que pour le platine recouvert de noir de platine.

Ces déterminations ont effectivement mis en évidence, à l'égard de la superposition d'un courant alternatif, une différence très marquée entre les cathodes polies et les cathodes recouvertes de noir de platine. Dans le premier cas, le courant ondulé d'intensité alternative suffisante a produit, par rapport au courant continu, une diminution marquée des facteurs de tension (tension totale, force électromotrice et potentiel cathodique) accompagnée d'une chute très forte du rendement du courant; dans certains cas, ce rendement est presque tombé à 0. Pour que cet effet se produise, l'intensité du courant alternatif superposé doit être telle que sa valeur maximum dépasse l'intensité du continu. Alors, la cathode prend une polarité positive durant un certain temps, qui ne représente d'ailleurs qu'une fraction relativement faible de la période. Le courant alternatif à la fréquence de 50 hertz ne produisant par lui-même, comme on l'a constaté, aucune réduction, il est remarquable qu'une désactivation aussi persistante de la cathode puisse intervenir. Avec les cathodes recouvertes

¹⁾ Sur le sujet de la tension, on trouvera des exposés détaillés dans les ouvrages d'électrochimie, où l'on donne les résultats obtenus dans ce domaine, dans les travaux devenus classiques de *Caspari* et de *Tafel*. Voir aussi, sur ce sujet, en ce qui concerne les réductions électrolytiques organiques, l'ouvrage récent de *F. Fichter*, *Organische Elektrochemie*, 1942, pages 5 et 6.

²⁾ Cette réduction a fait l'objet de nombreux travaux (voir par exemple *F. Fichter*, loc. cit., page 221; elle figure même à titre d'exemple dans des manuels tels que *C. Marie*, *Manipulations d'électrochimie*, Paris 1906 (emploi de cathodes en fer) et *Organic Syntheses* 5, 93 (emploi de cathodes de mercure).

³⁾ Ainsi recouvert de platine et aussi appelé platine platiné.

⁴⁾ On n'a pas pu employer le mercure, car comme il a été reconnu, les cathodes de mercure sont très altérées par le courant alternatif, ce qui fausse complètement les dosages de la semicarbazide.

de noir de platine et en courant continu, les valeurs des facteurs de tension sont plus faibles, comme on pouvait s'y attendre, mais la superposition du courant alternatif n'a pas produit d'effet marqué, ce qui atteste le rôle capital joué dans le phénomène par la nature de la surface. Des détails plus complets seront donnés sur les particularités du phénomène à l'occasion de l'exposé des résultats.

Partie expérimentale.

Appareillage et dispositif électrique.

L'électrolyseur est un vase de 2 litres de capacité environ immergé dans un bain réfrigérant dont la température est maintenue un peu en dessous de 10°. Dans l'électrolyseur est placé un vase poreux formant compartiment anodique, où se trouve le liquide anodique (200 cm³ d'acide sulfurique à 20%) avec l'anode (plaque de platine polie de 75 mm./45 mm.). Le liquide cathodique, dans lequel baigne le vase poreux, est constitué par 800 cm³ d'une solution d'acide sulfurique à 20% de H₂SO₄ contenant 10 gr. de nitro-urée. Les cathodes sont des lames de platine polies ou recouvertes de noir de platine, dont les dimensions sont 43 mm./15 mm.

Dans le compartiment cathodique se trouvent aussi un agitateur en ébonite et un thermomètre. Le circuit électrique comprend en série le courant continu (batterie accumulateur ou petite dynamo¹⁾) et la source de courant alternatif, constituée par le secondaire d'un transformateur abaissant la tension de 60 volts au primaire à 10 volts au secondaire. Ainsi est réalisée commodément la superposition de l'alternatif au continu. Avec les résistances de réglage placées sur le courant continu et sur le secondaire du transformateur, on peut facilement faire varier, dans de larges limites, les intensités du courant continu et du courant alternatif.

Mesures électriques.

Sur le circuit en série sont branchés un premier ampèremètre (pour courant continu) et un second ampèremètre donnant le courant total. L'intensité alternative (efficace I_a) est calculée à partir des intensités mesurées I_c (intensité continue), I_{tot} (intensité totale) par la relation:

$$I_{\text{tot}}^2 = I_c^2 + I_a^2$$

Cette expression s'établit comme suit: durant la période T (1/50 de seconde), le courant total est lié au courant instantané *i* par

$$I_{\text{tot}}^2 = \frac{1}{T} \int_0^T i^2 dt;$$

mais, en supposant le courant alternatif sinusoïdal, on a:

$$i = I_c + I_{a \text{ max}} \sin \omega t$$

où I_{a max} est l'intensité alternative maximum (I_{a max} = I_a √2) et ω la pulsation ω = 2π/T. D'où:

$$I_{\text{tot}}^2 = \frac{1}{T} \int_0^T (I_c + I_{a \text{ max}} \sin \omega t)^2 dt$$

¹⁾ La superposition du courant alternatif au continu pouvant à la longue diminuer l'adhérence des masses actives sur les plaques d'accumulateur, nous avons en général utilisé une petite dynamo plutôt qu'une batterie d'accumulateurs, après avoir reconnu que les effets produits sont identiques.

équation qui, intégrée, donne:

$$I_{\text{tot}} = \sqrt{I_c^2 + \frac{I_a^2 \text{max}}{2}}$$

soit la relation indiquée plus haut.

La tension aux bornes de l'électrolyseur est donnée par un voltmètre pour courant continu. La mesure des forces contre-électromotrices (f. c. é. m.) s'effectue comme suit: un commutateur basculeur permet d'interrompre le courant alimentant l'électrolyseur et de mettre en même temps l'électrolyseur en relation avec un circuit de compensation. Celui-ci comprend un potentiomètre à curseur alimenté par du courant provenant de l'accumulateur. On déplace le curseur jusqu'à ce que l'électromètre capillaire utilisé comme instrument de zéro indique l'absence de courant; la tension est alors donnée directement par un voltmètre de précision. Cependant, comme la f. c. é. m. diminue rapidement après l'arrêt du courant, il faut, par tâtonnements, rapprocher autant que possible la tension d'opposition de la force contre-électromotrice. Malgré cette précaution, les valeurs ainsi obtenues doivent être un peu inférieures à celles que l'on déterminerait lors d'une mesure réalisant une compensation exacte, associée à une instantanéité de la mise en opposition des deux tensions.

Pour la mesure des potentiels cathodiques, on a utilisé la disposition classique consistant à coupler la cathode avec une électrode au calomel saturée de chlorure de potassium. Cependant, comme l'électrolyte est de l'acide sulfurique, on a eu recours, comme liquide de jonction, à une solution de sulfate de potassium. Celle-ci remplit le siphon capillaire unissant l'électrolyte au voisinage immédiat de la cathode à l'électrode au calomel, par l'intermédiaire d'un verre contenant également la solution de sulfate de potassium.

Dosage de la semicarbazide.

Nous avons eu recours à deux méthodes:

1° La méthode de *Thiele et Stange*¹⁾, qui est fondée sur la formation de la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque. Une partie aliquote de la liqueur cathodique est rendue faiblement acide en ajoutant de la soude caustique. On ajoute 0,5 cm³ d'aldéhyde benzoïque et, après agitation, le précipité de semicarbazone est filtré, lavé à l'eau et à l'éther, séché et pesé. L'excès d'aldéhyde benzoïque peut fausser l'analyse à cause de la solubilité de la semicarbazone dans l'aldéhyde benzoïque. Pour évaluer cette cause d'erreur, 70 mgr. de semicarbazone ont été mis en présence, dans l'acide sulfurique, de 0,5 cm³ d'aldéhyde benzoïque. Après un certain temps, on a filtré et pesé et l'on a retrouvé 50 mgr. seulement de semicarbazone. Cependant cette cause d'erreur intervient d'une façon appréciable seulement au début de l'électrolyse, où les quantités de semicarbazide formées sont encore faibles.

2° La seconde méthode est due à *Maselli*²⁾; elle repose sur la transformation de la semicarbazide en hydrazine par chauffage en solution acide, pendant 1/4 d'heure, puis oxydation de l'hydrazine par un excès d'une solution titrée d'iodate de potasse; l'iode libéré est chassé par ébullition et l'iodate non décomposé est dosé avec le thiosulfate. L'auteur indique que 12 mol. de KIO₃ correspondent à 15 mol. de semicarbazide. Nous avons contrôlé l'exactitude de cette méthode par des essais préalables. C'est cette méthode, plus rapide et plus commode, que nous avons utilisée dans les dernières séries d'essais. Il faut remarquer cependant que, dans les électrolyses avec le courant alternatif, ce dernier a provoqué une légère décomposition de la nitro-urée ou de la semicarbazide formée, car les virages sont moins nets. Mais nous avons reconnu que cette action n'occasionnait pas d'erreur appréciable.

Selon l'équation: $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2 + 6 \text{H} = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, un faraday donnerait théoriquement 1/6 mole de semicarbazide.

¹⁾ A. 283, 4 (1912) et *Backer*, R. 31, 25 (1912).

²⁾ G. 35, I, 271 (1904).

RÉSULTATS DES MESURES.

Comme on l'a indiqué dans l'introduction, il s'agissait d'observer les effets produits à la fois sur les facteurs tension et sur le rendement de la réduction électrolytique par la superposition du courant alternatif au courant continu. Comme ces effets varient avec l'intensité du courant alternatif et la nature des électrodes, nous avons procédé à diverses séries de mesures, toujours à la même intensité continue, mais à des intensités alternatives croissantes et en utilisant des électrodes de mêmes dimensions en platine poli et en platine platiné.

Avant de faire des comparaisons, nous nous sommes assurés par quelques essais préalables que, dans les conditions mêmes des autres déterminations, le courant alternatif seul ne produisait pas de transformations mesurables de la nitro-urée.

Nous avons remarqué cependant que, après un certain temps, les électrodes en platine poli se ternissaient en se recouvrant d'une légère pellicule de noir de platine. On a déjà relevé dans l'introduction la sensibilité du platine au courant alternatif. Ainsi, un travail prolongé avec du courant ondulé modifie quelque peu l'état de l'électrode, ce qui entraîne certaines variations dans les résultats. Mais, en alternant, comme nous l'avons dit, la marche en courant continu et en courant ondulé, nous avons pu, des comparaisons, dégager l'effet — d'ailleurs très marqué dans certains cas — dû à la superposition de l'alternatif au continu.

Les résultats des mesures sont consignés dans les tableaux ci-après, où les désignations des colonnes ont la signification suivante:

N^o, numéro de classement de l'essai; t, durée de l'essai; I_c, intensité efficace du courant continu; I_a, intensité efficace du courant alternatif; I_{a max}, intensité maximum du courant alternatif; I_{tot}, intensité du courant total I_a + I_c (toutes ces intensités en ampères); E, tension en volts aux bornes de l'électrolyseur; e_c, potentiel cathodique; f. c. é. m., force contre-électromotrice (les facteurs tension en volts); m, quantité de semicarbazide produite rapportée à l'ampère-heure; R_c, rendement du courant, soit la fraction en % du courant porté sur la réduction de la nitro-urée.

Dans les tableaux, les valeurs se rapportent aux essais successifs effectués sans arrêt de l'électrolyse. Les diverses séries sont séparées par des lignes en blanc.

Tableau I.

Cathode de platine recouverte de noir de platine, dimensions 43 × 15 mm.

N ^o	t	I _c	I _a	I _{a max}	I _{tot}	E	e _c	f. c. é. m.	m	R _c
1	2 h. 35	2	0	0	2	3,9	0,44	2,10	0,090	20,0
2	4 h. 30	2	2,9	4,1	3,5	3,3	0,42	2,10	0,066	15,0
3	1 h.	2	0	0	2	3,9	0,44	2,10	0,087	18,6
4	2 h.	2	0	0	2	4,0	0,44	2,10	0,106	22,2
5	2 h.	2	1,4	2,0	2,45	3,9	0,44	2,10	0,091	19,4
6	1 h. 45	2	0	0	2	4,1	0,44	2,10	0,090	19,0

Remarque. — La superposition du courant alternatif au courant continu n'abaisse que très peu les facteurs tension. Le rendement du courant subit une petite diminution lorsque l'intensité du courant alternatif superposé est élevée.

Tableau II.
Cathode de platine poli, même dimensions.

N ^o	t	I _c	I _a	I _{a max}	I _{tot}	E	e _c	f. c. é. m.	m	R _c
1	4 h. 15	2	0	0	2	4,5	0,72	2,24	0,126	27,0
2	2 h.	2	2,9	4,1	3,5	3,0	0,34	1,94	0	0
3	2 h.	2	0	0	2	4,15	0,87	—	0,125	26,6
4	1 h.	2	2,9	4,1	3,5	2,8	0,17	—	0,016	3,6
5	25 min.	2	0	0	2	4,1	0,77	—	0,104	22,3
6	30 min.	2	0	0	2	4,15	0,82	—	0,109	23,3
7	2 h.	2	2,24	3,2	3,0	3,25	0,27	—	0,014	3,2
8	1 h. 10	2	0	0	2,0	4,3	0,80	—	0,101	21,7
9	1 h.	2	0	0	2	—	0,66	2,10	0,127	27,3
10	20 min.	2	1,04	1,5	2,25	—	0,66	2,10	0,122	26,1
11	35 min.	2	0	0	0	—	—	—	0,104	22,3

Remarques. — En continu seul, les rendements du courant sont plus élevés pour la cathode polie que pour la cathode de platine platiné. Si les intensités alternatives superposées dépassent largement l'intensité continue, il y a, par rapport au continu seul, des abaissements très nets de la tension totale, du potentiel cathodique — dont la valeur est même inférieure à celle de l'électrode de platine platiné — et de la force contre-électromotrice; autrement dit, diminution de la polarisation. D'autre part, le rendement du courant subit un très fort fléchissement, allant même jusqu'à une annulation. A une intensité alternative superposée voisine de l'intensité continue, mais légèrement supérieure, ces divers effets sont encore sensibles, mais beaucoup moins marqués. A une intensité alternative superposée notablement inférieure à l'intensité continue, ces divers effets disparaissent pour ainsi dire complètement.

Variation du potentiel cathodique en fonction de l'intensité du courant.

Les mesures ont été faites avec les deux cathodes utilisées dans l'électrolyse, l'électrolyte étant aussi la solution de nitro-urée dans l'acide sulfurique. Voici les valeurs obtenues:

Cathode Pt platiné							
I _c	0,2	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
e _c	0,10	0,15	0,20	0,30	0,37	0,44	0,55
Cathode Pt poli							
I _c	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	2,0	
e _c	0,32	0,40	0,46	0,56	0,68	0,73	

Par rapport à l'électrode recouverte de noir de platine, les valeurs de e_c pour l'électrode de platine poli sont de 0,2 à 0,3 volt plus fortes et, comme le montrent les courbes tracées en portant en abscisse e_c et en ordonnée I , l'accroissement de la pente de la courbe se trouve à un potentiel notablement plus élevé.

Observations oscillographiques et forme des courbes du courant total.

La supposition, faite plus haut, selon laquelle le courant a une forme sinusoïdale a été vérifiée. Les observations ont été faites avec un oscillographe cathodique, en connectant la paire de plaques de déflexion aux deux extrémités d'une résistance parcourue par le courant traversant l'électrolyte; elles ont montré que la forme sinusoïdale est sensiblement la même que celle de la tension du réseau.

D'autre part, la forme sinusoïdale du courant a permis d'évaluer, pour chaque intensité alternative superposée, la fraction de la période durant laquelle, si cette intensité est suffisante, la cathode devient anode.

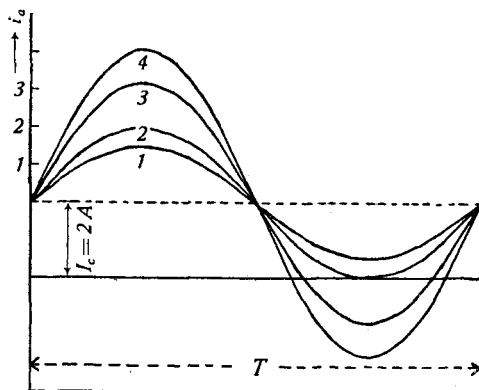


Fig. 1.

Le graphique de la fig. 1 représente les courbes $i = f(t)$ pour l'intensité continue = 2 ampères et pour 4 intensités alternatives. Nous donnons, dans le tableau III, les résultats de ces évaluations. Les désignations ont les significations indiquées plus haut; en outre, $\Delta t/T$ donne la fraction de la période correspondant à une inversion de polarité de la cathode.

Tableau III.

Courbes	I_a	$I_{a \text{ max}}$	I_{tot}	$\frac{\Delta t}{T}$
1	1,03	1,46	2,25	0
2	1,41	2,00	2,45	0
3	2,24	3,16	3,0	0,27
4	2,88	4,07	3,5	0,34

Comme on le voit, les inversions ne se produisent que pour les courants alternatifs suffisamment intenses, et elles ne représentent que des fractions assez faibles de la période. Cependant, on a enregistré, pour la cathode de platine poli, des diminutions très fortes de rendement du courant, alors que, au total, le nombre de coulombs positifs déchargés à la cathode est le même pour le courant ondulé que pour le courant continu seul.

Remarques générales.

L'abaissement des facteurs tension lors de la superposition du courant alternatif au courant continu a été assez souvent constaté; il a été généralement considéré comme un effet de dépolarisation. Dans son mémoire déjà cité, *Halla* a relié cet effet à l'allure classique des courbes représentant les intensités du courant (ou les densités de courant), portées en ordonnée, en fonction des tensions totales ou des potentiels d'électrodes portées en abscisse. Comme on le sait, cette courbe, qui s'élève d'abord très lentement, accuse une brusque augmentation du courant à une certaine valeur de la tension totale ou du potentiel de l'électrode; la courbe reprend ensuite son allure à peu près rectiligne, mais à une pente beaucoup plus forte. Or, si, à une intensité continue, on superpose une intensité alternative, ce qui augmente ou diminue alternativement l'intensité d'une même quantité, les diminutions correspondantes de la tension totale ou du potentiel de l'électrode seront, à cause même de l'allure de la courbe, plus grandes que les augmentations; au total, par conséquent, il doit se produire des abaissements des facteurs de tension¹). Le fait que le point d'inflexion de la courbe $i = f(e)$ se trouve à une valeur plus élevée de e pour l'électrode de platine poli que pour l'électrode de noir de platine est bien dans le sens d'un effet plus marqué dans le premier cas que dans le second. Mais, comme le montrent les résultats relatés, les écarts dépassent ce qui pourrait être attribué à des différences de degrés. D'autres actions tenant à la nature et au développement de la surface de l'électrode doivent sans doute intervenir, comme elles interviennent dans le phénomène électrochimique.

Au point de vue électrochimique, on a vu en effet que les rendements du courant en continu seul sont plus élevés pour la cathode de platine poli que pour la cathode de platine platiné, ce qui atteste le parallélisme attendu entre la surtension et le rendement. Cependant, dans le cas du courant ondulé, et si l'intensité alternative est suffisante, l'action électrochimique va bien au delà d'une suppression

¹) Ce raisonnement n'est rigoureusement valable que si la fréquence du courant alternatif est assez basse (ce qui n'est pas le cas ici) pour que le potentiel cathodique puisse atteindre à chaque instant la valeur qui s'établirait avec un courant continu d'une intensité égale à celle de l'intensité instantanée du courant ondulé.

de la surtension, car la cathode de platine poli présente un potentiel inférieur à celui de la cathode recouverte de noir de platine.

En rapport avec ces manifestations électriques, le pouvoir réducteur de la cathode de platine poli est, pour ainsi dire, annulé si l'intensité alternative est suffisante, alors que celui de la cathode de platine platiné est relativement peu affecté. On voit encore là le rôle prépondérant joué par la nature et la surface de l'électrode. Si cet effet se rattache, comme cela est probable, aux inversions de la polarité de la cathode, il est remarquable que ces inversions, dont la durée ne porte que sur une fraction de la période du courant alternatif, puissent produire une « désactivation » persistante de la cathode de platine poli, ou plus exactement de l'hydrogène qui s'en dégage. Il y aura donc lieu d'examiner, dans les nouvelles séries d'essais projetés, si ces phénomènes se manifestent pour d'autres électrolyses, en faisant varier, outre l'intensité du courant alternatif superposé, la fréquence de ce courant. On a ainsi en effet la possibilité de régler avec assez de précision les durées d'inversion de polarité et de recueillir par conséquent des données sur les vitesses des divers processus qui, dans la réduction électrolytique, s'échelonnent depuis l'état ionique de l'hydrogène jusqu'à la formation du produit de réduction. Sur ce point, les opinions sont, comme on le sait, loin d'être concordantes. Assez souvent, on a attribué une vitesse beaucoup plus grande à la décharge des ions H^+ en atomes qu'à la réunion des atomes en molécules d'hydrogène, d'où possibilité d'accumulation des atomes, ce qui est à la base d'une des théories explicatives de la surtension; d'autres auteurs estiment que la réunion à la cathode du proton avec l'électron constitue la phase la plus lente; d'autres encore font intervenir, comme stade intermédiaire, des phénomènes d'adsorption ou de désorption, ou la formation et la destruction d'hydrures intermédiaires¹⁾.

RÉSUMÉ.

A l'aide de dispositifs expérimentaux appropriés, on a étudié les particularités de l'action d'un courant ondulé (courant alternatif superposé à un courant continu) dans la réduction électrolytique de la nitro-urée en semicarbazide.

En opérant dans des conditions semblables, les effets sont notablement différents selon que la cathode de platine est polie ou recouverte de noir de platine. Dans le premier cas, on enregistre, pour une intensité alternative suffisante, de fortes diminutions des facteurs de tension (tension totale, force contre-électromotrice, potentiel cathodique), en même temps qu'une annulation presque com-

¹⁾ Sur la littérature concernant ce sujet, voir les traités modernes d'électrochimie notamment: *S. Glasstone*, *Electrochimie des solutions*, traduction *Marie*, Paris, 1936; *F. Fichter*, *Organische Elektrochemie*, 1942.

plète de la réduction; dans le second, tous ces effets sont beaucoup plus faibles.

Les observations oscillographiques montrent que le courant alternatif n'est pas sensiblement déformé au passage de l'électrolyte, ce qui permet d'admettre, pour le calcul et la discussion, que le courant alternatif est sinusoïdal. En rattachant les phénomènes observés aux inversions de polarité de la cathode, on souligne spécialement que ces inversions, bien qu'affectant une assez faible fraction de la période du courant alternatif, sont néanmoins capables d'annuler d'une façon persistante les actions réductrices.

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

Genève, mars 1943.

94. Die optisch aktiven Hydrazide der Lysergsäure und der Isolysergsäure

(4. Mitteilung über Mutterkornalkaloide¹⁾)

von A. Stoll und A. Hofmann.

(31. III. 43.)

Einleitung.

In der vorläufigen Mitteilung „Racemische Lysergsäure und ihre Auflösung in die optischen Antipoden“²⁾ wurde die Aufspaltung von natürlichen Mutterkornalkaloiden durch Kochen mit Hydrazin beschrieben. Der für alle Mutterkornalkaloide charakteristische und bedeutsamste Bestandteil, der Lyserg-Rest $C_{15}H_{15}N_2 \cdot CO-$, wird bei dieser Spaltung in Form des Hydrazids erhalten, aber, anders als bei der Hydrolyse mit Alkali, racemisiert und gegebenenfalls isomerisiert. Ob man von den stark rechtsdrehenden Alkaloiden (z. B. Ergotamin, Ergosinin, Ergocristinin), die sich von der Isolysergsäure ableiten, oder von den in Chloroform linksdrehenden, physiologisch hoch aktiven Mutterkornalkaloiden (Ergotamin, Ergosin, Ergocristin) mit Lysergsäurestruktur ausgeht, so wird rac. Isolysergsäure-hydrazid in guter Ausbeute erhalten.

Die Aufteilung des rac. Isolysergsäure-hydrazids in seine optisch aktiven Komponenten ist uns in der erwähnten Arbeit nicht gelungen. Das Racemat bildete mit den Säuren, die uns damals zur Verfügung standen, keine stabilen und krystallisierten Salze, die sich für die

¹⁾ 3. Mitt. Z. physiol. Ch. **251**, 155 (1938).

²⁾ A. Stoll und A. Hofmann, Z. physiol. Ch. **250**, 7 (1937).