

à l'eau et dessiccation, on obtient 85 gr. d'acide brut fondant entre 89 et 91° et à 90—91° après cristallisation dans le benzène.

3,960 mgr. subst. ont donné 9,715 mgr. CO₂ et 3,680 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₃₀ O ₄	Calculé C	67,08	H	10,56%
Trouvé „	„	66,91	„	10,40%

Acide dioxy-7,16-hexadécanoïque (V).

80 gr. d'acide oxy-16-céto-7-hexadécanoïque sont mis en suspension dans 1500 cm³ d'eau et neutralisés au moyen de lessive de soude normale, en présence de phénolphtaléine; on rend légèrement alcalin et hydrogène à 60° sous 10 atm., en présence de 20 gr. de nickel *Raney*. La réduction est terminée en moins de deux heures et la quantité d'hydrogène absorbé est théorique. On filtre la solution chaude pour éliminer le catalyseur et met l'acide en liberté par addition d'acide acétique; on essore, lave et sèche. P. de f. 96—97° et 97—98° après cristallisation dans le benzène.

4,015 mgr. subst. ont donné 9,840 mgr. CO₂ et 4,040 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₃₂ O ₄	Calculé C	66,61	H	11,19%
Trouvé „	„	66,84	„	11,26%

RÉSUMÉ

La synthèse de l'acide dioxy-7,16-hexadécanoïque a été effectuée à partir de l'acide α -undécène-9-oïque et de la cycloheptanone.

Laboratoires scientifiques de *L. Givaudan & Cie. S.A.*,
Vernier-Genève.

118. Recherches sur l'électrolyse avec courant ondulé. II.

Particularités observées dans la production d'ozone par électrolyse

par **E. Briner** et **A. Yalda**.

(13 V 43)

En superposant un courant alternatif sinusoïdal à un courant continu, ce qui donne un courant ondulé, il y a compensation exacte entre les quantités d'électricité positive et négative, apportées par le courant alternatif à chaque électrode pendant les deux alternances de la période. De ce fait, le rendement du courant d'une électrolyse, calculé sur le courant continu, ne devrait pas être modifié par la superposition d'un courant alternatif. Cependant, on a constaté de nombreux effets qui sont contraires à cette supposition et dont quelques-uns ont été rappelés dans le travail précédent¹⁾. Dans celui-ci on a spécialement attiré l'attention sur la forte diminution — allant

¹⁾ *E. Briner et H. Hoefler, Helv. 26, 913 (1943)*; dans ce mémoire, on trouvera aussi diverses données bibliographiques sur la question.

presque jusqu'à l'annulation — enregistrée pour le rendement d'une réduction cathodique (celle de la nitro-urée en semicarbazide) lorsque, dans certaines conditions expérimentales, on superpose au continu un courant alternatif d'une intensité suffisante. Après cette constatation, il nous a paru intéressant d'examiner si un phénomène semblable pouvait aussi se produire à l'anode. A cet effet, nous avons repris l'étude de la production électrolytique de l'ozone, en nous servant d'un courant ondulé. Sur ce sujet, diverses séries de recherches ont déjà été faites¹⁾. Dans tous ces travaux, on a relevé en général l'accroissement du rendement du courant par la superposition d'un courant alternatif au continu et l'on a attribué cette amélioration à une diminution de la polarisation. Toutefois, *Archibald* et *Wartenberg*²⁾ signalent que, dans certains cas — qu'ils qualifient de rares — ils ont observé, pour des raisons qu'ils ne s'expliquent pas, un abaissement du rendement lors de l'application du courant alternatif. Ces auteurs, qui ont opéré surtout avec du courant alternatif à 18 cycles/seconde, ont reconnu qu'en augmentant le rapport de l'intensité alternative à l'intensité continue, la concentration de l'ozone dégagé à l'anode passait par un maximum. Mais les points extrêmes des courbes données dans leur mémoire correspondent encore à un accroissement du rendement par rapport à celui mesuré en continu seul.

Dans nos essais — ils ont consisté à électrolyser une solution d'acide sulfurique entre deux électrodes de platine, l'anode étant une plaque de platine poli, en superposant un courant alternatif à 50 cycles/seconde au continu — nous avons retrouvé comme effet anodique la particularité relevée précédemment dans une réduction cathodique, soit une annulation pour ainsi dire complète de la production d'ozone. Cette annulation se manifeste après une certaine augmentation, lorsque l'intensité du courant alternatif superposé est suffisamment élevée.

Cet effet présente donc un certain caractère de généralité. Comme on l'a indiqué dans le travail précédent, il y a lieu de le rattacher au changement de polarité que subit l'électrode, ici l'anode, lorsque l'intensité maximum du courant alternatif dépasse l'intensité continue. Cette inversion de polarité n'intervient que pendant une fraction relativement faible de la période; par exemple, dans l'une de nos mesures, un peu moins du tiers de la période, ce qui représente, par conséquent, une polarité négative de l'anode durant 0,0054 seconde tous les $\frac{1}{50}$ de seconde. Malgré sa brièveté, cette inversion est cependant capable d'arrêter complètement la production de l'ozone.

Ainsi qu'on l'a indiqué dans le mémoire précédent, il s'agit probablement là d'une action exercée sur l'un ou l'autre des processus

¹⁾ Voir notamment *Archibald* et *Wartenberg*, *Z. El. Ch.* **17**, 812 (1911); *Reitlinger*, *ibid.* **20**, 264 (1914); *Malquori*, *Atti Accad. Lincei* [5], **33**, 112 (1924). Des recherches ont également été entreprises sur ce problème dans ce laboratoire par l'un de nous (*E. B.*) en collaboration avec *R. Haefeli* et *H. Paillard* (thèse *R. Haefeli*, Genève, 1937).

²⁾ loc. cit.

qui se succèdent à l'électrode, depuis la décharge des ions jusqu'à la formation du corps à produire. En étudiant l'influence exercée par le courant alternatif superposé et en faisant varier l'intensité et la fréquence de celui-ci, on peut donc espérer recueillir des données sur la vitesse, et peut-être aussi sur la nature, des divers processus électrolytiques. C'est dans ce sens que les recherches seront continuées sur le sujet dans ce laboratoire.

Comme dans le cas de la réduction cathodique étudiée précédemment, on a enregistré dans la production électrolytique de l'ozone et lors de la superposition du courant alternatif, des abaissements notables de la tension totale aux bornes de l'électrolyseur et de la tension anodique; la force contre-électromotrice diminue aussi, mais à un degré moins marqué.

Partie expérimentale.

Les électrolyses ont été effectuées dans un électrolyseur à deux compartiments, reliés par un tube¹⁾. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique, densité 1,29; les électrodes sont en platine; l'anode est une lame de platine poli, dimensions 15 × 45 mm. identique à celle utilisée dans le travail précédent sur l'électrolyse avec courant ondulé. Le gaz dégagé dans le compartiment anodique est aspiré au travers des solutions d'iode de potassium en vue de l'absorption et du dosage de l'ozone. Pour le dispositif électrique de production de courant ondulé et pour la mesure des grandeurs électriques, nous renvoyons au mémoire précédent²⁾. L'électrolyseur est immergé dans un bain de glace additionné de sel, de façon à maintenir une température un peu en dessous de 0°. Les résultats les plus significatifs de nos mesures sont donnés dans les tableaux suivants.

Dans le tableau I, I_c représente les intensités (en ampères) du courant continu; I_a , l'intensité efficace du courant alternatif superposé; I_{max} , l'intensité maximum du courant alternatif ($I_{max} = I_a \sqrt{2}$); I_{tot} , l'intensité du courant total (elle est reliée aux intensités alternative et continue par la relation $I_{tot} = \sqrt{I_a^2 + I_c^2}$); E la tension totale aux bornes de l'électrolyseur; R_E/O_3 le rendement énergétique en gr. par kwh. de l'ozone formé (ce rendement est calculé sur le courant continu); R_c le rendement du courant (calculé aussi sur l'intensité du courant continu en admettant une production de $\frac{1}{2}$ mol-gr. O_3 par faraday); $\Delta t/T$ la fraction de la période durant laquelle l'anode devient cathode; cette fraction est calculée d'après les valeurs de I_{max} et de I_c , en utilisant un graphique semblable à celui indiqué dans le mémoire précédent⁴⁾.

Tableau I.

I_c	I_a	I_{max}	I_{tot}	E	R_E/O_3	R_c	$\Delta t/T$
1	—	—	1	11,2	0,43	0,54	—
1	0,51	0,71	1,15	11,0	0,52	0,62	0
1	0,75	1,05	1,25	10,3	0,92	1,22	0
1	0,9	1,26	1,35	10,1	0,15	0,17	0,08
1	1,12	1,57	1,5	9,5	0	0	0,27

¹⁾ Voir la description de cet électrolyseur, *E. Briner et A. Yalda*, *Helv.* **24**, 1328 (1941) et *A. Yalda*, Thèse, Genève, 1941. ²⁾ *E. Briner et H. Hoefler*, loc. cit.

³⁾ Voir, pour la justification de ce calcul, le mémoire précédent.

⁴⁾ *E. Briner et H. Hoefler*, loc. cit., p. 919.

Comme on le voit, les rendements de production de l'ozone sont toujours faibles par rapport à ceux qui ont été enregistrés dans un travail précédent¹⁾ où l'on s'était efforcé de réaliser les conditions les plus favorables. Ces rendements eussent été encore plus faibles si on les avait calculés sur le courant total.

Mais, ici, nous avons en vue spécialement l'étude de l'influence du courant alternatif superposé sur le rendement énergétique et le rendement du courant calculé sur le courant continu. On constate que ces rendements passent par un maximum lorsqu'on augmente l'intensité alternative superposée. C'est ce qui avait été constaté auparavant par *Archibald et von Wartenberg*²⁾, qui ont mesuré la concentration de l'ozone, laquelle est en rapport avec le rendement du courant. Cependant, ce qui n'a pas été relevé auparavant, c'est la forte diminution et même l'arrêt complet de la production de l'ozone lorsque l'intensité alternative maximum atteint et dépasse l'intensité continue. On notera qu'à ce moment, l'intensité alternative efficace I_a n'est que légèrement supérieure à l'intensité continue I_c , 1,12 contre 1. Cet arrêt de la production d'ozone est rattaché à une inversion de polarité de l'anode durant une fraction qui est indiquée dans la colonne $\Delta t/T$; cette fraction est relativement faible, 0,23. En se basant sur cette valeur, on peut dire que 50 fois par seconde et pendant une durée égale à $0,27/50 = 0,0054$ seconde, l'anode devient cathode. De telles données numériques pourront peut-être fournir des renseignements utiles pour déterminer la durée et la nature des processus qui s'accomplissent aux électrodes.

On ne peut attribuer cette diminution et cet arrêt à l'accroissement de densité du courant, car, avec la surface d'électrode utilisée, une augmentation de l'intensité continue, égale à l'intensité efficace du courant alternatif superposé, ne donnerait pas lieu à un abaissement du rendement; au contraire, dans cette région de densité de courant, d'après les travaux précédents, une élévation de l'intensité conduirait plutôt à une amélioration de rendement.

Tableau II.

I_c	I_{max}	I_{tot}	E	e_a	f. c. é. m.
1	—	1	11,3	2,4	1,94—1,96
1	0,71	1,15	10	2,26	1,92—1,94
1	1,05	1,25	9,9	2,16	1,90—1,92
1	1,26	1,35	9,6	2,06	1,87—1,88
1	1,57	1,5	9,2	1,96	1,85

¹⁾ *E. Briner et A. Yalda*, loc. cit. Dans ces recherches, on a atteint un rendement énergétique de l'ordre de 11 gr. d'ozone au kwh.

²⁾ loc. cit.

Dans le tableau II, nous donnons les résultats de différentes mesures portant sur le facteur de tension. Dans ce tableau, E désigne toujours la tension totale aux bornes de l'électrolyseur, e_a représente la tension anodique mesurée en couplant l'anode avec une électrode zinc/sulfate de zinc, et f.c.é.m. la force contre-électromotrice¹⁾.

On voit que les tensions totales et les tensions anodiques subissent des diminutions notables et d'autant plus élevées que l'intensité alternative superposée est plus grande. La force contre-électromotrice diminue aussi, mais d'une façon moins marquée.

Dans l'ensemble, les phénomènes observés sont donc semblables à ceux qui ont été signalés dans le mémoire précédent, à propos d'une réduction cathodique avec du courant ondulé.

Au cours de ces recherches, nous avons reconnu que la superposition, au courant continu, d'un courant alternatif à une intensité suffisante était particulièrement favorable à l'attaque du platine avec formation d'un oxyde supérieur de platine. Nous comptons revenir ultérieurement sur cette question sur laquelle nous apporterons quelques données nouvelles, venant s'ajouter à celles déjà observées par d'autres auteurs.

RÉSUMÉ.

En augmentant l'intensité d'un courant alternatif superposé au courant continu, on constate que le rendement de la production électrolytique de l'ozone passe par un maximum pour s'annuler ensuite si l'intensité alternative est suffisamment élevée.

Comme pour les observations semblables faites précédemment dans le cas d'une réduction cathodique, avec courant ondulé, on a rattaché ces constatations à des inversions de polarité, dont les purées ont été évaluées.

Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.
Mai 1943.

119. Étude conductimétrique des acides RO_3H_3

par R. Duckert, P. Kohler et P. Wenger.

(13 V 43)

Introduction.

Le problème du dosage acidimétrique des acides faibles a été résolu d'une manière si élégante, pour le cas de l'acide borique (diminution de l'hydrolyse par adjonction de glycérine; méthode de

¹⁾ Voir, pour la méthode utilisée dans ces deux dernières mesures, le mémoire E. Briner et A. Yalda, loc. cit.