

### 136. Notice sur les variations de potentiel de l'électrode d'ozone et de l'électrode d'oxygène sous l'influence des radiations ultra-violettes

par E. Briner et A. Yalda.

(18 VI 43)

Lors d'une communication présentée, à l'une des séances de la Société Suisse de Chimie, sur le potentiel de l'électrode d'ozone<sup>1)</sup>, il nous fut demandé si les radiations ultra-violettes influençaient ce potentiel. Aucune mesure n'ayant été faite sur ce sujet à notre connaissance du moins, nous avons procédé à quelques essais, dont nous donnons plus loin les résultats.

Dans les études précédentes, nous avons reconnu que les facteurs accélérant la vitesse de destruction de l'ozone, tels que l'élévation de température et l'emploi d'électrodes en platine platiné au lieu d'électrodes en platine poli, abaissent le potentiel de l'électrode d'ozone; on pouvait donc présumer que les radiations ultra-violettes, qui provoquent aussi une décomposition rapide de l'ozone jusqu'à une certaine limite<sup>2)</sup>, agirait de même. Nos essais ont bien confirmé cette prévision; en effet, l'intervention des radiations ultra-violettes abaisse rapidement de quelques dixièmes de volts, le potentiel de l'électrode d'ozone, cela aussi bien pour les électrodes en platine platiné que pour les électrodes en platine poli, le potentiel de cette dernière étant d'ailleurs plus élevé<sup>3)</sup>.

Dans les mesures précédentes, nous avons toujours comparé le potentiel de l'électrode d'ozone au potentiel de l'électrode d'oxygène; nous avons donc été naturellement conduits à examiner aussi l'action des radiations ultra-violettes sur le potentiel de cette dernière. Sachant que l'oxygène soumis aux radiations ultra-violettes est transformé en faible proportion en ozone, on pouvait s'attendre, de ce fait, à une élévation du potentiel de l'électrode d'oxygène. Effectivement, cette augmentation, bien que faible, s'est manifestée nettement. De plus, comme on pouvait le prévoir, elle a été plus marquée pour l'électrode de platine poli que pour l'électrode de platine platiné. Il convient de remarquer à ce sujet que le potentiel de l'électrode d'oxygène soumise aux radiations ultra-violettes est encore inférieur au

<sup>1)</sup> Sur les résultats théoriques et expérimentaux de ces recherches, voir *E. Briner*, *Helv.* **25**, 98 (1942) et *E. Briner et A. Yalda*, *ibidem*, **25**, 1188 (1942).

<sup>2)</sup> Sur la décomposition photochimique de l'ozone, voir notamment *Kistiakowsky*, *Z. physikal. Ch.* **117**, 337 (1925); *Schumacher*, *Am. Soc.* **52**, 2377 (1930) et *Z. physikal. Ch.* [B] **17**, 405 (1932); *Schumacher et Beretta*, *Z. physikal. Ch.* [B] **17**, 417 (1932).

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

potentiel théorique de l'électrode d'oxygène réversible. Or, comme on le sait, toutes les mesures de ce potentiel ont donné des valeurs inférieures à la valeur théorique, ce qui a été attribué à des processus irréversibles difficiles à éviter. On peut donc penser que l'accroissement du potentiel de l'électrode d'oxygène dû aux radiations ultra-violettes provient, soit — comme on l'a dit plus haut — directement de la formation de l'ozone, soit d'une amélioration de la réversibilité due indirectement à la présence de l'ozone. On trouvera dans le tableau ci-après les résultats de nos mesures.

Le dispositif expérimental est celui qui a été décrit dans un mémoire précédent<sup>1)</sup>; toutefois, l'éprouvette qui contient l'électrolyte (solution d'acide sulfurique), dans lequel est immergée partiellement la lame de platine, est en quartz, de manière que les radiations ultra-violettes, provenant d'une lampe à vapeur de mercure puissent parvenir jusqu'à l'électrode. Les électrodes ont été deux lames de platine (dimensions 45 × 15 mm.), déjà utilisées dans le travail précédent; l'une des lames est polie, l'autre platinée. L'électrolyte est de l'acide sulfurique, soit à la concentration 38% (densité 1,29), soit à la concentration 0,1 N; c'est à ces deux concentrations que les mesures précédentes ont été faites. L'électrode d'oxygène est réalisée en faisant circuler, dans l'électrolyte, un courant d'oxygène. Pour passer à l'électrode d'ozone, l'oxygène est soumis préalablement à l'action de l'effluve. Dans les conditions de nos opérations, la teneur en ozone était de 2%<sup>2)</sup>.

Tableau.

N <sup>o</sup> de l'essai	Electrolyte	Gaz	Lame de platine	Eclaircissement	Potentiel de l'électrode en volts
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 38%	O <sub>2</sub>	platiné	—	0,89
2	„ „	„	„	U-V	0,90
3	„ „	O <sub>2</sub> —O <sub>3</sub>	„	—	1,10
4	„ „	„	„	U-V	0,84
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 38%	O <sub>2</sub>	poli	—	0,60
6	„ „	„	„	U-V	0,66
7	„ „	O <sub>2</sub> —O <sub>3</sub>	„	—	1,56
8	„ „	„	„	U-V	1,36
9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 N	O <sub>2</sub>	platiné	—	0,81
10	„ „	„	„	U-V	0,82
11	„ „	O <sub>2</sub> —O <sub>3</sub>	„	—	1,12
12	„ „	„	„	U-V	0,84
13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 N	O <sub>2</sub>	poli	—	0,60
14	„ „	„	„	U-V	0,66
15	„ „	O <sub>2</sub> —O <sub>3</sub>	„	—	1,44
16	„ „	„	„	U-V	0,78

Les mesures de potentiel ont été faites selon la méthode d'opposition; les électrodes d'ozone ou d'oxygène ont été couplées, par raison de commodité, avec une électrode de zinc; le potentiel de l'électrode d'oxygène ou d'ozone s'obtient alors en retranchant

<sup>1)</sup> E. Briner et A. Yalda, loc. cit., p. 1197.

<sup>2)</sup> Voir, dans le travail précédent, l'influence exercée sur le potentiel de l'électrode d'ozone par la concentration de l'ozone dans le gaz et dans l'électrolyte.

0,74 volts des forces électromotrices mesurées. Durant les mesures, la température a été maintenue entre 19 et 22°.

Comme on le voit, l'éclairement ultra-violet agit sur l'électrode d'ozone en diminuant notablement son potentiel, aussi bien pour la lame de platine poli que pour la lame de platine platiné.

Pour l'électrode d'ogygène, au contraire, dès qu'on fait agir les radiations ultra-violettes, il se produit toujours un accroissement du potentiel, faible il est vrai (ordre des  $\frac{1}{100}$  de volt), mais un peu plus marqué pour le platine poli que pour le platine platiné. A propos du potentiel de l'électrode d'oxygène, il faut rappeler la variabilité des valeurs que l'on enregistre et qui est due à des processus irréversibles.

#### RÉSUMÉ.

L'action des radiations ultra-violettes diminue d'une manière marquée le potentiel de l'électrode d'ozone et accroît faiblement le potentiel de l'électrode d'oxygène.

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

---

### 137. Recherches sur les chromatophores IV.

#### Sur la structure des chromatophores de la carotte

par Werner Straus.

(18 VI 43)

Dans les communications précédentes<sup>1)</sup> nous avons démontré que divers corpuscules colorés peuvent être séparés des sédiments purifiés des chromatophores de la carotte: des petits grains („grana“) de grandeurs différentes (environ 1  $\mu$  jusqu'au domaine ultramicroscopique), et des particules plus grandes, les „rubans“, „cristaux“ et „bâtonnets“. La parenté chimique de toutes ces particules se manifeste par les propriétés communes suivantes: agglutination par des acides faibles, insolubilité dans l'eau à l'état agglutiné, rédis-solubilité dans des alcalis très faibles, et altération par dessiccation.

Nous avons soulevé la question des rapports existant entre tous ces corpuscules, porteurs de pigments. Nous avons discuté l'hypothèse<sup>2)</sup> que les petits grains („grana“) isolés étaient apparentés

---

<sup>1)</sup> Helv. **25**, 179, 489, 705 (1942). Par suite de circonstances exceptionnelles nous avons dû interrompre notre travail. Comme nous ne savions pas si les recherches pourraient être reprises plus tard, nous avons publiés nos premiers résultats. Nous aurions préféré disposer de données expérimentales plus étendues avant de les publier.

<sup>2)</sup> Helv. **25**, 712 (1942).