

165. Recherches sur l'électrolyse avec courant ondulé. III. Observations sur l'attaque des électrodes de platine et la formation de l'ozone sous l'effet du courant alternatif et du courant ondulé¹⁾, à différentes fréquences et à différentes concentrations des solutions aqueuses d'acide sulfurique

par E. Briner et A. Yalda.

(29 VII 43)

Au cours d'un précédent travail²⁾, nous avons fait quelques constatations, sur lesquelles il nous paraît intéressant de revenir. Nous avons signalé la production, dans certaines conditions, d'un corps rouge-brun résultant de l'attaque de la lame de platine poli servant d'anode. Nous avons présumé alors que ce corps était un oxyde supérieur de platine³⁾. Notre attention a été d'autant plus retenue par ce phénomène qu'il coïncide — ce qui, du moins à notre connaissance, n'avait pas été reconnu auparavant — avec la forte diminution et même avec l'arrêt de production d'ozone, que nous avons relevé précédemment.

L'attaque et la dissolution du platine sous l'effet du courant a fait l'objet de nombreuses études, dont nous rappellerons seulement quelques résultats plus spécialement en rapport avec nos observations. Les solutions d'acide sulfurique — notre étude a porté uniquement sur des électrolyses de ces solutions — n'attaquent que très peu les électrodes de platine en courant continu⁴⁾ sauf aux densités de courant extrêmement élevées⁵⁾. Avec le courant alternatif seul, il se produit une désagrégation des électrodes aboutissant, comme on le sait depuis longtemps⁶⁾, à la formation du noir de platine (électrode platinée).

En revanche, l'attaque des électrodes de platine est beaucoup plus accentuée lorsqu'on superpose le courant alternatif au courant continu. Déjà en 1898, Margules⁷⁾ avait observé que l'anode de platine subissait une attaque caractérisée par la production d'un dépôt jaune associé à une dissolution plus ou moins marquée. Le produit a été analysé ultérieurement⁸⁾ et répond à la formule d'un sulfate. Ruer⁹⁾, auquel on doit une

1) Rappelons que l'on entend sous ce nom le courant obtenu par superposition d'un alternatif au continu.

2) E. Briner et A. Yalda, *Helv.* **26**, 1162 (1943).

3) En réalité, comme on le verra plus loin, il s'agit d'un mélange de peroxyde et de sulfate de platine.

4) C. Marie (*C. r.* **145**, 117 (1907)) a néanmoins constaté, après une électrolyse prolongée, que l'anode se recouvre d'une pellicule brune, qu'il considère comme un peroxyde de platine.

5) Mac Leod, *Soc.* **49**, 591 (1886).

6) Le premier observateur de ce phénomène est A. de la Rive (*Mémoires de la Sté de Phys. et d'Hist. nat. de Genève*, **8**, 1838 et *C. r.* **7**, 1061 (1838)); il l'attribue aux oxydations et réductions successives s'opérant sur l'électrode.

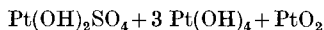
7) *Wiedemann's Ann. Physik* **65**, 629 (1898).

8) *Stuchlik, B.* **37**, 2913 (1903).

9) *Z. physikal. Ch.* **44**, 81 (1903).

étude approfondie de cette question, a effectué de nombreux essais en superposant au courant continu un courant alternatif à différentes fréquences comprises entre 2000 et 3600 cycles/seconde. Il constata de notables dissolutions de l'anode de platine dans l'acide sulfurique à la concentration 66%, à condition que l'intensité du courant alternatif soit suffisamment élevée.

D'après les analyses de la solution colorée en jaune-brun qui résulte de ces opérations, le platine dissous se retrouve sous forme d'un complexe de sulfate basique et de peroxyde, auquel *Ruer* attribue la formule:



répondant aux teneurs Pt 72,71%, SO_3 5,97%. Le mécanisme admis par *Ruer* paraît bien correspondre aux faits: la désagrégation de l'électrode sous l'effet du courant alternatif rend le métal plus sensible à l'action oxydante du courant continu à l'anode, ce qui donne lieu à la formation de peroxyde; d'autre part, l'action réductrice exercée sur ce peroxyde durant une fraction de la période produit un oxyde inférieur de platine se dissolvant comme sulfate.

Dans les essais dans lesquels nous avons fait varier la fréquence et l'intensité du courant alternatif superposé, la surface de l'anode et la concentration de l'acide sulfurique, nous avons obtenu une formation plus marquée d'un dépôt pelliculaire sur l'anode, dans des conditions bien déterminées — elles seront indiquées plus loin, dans la partie expérimentale — notamment, lorsque l'intensité maximum du courant alternatif dépasse l'intensité du courant continu; dans ce cas, l'anode devient cathode pendant une partie de la période. L'analyse du dépôt a donné une teneur plus faible en platine et plus forte en soufre que celle trouvée par *Ruer* pour le corps dissous. L'attaque du platine dans nos essais s'effectuerait selon le mécanisme indiqué plus haut, mais avec une solubilisation moins rapide du peroxyde et du sulfate constituant le dépôt.

Au sujet de la coïncidence de la formation de la pellicule et de l'arrêt, ou en tous cas de la forte diminution de la production d'ozone, il convient de la rattacher à un phénomène qui nous semble avoir la même origine: la forte atténuation des actions réductrices à la cathode lorsque celle-ci est recouverte d'une pellicule, selon les constatations faites par *E. Müller*¹⁾.

En ce qui concerne l'ozone, il faudrait donc admettre que l'oxygène actif, vraisemblablement de l'oxygène atomique, qui est à l'origine de la production d'ozone selon le processus $\text{O}_2 + \text{O} = \text{O}_3$, accomplit son action à l'état adsorbé dans la couche superficielle de l'anode de platine poli²⁾.

¹⁾ Z. El. Ch. 5, 469 (1899); 8, 909 (1902). Selon le procédé, de grand intérêt technique, de cet auteur, l'addition à la solution des chlorures alcalins d'un peu de chromate empêche la réduction de l'hypochlorite à la cathode par suite de la formation, sur cette dernière, d'une mince pellicule d'oxyde de chrome.

²⁾ Il y aura lieu d'examiner à ce même point de vue l'arrêt ou la forte atténuation des actions réductrices à la cathode tel qu'on l'a constaté (*E. Briner et H. Hoejer*, Helv. 26, 913 (1943)), lorsque le courant alternatif superposé au continu est suffisamment intense.

Un autre phénomène qui a retenu notre attention dans ces recherches est la formation de l'ozone par le courant alternatif seul. A notre connaissance, un tel phénomène n'a été signalé jusqu'à présent que dans le mémoire consacré par *E. H. Archibald* et *H. von Wartenberg*¹⁾ à la production de l'ozone au moyen du courant ondulé. Ces auteurs ne s'intéressent d'ailleurs pas autrement à cette formation, que pour la faire intervenir comme petite correction dans le calcul des rendements de production de l'ozone, qu'ils rapportent au courant continu. Des précisions sur cette question méritent cependant d'être données, car elles peuvent apporter des renseignements sur la durée des processus qui s'accomplissent aux électrodes.

A priori, on pouvait bien s'attendre à la production d'ozone par le courant alternatif lorsque les fréquences sont assez faibles pour que l'ozone engendré à l'électrode, lorsque celle-ci est anode, ait le temps d'échapper à l'action réductrice intervenant sur cette même électrode durant l'alternance suivante.

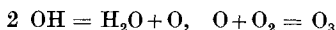
La série la plus caractéristique de nos essais sur ce phénomène se rapporte au passage du courant alternatif à différentes fréquences dans des solutions d'acide sulfurique à 66 %; aux concentrations plus ou moins élevées, le dégagement d'ozone n'est pas suffisamment appréciable. Nous avons constaté que la production d'ozone, nulle à la fréquence 1800 cycles/seconde, commence à se manifester à la fréquence 50 cycles/seconde pour devenir dosable en des quantités de plus en plus marquées lorsqu'on passe aux fréquences 33, 23 et 11 cycles/seconde. Il convient cependant de noter que cette production d'ozone n'est pas persistante, car, comme on l'a rappelé plus haut, l'action du courant alternatif a pour effet de recouvrir les électrodes primitivement polies de noir de platine, ce qui met fin à la formation d'ozone²⁾.

Ainsi, dans les conditions précitées, le temps minimum nécessaire aux processus de formation et de dégagement de l'ozone produit par électrolyse est approximativement égal à la moitié de la période du courant à 50 cycles/seconde, c'est-à-dire à $\frac{1}{100}$ de seconde environ. C'est en effet après ce laps de temps que se produit l'alternance suivante, qui change la polarité de l'électrode. Aux fréquences plus faibles, l'ozone est de plus en plus abondant, car le temps à disposition pour ces processus est plus long; $\frac{1}{66}$ de seconde à 33 cycles/seconde, jusqu'à $\frac{1}{22}$ de seconde à 11 cycles/seconde. Cette durée approximative de $\frac{1}{100}$ de seconde se rapporte à l'ensemble des processus qui aboutissent à la production de l'ozone. Il y aura lieu de chercher à connaître, par des moyens appropriés, les durées particulières à chacun

¹⁾ Z. El. Ch. 17, 812 (1911).

²⁾ L'effet défavorable exercé par le noir de platine a été étudié précédemment à plusieurs reprises; voir notamment *E. Briner* et *A. Yalda*, Helv. 24, 1328 (1941).

des processus successifs qui interviennent¹⁾, tels que décharge des ions OH', et les réactions



Nous relèverons encore quelques autres constatations plus loin dans la partie expérimentale.

Partie expérimentale.

Sur les méthodes de travail et les appareils, nous renvoyons à nos mémoires antérieurs, où l'on trouvera leur description.

Il convient cependant d'indiquer, au sujet des courants alternatifs à des fréquences supérieures et inférieures à celle du réseau (50 cycles/seconde) utilisée seule dans les recherches précédentes, qu'ils ont été obtenus à l'aide de deux alternateurs: un alternateur donnant des fréquences supérieures à 1000 et un petit alternateur²⁾ donnant des fréquences de 11, 22 et 33.

Tous les essais ont été faits dans l'électrolyseur à deux compartiments mentionné et décrit dans nos précédentes publications. Les anodes sur lesquelles se produisent les phénomènes étudiés ont toujours été des lames de platine poli; dans la plupart des essais, l'anode était une plaque carrée de 1 cm. de côté et la cathode une lame de 4,5 cm. × 1,5 cm.

La température commune à tous les essais est 0° environ, réalisée en immergeant l'électrolyseur dans un bain réfrigérant. Dans les tableaux, Conc. H₂SO₄ désigne la concentration de l'acide sulfurique en %; I_c l'intensité du courant continu; I_{tot} l'intensité totale; I_a l'intensité efficace du courant alternatif; I_m l'intensité maximum du courant alternatif, toutes ces intensités étant données en ampères. I_a, I_c et I_m sont reliés par $I_{\text{tot}} = \sqrt{I_a^2 + I_c^2}$ et $I_m = I_a \sqrt{2}$ ³⁾.

Au sujet des tensions, il y a lieu de remarquer que, comme dans les mesures précédentes, et en accord avec les constatations des auteurs qui se sont occupés de cette question, la superposition de l'alternatif au continu diminue toujours la tension continue aux bornes de l'électrolyseur, de même que les forces contre-électromotrices.

Les premières séries d'essais ont été consacrées à déterminer les conditions plus spécialement favorables au dépôt, par le courant ondulé, d'un corps rouge-brun sur la lame de platine anodique. Dans le tableau I, donnant les résultats de ces essais, les constatations relatives à ce dépôt sont mentionnées dans la colonne « observations »; la formation du dépôt est indiquée par l'abréviation d.R.B.

Après avoir utilisé des électrodes de différentes surfaces, nous avons constaté que, pour les intensités continues auxquelles nous avons opéré (ordre de 1 ampère), c'était la lame anodique d'une surface de 1 cm² qui donnait lieu aux constatations les plus nettes; tous les résultats relatés plus loin se rapportent à cette électrode.

¹⁾ La production de l'oxygène atomique par décharge des ions SO₄'' et par la réaction ultérieure SO₄'' + H₂O = H₂SO₄ + O est considérée comme moins probable. Quant aux ions O'', on admet que leur concentration est négligeable par rapport à celle des ions OH'. Voir sur ce sujet les traités d'électrochimie, notamment *Glasstone*, *Electrochimie des solutions*, traduction française, 1906. Ces processus ont été examinés aussi dans un de nos mémoires précédents (*E. Briner et A. Yalda*, *Helv.* **25**, 1188 (1942)) à propos de la réversibilité de l'électrode d'ozone.

²⁾ Cet appareil a été mis obligeamment à notre disposition par M. le Prof. *P. Wenger*, Directeur du Laboratoire de Chimie analytique, auquel nous adressons nos vifs remerciements.

³⁾ Voir, sur ces relations, les mémoires précédents.

Tableau I.

Fréquence	I _c	I _{tot}	I _a	I _m	Observations
<i>Conc. H₂SO₄ 38%.</i>					
11	1	1,25	0,75	1,05	dRB; pas d'ozone
11	1	1,5	1,12	1,57	pas de dRB; ozone
11	1	2	1,73	2,42	pas de dRB; ozone
22	1	1,25	0,75	1,05	pas de dRB; ozone
22	1	1,5	1,12	1,57	pas de dRB; ozone
22	1	2	1,73	2,42	pas de dRB; ozone
33	1	1,25	0,75	1,05	pas de dRB; ozone
33	1	1,35	0,9	1,26	dRB; pas d'ozone
33	1	1,5	1,12	1,57	dRB; pas d'ozone
50	1	1,25	0,75	1,05	dRB; pas d'ozone
50	1	1,50	1,12	1,57	dRB; pas d'ozone
1800	1	1,15	0,51	0,71	pas de dRB; ozone
1800	1	1,25	0,75	1,05	pas de dRB; ozone
1800	1	1,5	1,12	1,57	pas de dRB; ozone
<i>Conc. H₂SO₄ 66%.</i>					
11	1	1,15	0,51	0,71	pas de dRB; ozone
11	1	1,25	0,75	1,05	pas de dRB; ozone
50	1	1,25	0,75	1,05	pas de dRB; ozone
50	1	1,5	1,12	1,57	pas de dRB; ozone
1800	1	1,25	0,75	1,05	pas de dRB; ozone
1800	1	1,5	1,12	1,57	pas de dRB; ozone
<i>Conc. H₂SO₄ 5,2% (voisine de la solution 1-N).</i>					
50	1	1,25	0,75	1,05	dRB; pas d'ozone
50	1	1,5	1,12	1,57	dRB; pas d'ozone
1800	0,85	1,15	0,77	1,078	pas de dRB; ozone
1800	0,85	1,25	0,91	1,27	pas de dRB; ozone
1800	0,85	1,50	1,2	1,68	pas de dRB; ozone

Comme il résulte de ces essais, le dépôt du corps rouge-brun a été plus marqué en superposant au continu un alternatif d'intensité maximum supérieure à celle du continu et en opérant dans la solution de concentration 38%. La pellicule constituant le dépôt se détache curieusement d'un seul coup lorsqu'on interrompt l'alternatif en laissant le continu; elle flotte dans la solution dans laquelle elle se dissout partiellement. En revanche, la pellicule reste adhérente lorsqu'on coupe seulement le continu; on notera que la formation de la pellicule coïncide avec l'arrêt de production de l'ozone; l'explication en a été donnée plus haut.

Aux fins d'analyse, nous avons recueilli, dans diverses opérations, des petites quantités du dépôt pelliculaire; elles ont été lavées dans l'alcool à 95%, puis à l'alcool absolu

(dans lequel le corps est insoluble) jusqu'à neutralité du liquide de lavage. Après filtration, le corps a été séché sous vide en présence de chlorure de calcium.

Dans les analyses¹⁾, nous avons pris en considération les teneurs en platine (déterminées par calcination) et en soufre (déterminées par traitement du corps à l'eau régale et précipitation par du chlorure de baryum. Voici les résultats obtenus pour trois échantillons:

	Pt	S
1)	62,1%	—
2)	62,5%	4,1%
3)	58,9%	4,3%

Par rapport au corps obtenu à l'état dissous par *Ruer*, le dépôt pelliculaire renferme moins de platine (*Ruer* 72,71%) et un peu plus de soufre (*Ruer* 5,97% SO₃, soit 2,4% S); il contient donc davantage de sulfate et surtout de corps peroxydiques.

Dans la seconde série d'essais, nous avons procédé à quelques mesures destinées à compléter les déterminations dont les résultats ont été communiqués dans le mémoire précédent et qui se rapportent au courant ondulé à la fréquence 50 cycles/seconde. Dans ces essais, qui portent sur l'électrolyse de l'acide sulfurique à 38 %, on a constaté, en superposant au continu des courants alternatifs à 1800 cycles/seconde ou à 11 cycles/seconde, que la tension du courant continu était abaissée, de même qu'on l'a relevé pour la fréquence 50. La formation du corps rouge-brun s'est manifestée à la fréquence 11 pour une intensité alternative maximum, un peu supérieure à celle du continu avec, comme toujours, forte diminution de la production de l'ozone. A la fréquence 1800, il ne s'est pas produit de dépôt rouge-brun, même à une fréquence alternative maximum très supérieure à l'intensité du continu.

Dans une troisième série d'essais, nous nous sommes spécialement occupés de la production d'ozone par le courant alternatif seul, en faisant varier la fréquence du courant et la concentration de l'acide sulfurique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II. Les observations portent toujours sur les particularités qui se manifestent à l'électrode de platine poli d'une surface de 1 cm², l'autre électrode étant une lame de platine platiné, dimensions 4,5 × 1,5 cm.

Comme on le voit, l'ozone se produit en quantités faibles mais appréciables et dosables — elles sont mesurées par le nombre de cm³ de thiosulfate — lorsque la solution est modérément concentrée en acide sulfurique et lorsque la fréquence est suffisamment faible, 50 cycles/seconde et au-dessous; ces quantités augmentent d'ailleurs avec la diminution de fréquence.

Dans la première partie de ce mémoire, on a relevé que les données ainsi obtenues permettaient de se faire une idée approximative du

¹⁾ Elles ont été faites dans le laboratoire d'analyse microchimique du Professeur P. Wenger, à l'Ecole de Chimie.

temps nécessaire au processus électrochimique aboutissant au dégagement d'ozone à l'anode.

Tableau II.

Concentration	Fréquence	I_a	Observations
92%	1800	1	pas d'ozone
66%	1800	1	pas d'ozone
38%	1800	1	pas d'ozone
5,2%	1800	1	pas d'ozone
92%	50	1,25	pas d'ozone, platinage rapide
66%	50	1,25	faible dégag. ozone, jusqu'au platinage
38%	50	1,25	platinage; pas d'ozone
5,2%	50	1,25	platinage; pas d'ozone
92%	33	1,25	platinage; pas d'ozone
66%	33	2	ozone (1 cm ³ thiosulfate 0,01-N jusqu'au platinage)
38%	33	2	platinage; pas d'ozone
5,2%	33	1,25	platinage; pas d'ozone
92%	23	1,25	platinage; pas d'ozone
66%	23	1,25	dégag. ozone (1,5 cm ³ thiosulfate 0,01-N jusqu'au platinage)
38%	23	2	platinage; pas d'ozone
5,2%	23	1,25	platinage; pas d'ozone
92%	11	1,25	platinage; pas d'ozone
66%	11	1,25	ozone (2 cm ³ thiosulfate 0,01-N jusqu'au platinage)
38%	11	1,25	platinage; pas d'ozone
5,2%	11	1,25	platinage; pas d'ozone.

RÉSUMÉ.

On a établi les conditions dans lesquelles se produit, à l'anode, un dépôt pelliculaire — formé par un mélange de sulfate et de peroxyde de platine — dans l'électrolyse de l'acide sulfurique au moyen d'un courant ondulé.

On explique pourquoi la diminution ou l'arrêt de production de l'ozone coïncide avec la formation de cette pellicule.

Dans l'étude de l'action du courant alternatif sur des solutions d'acide sulfurique, on a observé, dans des conditions bien déterminées, une production d'ozone — que l'on a dosé — lorsque la fréquence du courant est suffisamment faible.

La connaissance de ces fréquences limites permet d'évaluer approximativement la durée nécessaire à l'ensemble des processus aboutissant à la formation d'ozone par électrolyse.

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