

## 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexan (XVII).

0,5 g Alkohol XIII wurden in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig in Gegenwart von 20 mg PtO<sub>2</sub> bis zur Sättigung gegen C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> hydriert. Dauer 1 ½ Stunden. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung mit NaOH neutralisiert und hierauf mit Äther ausgezogen. Der gesättigte Alkohol XVII zeigte Sdp.<sub>10</sub> 95–96°. Das *Allophanat* schmolz bei 166–167°. Bei der Mischprobe mit einem Präparat von (±)-Dihydro-cyclolavandulyl-allophanat vom Smp. 163–164° wurde ein Mischmp. von 156–157° beobachtet.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt.

## Zusammenfassung.

1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(4) wurde synthetisch dargestellt. Es ist mit Cyclolavandulol nicht identisch.

Die Dihydroderivate der beiden Substanzen sowie die beim oxydativen Abbau erhaltenen Abbauprodukte der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> sind ebenfalls voneinander verschieden.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

### 144. Séparation de substances à l'aide d'une faible différence de potentiel<sup>1)</sup>

par J. Piguet, W. Kuhn et H. Kuhn.

(26 IV 51)

## I. Introduction.

W. Kuhn & H. Martin ont décrit précédemment un principe général de multiplication<sup>2)</sup> utilisable pour la séparation de substances difficiles à séparer. Dans des travaux ultérieurs ce principe a été appliqué à des exemples précis. Il a été montré que de faibles effets de séparation, appelés «*effets simples*», qui se produisent dans des mélanges gazeux ou dans des solutions, par exemple sous l'effet d'un champ de gravité ou de différences de températures, peuvent être en principe multipliés autant qu'on le désire. Cette multiplication est obtenue en faisant circuler le mélange d'une façon appropriée. De tels procédés de multiplication sont par exemple: la distillation fractionnée<sup>3)</sup>, la séparation de mélanges de gaz soumis à un champ de gravité artificiel<sup>4)</sup>, la séparation de racémates basée sur les coefficients de température d'absorption différents<sup>5)</sup>, ainsi que la séparation de substances par thermodiffusion<sup>6)</sup>.

Dans ce travail nous nous donnons comme tâche de rechercher, en nous basant sur le principe de multiplication, s'il est possible de séparer des substances à l'aide de faibles différences de potentiel.

<sup>1)</sup> Une représentation plus détaillée des considérations et des résultats expérimentaux se trouve dans la thèse de J. Piguet, Bâle 1946.

<sup>2)</sup> H. Martin & W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (A) **189**, 317 (1941).

<sup>3)</sup> W. Kuhn, Helv. **25**, 252 (1942).

<sup>4)</sup> H. Martin & W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (A) **189**, 219 (1941).

<sup>5)</sup> H. Martin & W. Kuhn, Z. El. Ch. **47**, 216 (1941).

<sup>6)</sup> K. Clusius & G. Dickel, Naturwiss. **26**, 546 (1938); **27**, 148 (1939).

a) *Effet simple*. Considérons une solution entre deux électrodes (fig. 1), par exemple une solution de nitrate d'argent entre deux électrodes d'argent  $P_0$  et  $P_a$ . Nous trouvons dans une telle solution deux espèces d'ions qui se différencient par leur comportement lors de la mise sous tension des électrodes. Les ions du premier type, dans notre cas les ions  $Ag^+$ , ont la propriété de prendre part aux réactions sur les électrodes; les autres, dans notre cas les ions  $NO_3^-$ , n'ont pas cette propriété. Nous distinguerons ces deux types d'ions en appelant les premiers: *ions actifs*, et les seconds: *ions inactifs*. Par exemple dans le cas d'une solution de nitrates d'argent et de césium entre des électrodes d'argent, les ions argent seront actifs tandis que les ions nitrate et césium seront inactifs.

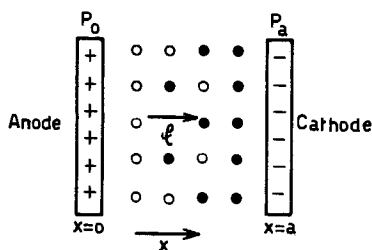


Fig. 1.

*Effet simple.*

Les ions inactifs s'accumulent près de l'une ou l'autre des électrodes selon la grandeur et le signe de la charge.

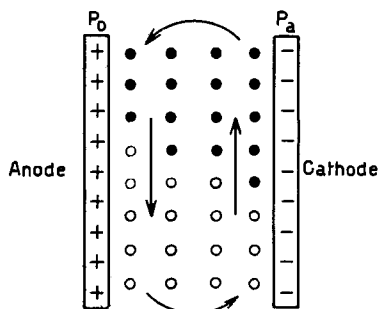


Fig. 2.

*Multiplication de l'effet simple.*

Selon la circulation indiquée, l'une des sortes d'ions inactifs s'accumule à l'extrémité supérieure, l'autre sorte à l'extrémité inférieure de l'appareil.

Appliquons une tension entre les deux électrodes. Les ions actifs, dont nous nous occuperons spécialement, ne se répartissent pas régulièrement dans l'espace à disposition; au contraire ils s'accumulent près de l'une ou l'autre électrode selon la grandeur et le signe de la charge. Si la charge d'une particule est égale à la charge élémentaire  $-e$ , comme c'est le cas chez les ions  $NO_3^-$ , la différence d'énergie potentielle  $U$  correspondant au transport d'une particule de l'anode à la cathode est égale à:

$$U = e \cdot E_{\text{sol.}}, \quad (1)$$

où  $E_{\text{sol.}}$  est la différence de potentiel dans la solution entre les deux plaques. Appelons les concentrations de ces ions inactifs, au voisinage des électrodes,  $C_{x=0}$  près de l'anode et  $C_{x=a}$  près de la cathode (fig. 1). Selon le principe de *Maxwell* et *Boltzmann*, ces concentrations ne seront pas égales, mais on aura:

$$C_{x=a} = C_{x=0} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} = C_{x=0} \cdot e^{-\frac{e \cdot E_{\text{sol.}}}{kT}}. \quad (2)$$

Remarquons que la grandeur  $\varepsilon \cdot E_{\text{sol.}}/kT$  est, pour  $T = 291^{\circ}$  abs., déjà égale à 1 pour  $E_{\text{sol.}} = 8,4 \cdot 10^{-5}$  unités électrostatiques absolues (25 millivolts). Nous voyons ainsi qu'il est possible d'obtenir des différences de concentration importantes même en appliquant de faibles champs électriques.

Si entre les électrodes se trouvent des particules de charges de différentes grandeurs et même de signes différents, les changements de concentration de ces particules seront de même de différentes grandeurs et de signes différents. Il se produira donc des effets soit de concentration soit de séparation. Comme nous l'avons dit, il n'est pas nécessaire d'utiliser des champs intenses pour obtenir des effets de concentration ou de séparation notables; de même de faibles différences dans la charge des diverses particules suffisent pour obtenir une certaine séparation en appliquant des champs électriques moyens. Nous pensons ici par exemple aux mélanges de protéines où, à cause de petites différences de point iso-électrique, de petites différences de charge apparaissent à un pH donné.

Si nous essayons de réaliser des différences de concentration dans une solution aqueuse, par exemple en soumettant à un champ électrique une solution contenant des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et des protéines, nous nous heurtons à une difficulté. Appliquons par exemple 0,2 volts à deux électrodes de platine plongeant dans la solution. Il ne passe un courant que pendant un temps très court; temps nécessaire pour que l'une des électrodes se recouvre d'un peu d'hydrogène et l'autre d'un peu de chlore. Il apparaît alors à l'anode et à la cathode une chute de potentiel de l'électrode vis-à-vis de la solution, d'une grandeur et d'un signe tels que pratiquement tout le potentiel appliqué est localisé aux surfaces de séparation électrode-solution. Dans la solution même il n'y a pratiquement plus de différence de potentiel  $E_{\text{sol.}}$  et par conséquent pratiquement plus de différences de concentration des particules chargées en solution.

Dans la mesure où l'hydrogène dégagé cathodiquement (sous faible pression partielle) se dissout dans la solution et diffuse vers l'anode et que de même le chlore dégagé anodiquement diffuse vers la cathode, il subsiste, dans l'exemple considéré, un petit courant appelé «*courant restant*»<sup>1)</sup>. Correspondant à ce courant, et à la résistance ohmique de la solution, on observera dans celle-ci une très petite chute de potentiel  $E_{\text{sol.}}$  qui détermine de faibles différences de concentrations selon l'équation (2).

Puisque les différences de potentiel  $E_{\text{sol.}}$  dans la solution et par conséquent les effets de séparation de particules chargées «*inactives*» n'apparaissent qu'avec des courants restants, les cas d'un intérêt particulier seront ceux où ces courants auront une certaine valeur tels ceux

<sup>1)</sup> Foerster, Elektrochemie der wässrigen Lösungen, 4ème édit., Leipzig 1923, p. 285, 304, 344.

qui apparaissent lors d'«*électrolyses d'oxydo-réduction réversibles*»<sup>1)</sup>. Puisque l'existence de ces courants est liée aux phénomènes sur les électrodes (loi de *Faraday*), le potentiel  $E_{\text{sol}}$  et la possibilité de séparation de substances «*inactives*» sont en réalité étroitement liés à ces phénomènes sur les électrodes.

Des différences de concentration de particules chargées inactives ne pourront donc *pas constituer un phénomène isolé*; elles seront toujours accompagnées, plus exactement rendues possibles, par des courants dans la solution et par conséquent par des différences de concentration d'autres particules qui, elles, participent aux phénomènes se déroulant aux électrodes (particules actives).

Notre cas primitif de particules chargées inactives, se trouvant dans un champ électrique, doit être élargi en considérant qu'à côté de ces particules, des particules actives sont nécessairement présentes. Bien que tout le problème doive être traité et résolu, et que les séparations de particules actives seules présentent dans certains cas un intérêt, nous nous intéresserons tout spécialement aux possibilités d'*enrichir ou de séparer des particules chargées inactives*. La différence de concentration que nous pouvons attendre comme effet simple sera donnée par la relation (2); elle dépendra principalement de  $E_{\text{sol}}$ . C'est pour cette raison que nous rechercherons quel potentiel  $E_{\text{sol}}$  apparaît à l'application d'un potentiel total  $E$  et dans quels cas  $E_{\text{sol}}$  sera maximum.

Comme mesure de l'effet simple de concentration sur une électrode d'un seul ion inactif (par exemple la concentration de l'ion césium sur la cathode, dans une solution de nitrates d'argent et de césium entre deux électrodes d'argent), nous utiliserons le *facteur de concentration*  $\alpha$ . Ce facteur sera défini par la relation:

$$C_{x=a} = C_{x=0} \cdot e^{\alpha}, \quad (3)$$

selon (2) on a pour le cas où l'ion inactif a la charge  $-\varepsilon$ :  $\alpha = -\varepsilon \cdot E_{\text{sol}}/kT$  et pour le cas général d'un ion inactif de charge  $Z_v \cdot \varepsilon$ :

$$\alpha = Z_v \cdot \frac{\varepsilon \cdot E_{\text{sol}}}{kT}. \quad (4)$$

Comme mesure de l'effet simple de séparation de deux sortes d'ions inactifs (par exemple la séparation des ions  $K^+$  et  $Mg^{++}$  dans une solution diluée de nitrates d'argent, de potassium et de magnésium entre deux électrodes d'argent) nous utiliserons le *facteur de séparation*  $\delta$ . Ce facteur est défini par la relation:

$$\frac{C_{1,x=a}}{C_{2,x=a}} = \frac{C_{1,x=0}}{C_{2,x=0}} \cdot e^{\delta_{1,2}}, \quad (5)$$

où les concentrations des deux sortes d'ions 1 et 2 à séparer sont  $C_{1,x=0}$  et  $C_{2,x=0}$  à l'anode et  $C_{1,x=a}$  et  $C_{2,x=a}$  à la cathode.

<sup>1)</sup> Nous appelons «*électrolyse d'oxydo-réduction réversible*» l'électrolyse d'un ion se trouvant à deux valences différentes et passant de la valence inférieure à la valence supérieure à l'anode, de la valence supérieure à la valence inférieure à la cathode, ces deux réactions étant réversibles.

De (3), (4) et (5) on trouve pour les ions inactifs:

$$\delta_{1,a} = \alpha_1 - \alpha_2 = \frac{\varepsilon \cdot E_{\text{sol.}}}{kT} (Z_1 - Z_2), \quad (6)$$

où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les facteurs de concentration,  $Z_1$  et  $Z_2$  les valences des ions 1 et 2.

b) *Multiplication*. Représentons-nous une circulation de l'électrolyte (fig. 2) obtenue par exemple par un entraînement mécanique. La solution voisine de l'anode  $P_0$  s'écoule vers le bas de l'appareil, la solution voisine de la cathode s'écoule vers le haut.

Provoquons maintenant un effet simple, perpendiculairement à la direction des flèches de la figure 2, par exemple en appliquant un champ électrique entre  $P_0$  et  $P_a$ , de telle façon qu'une sorte d'ions inactifs se concentre vers l'électrode  $P_a$ . Nous voyons que la solution enrichie s'écoule vers le haut, passe de  $P_a$  à  $P_0$  et de là s'écoule vers le bas. Après ce changement de direction l'effet se produit à nouveau entre les plaques, c'est-à-dire qu'on obtient à nouveau la concentration relative des ions considérés sur  $P_a$ . L'effet de séparation augmente. Ces faits se répètent jusqu'à obtention d'un état stationnaire.

Comme nous l'avons vu précédemment les ions actifs aussi bien que les ions inactifs subissent l'effet de concentration; ces deux sortes de changement de concentration seront multipliées *ensemble*, à moins de dispositifs spéciaux pour neutraliser l'une des multiplications.

Prenons par ex. le cas de la séparation du césium d'un mélange de nitrate de césium et de nitrate d'argent, à l'aide d'une électrolyse entre deux électrodes d'argent. Les ions  $\text{Cs}^+$  se concentrent au voisinage de la cathode et seront accumulés à l'extrémité supérieure de l'appareil de la figure 2. Les ions  $\text{NO}_3^-$  et les ions actifs  $\text{Ag}^+$  se trouvent de préférence au voisinage de l'anode et s'accumulent à la partie inférieure de notre appareil. Pour éviter cette concentration indésirable de nitrate d'argent à la partie inférieure et l'appauvrissement correspondant à la partie supérieure, nous devons continuellement ajouter une petite quantité de nitrate d'argent à la partie supérieure et en enlever à la partie inférieure.

Dans les travaux déjà mentionnés de *W. Kuhn & H. Martin* se trouvent des expressions quantitatives concernant l'effet de multiplication; il a été montré que le nombre de séparations successives  $N$  dépend de la vitesse de la circulation. Dans les meilleures conditions on a, après obtention de l'état stationnaire:  $N = L/a$ , où  $L$  est la longueur de l'appareil et  $a$ , la distance entre les plaques.

## II. Etude quantitative de l'état stationnaire d'une électrolyse d'oxydo-réduction réversible<sup>1)</sup>.

a) *Etat stationnaire*. Prenons le cas d'une solution équimoléculaire des sulfates ferreux et ferrique se trouvant entre deux électrodes de

<sup>1)</sup> Certains auteurs se sont intéressés à des cas particuliers, spécialement dans le but de déterminer la vitesse de diffusion de ions en mesurant le courant obtenu au cours d'une telle électrolyse. Ce sont: *M. Plank*, *Wiedemann's Ann.* **39**, 178 (1890); *F.-G. Cottrell*, *Z. physikal. Ch.* **42**, 385 (1893); *A. Eucken*, *Z. physikal. Ch.* **59**, 72 (1907).

platine et appliquons à ces électrodes une faible tension (par ex. 0,2 volts). L'anode prend un potentiel plus positif que le potentiel d'oxydo-réduction de la solution, d'où oxydation. La cathode au contraire prend un potentiel plus négatif, d'où réduction. Les ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sont créés à l'anode et éliminés à la cathode; les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sont créés à la cathode et éliminés à l'anode. Il en résulte des différences de concentration à l'intérieur de la solution qui sont limitées par la diffusion et par l'action du champ électrique sur les ions. Le système initial, dérangé dans son équilibre par l'application d'une différence de potentiel, tend vers un nouvel équilibre: un état stationnaire. C'est cet état stationnaire que nous considérons au cours de notre étude.

Remarquons que si nous augmentons la différence de potentiel, nous obtenons des différences de concentration de plus en plus grandes jusqu'au moment où la diffusion n'est plus capable de rétablir un équilibre. Il se produit alors un autre phénomène aux électrodes: dégagement gazeux par ex. La composition totale de la solution qui jusqu'alors était restée la même, change. Dès ce moment l'électrolyse cesse d'être une électrolyse d'oxydo-réduction réversible. C'est pourquoi dans tous nos essais nous n'utiliserons que des tensions inférieures à la tension de décomposition.

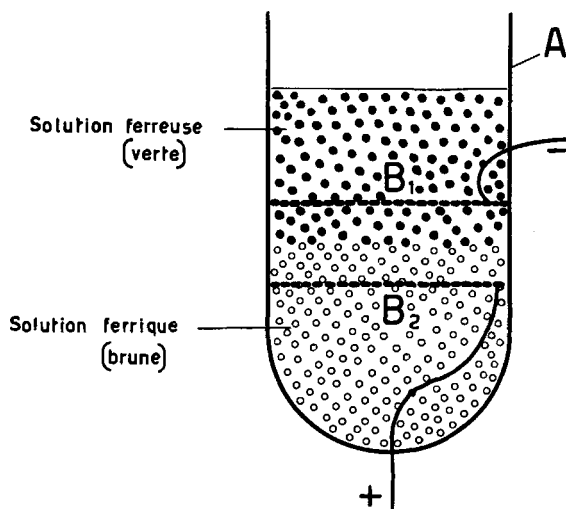


Fig. 3.

Etat stationnaire obtenu lors de l'électrolyse d'une solution équimoléculaire des sulfates ferreux et ferrique sous une tension de 0,2 volts (tension inférieure à la tension caractéristique nécessaire à un dégagement gazeux; solution 0,01-n. en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ).

A récipient en verre.

$B_1$  et  $B_2$  cathode et anode (électrodes rondes en treillis de platine).

Pour obtenir expérimentalement l'état stationnaire en question, il est nécessaire d'éviter l'apparition de courants de convection. C'est ce que réalise l'appareil de la figure 3. Les électrodes sont placées

horizontalement l'une sur l'autre, l'anode étant l'électrode inférieure. La solution ferreuse de poids spécifique plus faible se forme sur la cathode et se superpose à la solution ferrique de poids spécifique plus élevé qui se forme sur l'anode.

b) *Relations fondamentales.* (Les grandeurs exprimées en unités conventionnelles (volt, amp., joule) sont distinguées de celles exprimées en unités électro-statiques absolues par un apostrophe.)

Soient:

$N_L$	= Nombre d' <i>Avogadro</i> par mol.-g.
$\mathfrak{E}, \mathfrak{E}'$	= intensité du champ électrique en unités électro-statiques absolues (respectivement volts/cm) dans la direction des $x$ positifs (fig. 1). ( $\mathfrak{E}' = 300 \mathfrak{E}$ .)
$\varepsilon$	= charge élémentaire (unités électrostatiques absolues).
$E, E'$	= tension aux électrodes en unités électrostatiques absolues respectivement en volts ( $E' = 300 E$ ).
$E_{\text{sol.}}, E'_{\text{sol.}}$	= différence de potentiel dans la solution entre les deux électrodes (en unités électrostatiques absolues, respectivement en volts; $E'_{\text{sol.}} = 300 E_{\text{sol.}}$ ).
$F'$	= constante de <i>Faraday</i> en coulomb par mol.-g ( $F' = 96500$ ).
$k$	= constante de <i>Boltzmann</i> (erg, degré <sup>-1</sup> ).
$R'$	= constante des gaz en joule par degré ( $R' = 8,31$ ).
$T$	= température absolue.
$i, i'$	= courant obtenu au cours de l'électrolyse par cm <sup>2</sup> d'électrode (unités électrostatiques absolues respectivement amp. cm <sup>-2</sup> [ $i' = i/(3 \cdot 10^9)$ ]).
$C_\nu$	= concentration de l'ion $\nu$ en ion-g cm <sup>-3</sup> .
$Z_\nu$	= nombre de charges élémentaires de l'ion $\nu$ .
$\mu_\nu$	= mobilité de l'ion $\nu$ , c'est-à-dire vitesse en cm sec <sup>-1</sup> sous l'action d'une force d'une dyne.
$\Lambda'_\nu$	= conductibilité équivalente de l'ion $\nu$ en amp. cm <sup>2</sup> volt <sup>-1</sup> .
$D_\nu$	= constante de diffusion de l'ion $\nu$ en cm <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> .

Les grandeurs  $\mu_\nu$ ,  $\Lambda'_\nu$  et  $D_\nu$  sont liées entre elles par les relations:

$$\Lambda' = \frac{\varepsilon^2 \cdot N_L \cdot Z_\nu \cdot \mu_\nu}{9 \cdot 10^{11}}, \quad (7)$$

$$D_\nu = kT \cdot \mu_\nu. \quad (8)$$

Prenons une sorte quelconque  $\nu$  de ions (actifs ou inactifs). Sous l'action du *champ électrique*, il voyage par cm<sup>2</sup> et par sec. dans la direction des  $x$  positifs, un nombre d'ions:

$$\frac{dn_{\nu, \mathfrak{E}}}{dt} = N_L C_\nu u_\nu,$$

où  $u_\nu$  est la vitesse absolue de l'ion  $\nu$ . Cette vitesse est égale au produit de la mobilité  $\mu_\nu$  et de la force  $\varepsilon Z_\nu \mathfrak{E}$  agissant sur l'ion, c'est-à-dire

$$u_\nu = \mu_\nu \varepsilon Z_\nu \mathfrak{E}.$$

On a donc:

$$\frac{dn_{\nu, \mathfrak{E}}}{dt} = N_L C_\nu \mu_\nu \varepsilon Z_\nu \mathfrak{E}. \quad (9)$$

Sous l'action de la *diffusion*, il voyage par cm<sup>2</sup> et par sec. dans la direction des  $x$  positifs un nombre d'ions:

$$\frac{dn_{\nu, D}}{dt} = -D_\nu N_L \frac{dC_\nu}{dx}.$$

En utilisant (8), nous obtenons:

$$\frac{dn_{\nu, D}}{dt} = -kT \mu_{\nu} N_L \cdot \frac{dC_{\nu}}{dx}. \quad (10)$$

Au total voyagent:

$$\frac{dn_{\nu}}{dt} = \frac{dn_{\nu, \mathfrak{E}}}{dt} + \frac{dn_{\nu, D}}{dt} = N_L \mu_{\nu} \left( C_{\nu} \varepsilon Z_{\nu} \mathfrak{E} - kT \cdot \frac{dC_{\nu}}{dx} \right). \quad (11)$$

A l'état stationnaire les ions inactifs ne voyagent pas, donc:

$$\frac{dn_{\nu}}{dt} = 0 \quad (\text{ion inactif}),$$

et la relation (11) devient:

$$C_{\nu} \varepsilon Z_{\nu} \mathfrak{E} - kT \cdot \frac{dC_{\nu}}{dx} = 0 \quad (\text{ion inactif}).$$

D'où:

$$C_{\nu, x} = C_{\nu, x=0} \cdot e^{\int_0^x \frac{\varepsilon Z_{\nu}}{kT} \mathfrak{E} dx} \quad (\text{ion inactif}). \quad (12)$$

Ce qui signifie que les ions inactifs prennent, sous l'action d'une chute de potentiel dans la solution, une répartition de *Maxwell*. On reconnaît que, pour le cas spécial  $Z_{\nu} = -1$  et  $x = a$ , cette relation devient identique à la relation (2) qui est ainsi retrouvée d'une façon plus précise et, en même temps, est généralisée.

Les ions actifs voyagent. Ce sont eux qui assurent le passage du courant:

$$\sum_{\text{ions actifs}} \frac{dn_{\nu}}{dt} \cdot \varepsilon Z_{\nu} = i.$$

En tenant compte de la relation (11):

$$i = \sum_{\text{ions actifs}} \varepsilon^2 Z_{\nu}^2 N_L \mu_{\nu} \left( C_{\nu} \mathfrak{E} - \frac{kT}{\varepsilon Z_{\nu}} \cdot \frac{dC_{\nu}}{dx} \right). \quad (13)$$

Remplaçons les grandeurs  $\varepsilon$ ,  $k$ ,  $\mathfrak{E}$ ,  $\mu_{\nu}$  exprimées en unités absolues par les grandeurs  $F'$ ,  $R'$ ,  $\mathfrak{E}'$ ,  $A'$  exprimées en unités conventionnelles. On obtient de (12) et (13)

$$C_{\nu, x} = C_{\nu, x=0} \cdot e^{\int_0^x \frac{F' Z_{\nu}}{R' T} \mathfrak{E}' dx} \quad (\text{ion inactif}), \quad (12a)$$

$$i' = \sum_{\text{ions actifs}} A'_{\nu} Z_{\nu} \left( C_{\nu} \mathfrak{E}' - \frac{R' T}{F' Z_{\nu}} \cdot \frac{dC_{\nu}}{dx} \right). \quad (13a)$$

Les relations (12) et (13) sont fondamentales, car elles permettent de poser les équations différentielles caractérisant la répartition des ions actifs et inactifs ainsi que le courant  $i$  dans chaque cas d'oxydo-réduction.

c) *Résolution d'un cas particulier simple.* Pour montrer l'application des formules (12a) et (13a) à des cas concrets, considérons le cas spécialement simple consistant en une seule sorte d'ions actifs et une seule sorte d'ions inactifs; la charge  $Z_{\nu}$  de l'ion actif étant  $+1$ ,



celle de l'ion inactif —1. Ce cas est par exemple celui de l'électrolyse d'une solution de nitrate d'argent entre deux électrodes d'argent; nous avons vu que ce sont les ions argent qui transportent le courant tandis que les ions nitrates, ions inactifs, se répartissent selon la relation (12a).

L'électrolyte se trouve entre deux électrodes plates, parallèles (fig. 1). La concentration initiale ou originale est  $C_{or.}$ .

Appliquons aux électrodes une tension de  $E'$  volts. Attendons l'état stationnaire et cherchons pour une distance quelconque  $x$  de l'anode quelles valeurs prennent l'intensité du champ  $\mathfrak{E}'$ , les concentrations  $C_{A,x}$  et  $C_{I,x}$  des ions actifs et inactifs ainsi que l'intensité du courant  $i'$ .

Des relations (12a) et (13a) on a:

$$C_{I,x} = C_{I,x=0} \cdot e^{-\int_0^x \frac{F' \mathfrak{E}'}{R' T} dx}, \quad (14)$$

$$i' = A'_A \left( C_A \mathfrak{E}' - \frac{R' T}{F'} \frac{dC_A}{dx} \right), \quad (15)$$

où  $A'_A$  représente la conductibilité équivalente de l'ion actif.

Comme aucune substance ne disparaît pendant l'électrolyse, nous devons avoir:

$$C_{or.} \cdot a = \int_0^a C_{A,x} \cdot dx, \quad (16)$$

$$C_{or.} \cdot a = \int_0^a C_{I,x} \cdot dx. \quad (17)$$

En outre, nous voyons que la différence de potentiel  $E'$  appliquée se compose de deux sauts de potentiel, du saut sur les électrodes et du saut à l'intérieur de la solution. La valeur du premier se trouve par le raisonnement connu suivant. Lors du passage de 1 *Faraday*, 1 ion-g d'ions actifs (par ex.  $Ag^+$ ) de la concentration  $C_{A,x=a}$  disparaît à la cathode et en même temps un même nombre d'ions de la concentration  $C_{A,x=0}$  apparaît à l'anode; ce qui correspond au travail suivant:

$$(E'_{an.} - E'_{cat.}) \cdot F' = R' T \ln \frac{C_{A,x=0}}{C_{A,x=a}}. \quad (18)$$

En outre, on a:

$$F'_{sol.} = \int_0^a \mathfrak{E}' \cdot dx.$$

On obtient:

$$E' = \frac{R' T}{F'} \cdot \ln \frac{C_{A,x=0}}{C_{A,x=a}} + \int_0^a \mathfrak{E}' \cdot dx. \quad (18a)$$

Le système de relations (14) à (18a) nous permet de déterminer les grandeurs inconnues  $C_{A,x}$ ,  $C_{I,x}$ ,  $\mathfrak{E}'$  et  $i'$  en fonction de  $x$ , soit:

$$C_A = C_I = C_{or.} + \frac{2 C_{or.}}{a} \left[ \operatorname{tg hyp} \frac{E' \cdot F'}{4 R' T} \cdot \left( \frac{a}{2} - x \right) \right], \quad (19)$$

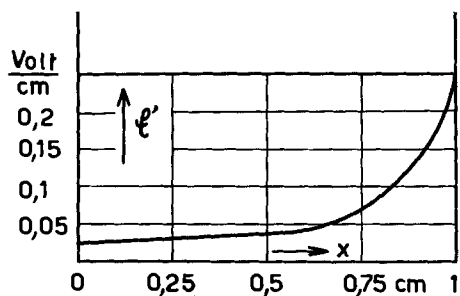
$$\mathcal{E}' = \frac{R'T}{F'} \cdot \frac{1}{\frac{a}{2} - x + \frac{a}{2} \frac{1}{\operatorname{tg hyp} \left( \frac{E' F'}{4 R'T} \right)}}, \quad (20)$$

$$i' = \frac{4 R'T}{F'} \cdot \frac{A'_A C_{\text{or.}}}{a} \cdot \operatorname{tg hyp} \left( \frac{E' F'}{4 R'T} \right). \quad (21)$$

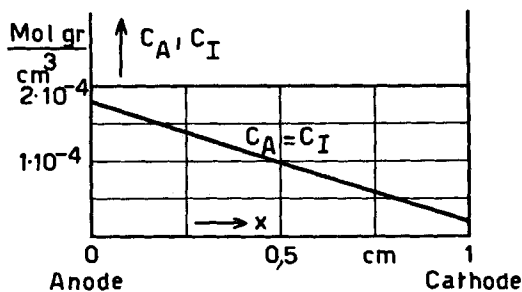
On trouve encore facilement:

$$E'_{\text{sol.}} = \frac{E'}{2}. \quad (22)$$

La figure 4 représente pour le cas particulier  $C_{\text{or.}} = 10^{-4}$  mol.-g/cm<sup>3</sup>,  $\mathcal{E}' = 0,116$  volts,  $T = 291^\circ \text{K}$ ,  $a = 1$  cm, les grandeurs  $\mathcal{E}'$  (fig. 4a),  $C_A$  et  $C_I$  (fig. 4b) en fonction de  $x$  résultant de (20) et de (19). Le courant  $i'$  est selon (21), en introduisant la valeur  $A'_A = 53,8$  amp. cm<sup>2</sup> volt<sup>-1</sup> (conductibilité équivalente de l'ion argent), égal à  $4,4 \cdot 10^{-4}$  amp./cm<sup>2</sup>. Le facteur de concentration est selon (4) et (22):  $\alpha = -2,3$ .



a)  $\mathcal{E}'$  (intensité du champ électrique) en fonction de  $x$  (distance de l'anode).



b)  $C_A$  et  $C_I$  (concentrations de l'ion actif argent et de l'ion inactif nitrate) en fonction de  $x$  (distance de l'anode). On a  $C_A = C_I$ .

Fig. 4.

Electrolyse de nitrate d'argent. Concentration initiale  $C_{\text{or.}} = 10^{-4}$  mol.-g/cm<sup>3</sup>, tension aux électrodes  $E' = 0,116$  volts, distance entre les électrodes  $a = 1$  cm, température absolue  $T = 291^\circ \text{K}$ . Le courant  $i'$  est égal à  $4,4 \cdot 10^{-4}$  amp./cm<sup>2</sup> et le facteur de concentration est  $\alpha = -2,3$ .

Remarquons spécialement que  $E'_{\text{sol.}}$  (qui est la chute de potentiel dans la solution entre les électrodes et qui est une valeur déterminante pour la concentration ou séparation de ions inactifs) est toujours égal à la moitié de la tension  $E$  appliquée aux électrodes. Ceci est vrai

aussi longtemps que cette tension  $E$  est inférieure à la tension caractéristique pour le dégagement de gaz.

d) *Résolution des différents cas.* Il est possible de traiter d'une façon analogue les électrolyses d'oxydo-réduction contenant plusieurs sortes d'ions actifs et inactifs. Nous étudierons successivement:

- $\alpha$ ) un ion actif et un ion inactif,
- $\beta$ ) un ion actif et plusieurs ions inactifs,
- $\gamma$ ) un ion actif, plusieurs ions inactifs et plusieurs molécules actives,

$\delta$ ) plusieurs ions actifs et plusieurs ions inactifs.

$\alpha$ ) *Un ion actif et un ion inactif.* C'est la généralisation pour des valeurs arbitraires de  $Z_A$  et  $Z_I$  de la solution donnée dans le paragraphe c. Le tableau I représente la solution.

Tableau I.

Concentrations, intensités du champ et du courant en fonction de  $x$  et des grandeurs arbitraires:  $C_{A, \text{or.}}$ ,  $a$ ,  $E'$ ; ( $C_{I, \text{or.}}$  est lié avec  $C_{A, \text{or.}}$  par la relation d'électro-neutralité:  $C_{I, \text{or.}} \cdot Z_I + C_{A, \text{or.}} \cdot Z_A = 0$ ;  $C_{A, \text{or.}}$  et  $C_{I, \text{or.}}$  étant les concentrations initiales de l'ion actif et de l'ion inactif).

$$C_A = C_{A, \text{or.}} + \frac{2 C_{A, \text{or.}}}{a} \left( \operatorname{tg hyp} \frac{E' F'}{2 R' T} \cdot \frac{Z_A Z_I}{Z_I - Z_A} \right) \left( \frac{a}{2} - x \right), \quad (23)$$

$$C_I = \frac{C_{I, \text{or.}}}{C_{A, \text{or.}}} \cdot C_A, \quad (24)$$

$$\mathcal{E}' = - \frac{R' T}{Z_I F'} \cdot \frac{1}{\frac{a}{2} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg hyp} \frac{E' F'}{2 R' T} \cdot \frac{Z_A Z_I}{Z_I - Z_A}} + \frac{a}{2} - x}, \quad (25)$$

$$E'_{\text{sol.}} = \frac{Z_A}{Z_A - Z_I} \cdot E', \quad (26)$$

$$i' = \frac{Z_I - Z_A}{Z_I} \cdot 2 \cdot \frac{R' T}{F'} \cdot \frac{A'_A C_{A, \text{c.}}}{a} \cdot P \left( \frac{E' F'}{2 R' T} \cdot \frac{Z_A Z_I}{Z_I - Z_A} \right). \quad (27)$$

On constate que:

1° Les concentrations sont des fonctions linéaires de  $x$  quels que soient les potentiels  $E'$  employés et les charges respectives  $Z_A$  et  $Z_I$  (éq. 23 et 24).

2° Les différences de concentration aux électrodes, c'est-à-dire les différences  $C_{A, x=a} - C_{A, x=0}$  resp.  $C_{I, x=a} - C_{I, x=0}$ , tendent vers  $2 C_{A, \text{or.}}$  resp.  $2 C_{I, \text{or.}}$ , lorsque  $E'$  augmente (éq. 23 et 24, où la fonction  $\operatorname{tg hyp}$  devient égale à l'unité pour des valeurs élevées de  $E'$ ).

3° L'intensité du champ électrique est indépendante des concentrations (éq. 25). Elle sera la même fonction de  $x$  par exemple pour des électrolyses de nitrate d'argent 1-n., n./10, n./100, etc. entre deux électrodes d'argent. Elle dépend par contre de  $a$ . La fonction  $\mathcal{E}'$  de  $x$  est une hyperbole (fig. 4a).

Une considération qualitative indépendante montre d'autre part que l'intensité du champ  $\mathcal{E}'$  ne sera plus indépendante de  $C_{A, \text{or.}}$  pour de très faibles concentrations  $C_{A, \text{or.}}$ . En effet, pour le cas d'une concentration nulle l'intensité du champ entre les électrodes (fig. 1) aurait la valeur  $\mathcal{E}' = E'/a$  qui est différente de celle de la relation (25). Cependant ce désaccord ne se produit que lorsque la dilution est si grande qu'il n'est plus possible, pour des raisons d'ordre statistique, de parler d'une répartition de *Maxwell* des ions inactifs; c'est-à-dire pour des dilutions si grandes que la distance moyenne entre ions voisins devient de l'ordre de grandeur de la distance  $a$  entre les électrodes.

4° La chute de potentiel dans la solution,  $E'_{\text{sol.}}$ , est donnée par une formule particulièrement simple (éq. 26). Elle est d'autant plus grande que  $Z_A$  sera grand et  $Z_I$  petit. Pour avoir un grand  $E'_{\text{sol.}}$  il faudra choisir un ion actif de grande charge et un ion inactif de petite charge absolue. Par ex. pour une électrolyse de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  entre deux électrodes de plomb recouvertes de sulfate de plomb, on a:  $E'_{\text{sol.}} = 2/3 E'$ , tandis que pour une électrolyse de  $\text{SO}_4\text{Ag}_2$  entre deux électrodes d'argent,  $E'_{\text{sol.}}$  n'est que  $1/3 E'$ .

5° Pour de petites valeurs de  $E'$  le courant devient, d'après (27):  $i' = E' Z_A \cdot A'_A C_{A, \text{or.}}/a$ . Il est proportionnel à  $E'$  et à la charge du ion actif. L'ion inactif est sans influence. Pour de grandes valeurs de  $E'$ , le courant tend vers une limite:

$$i'_{\text{lim}} = \frac{Z_I - Z_A}{Z_I} \cdot \frac{2 R' T}{F'} \cdot \frac{A'_A C_{A, \text{or.}}}{a}.$$

Nous comprenons la signification d'une limite pour le courant, en faisant  $Z_A > 0$  et  $Z_I < 0$  pour avoir un cas concret. En augmentant la tension,  $C_{A, x=0}$  tend rapidement vers  $2 C_{A, \text{or.}}$  et  $C_{A, x=a}$  devient très petit (éq. 23). Toute augmentation ultérieure de  $E'$  tend à rapprocher  $C_{A, x=a}$  de zéro. Par conséquent la chute de potentiel près de la cathode augmente (éq. 18) tandis que le champ électrique dans la solution reste le même, excepté au voisinage de la cathode. Il en résulte que le courant, qui est déterminé par le nombre de ions passant par  $\text{cm}^2$  et par sec. ne change guère. En outre  $i'_{\text{lim.}}$  est proportionnel à  $1 - (Z_A/Z_I)$ . Il sera d'autant plus grand que  $Z_A$  sera grand et  $-Z_I$  petit. Par ex. pour une électrolyse de  $\text{SO}_4\text{Ag}_2$  entre deux électrodes d'argent, il sera égal aux  $3/4$  du courant obtenu pour une électrolyse de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  de même concentration de ions  $\text{Ag}^+$ . Ceci s'explique facilement si l'on pense que les ions inactifs s'accumulent vers l'électrode de signe opposé et diminuent ainsi selon leur charge l'intensité du champ et par conséquent la migration des ions actifs qui déterminent le courant.

L'effet de séparation est, dans le cas étudié, une concentration de l'électrolyte. La concentration maximale qu'il est possible d'obtenir par effet simple est égale au double de la concentration initiale.

$\beta$ ) *Un ion actif et plusieurs ions inactifs. Cas 1.* Tous les ions inactifs sont de signes opposés à l'ion actif et de même charge  $Z_I$  entre eux.

Nous appelons  $C_{A, \text{or.}}$ ,  $C_{I_1, \text{or.}}$ ,  $C_{I_2, \text{or.}}$ , ...,  $C_{I_j, \text{or.}}$  les concentrations initiales et  $C_A$ ,  $C_{I_1}$ ,  $C_{I_2}$ , ...,  $C_{I_j}$  les concentrations des ions à l'état stationnaire en fonction de  $x$ . La relation (23) reste valable pour l'ion actif, les relations (25), (26) et (27) restent inchangées; au lieu de la relation (24) on a pour chaque ion inactif:

$$C_{I_j} = \frac{C_{I_j, \text{or.}}}{C_{A, \text{or.}}} \cdot C_A.$$

On voit que les ions inactifs ne voyagent pas de sorte que  $C_A$ ,  $\mathcal{E}'$ ,  $E'_{\text{sol.}}$  et  $i'$  ne changent pas à l'état stationnaire lorsqu'on remplace un ion inactif par un autre.

*Cas 2.* Un ion actif, un ion inactif de même signe et un ion inactif de signe opposé; tous les ions étant de même charge absolue.

Nous appelons  $C_{A, \text{or.}}$  la concentration initiale,  $C_A$  la concentration à l'état stationnaire de l'ion actif,  $C_{A', \text{or.}}$  la concentration initiale,  $C_{A'}$  la concentration à l'état stationnaire de l'ion inactif de signe opposé,  $C_{M, \text{or.}}$  la concentration initiale et  $C_M$  la concentration à l'état stationnaire de l'ion inactif de même signe que l'ion actif. Le tableau II représente la solution de ce cas:

Tableau II.

Concentrations, intensités du champ et du courant en fonction de  $x$  et des grandeurs arbitraires  $C_{A, \text{or.}}$ ,  $C_{M, \text{or.}}$ ,  $a$  et  $E'$ .

$$C_A = C_{A, \text{or.}} + \frac{2 C_{A', \text{or.}}}{a} \cdot \zeta \left( \frac{a}{2} - x \right), \quad (28)$$

$$C_M = \frac{C_{M, \text{or.}}}{1 + \frac{2}{a} \zeta \left( \frac{a}{2} - x \right)}, \quad (29)$$

$$C_A = C_A - C_M, \quad (30)$$

$$\mathcal{E}' = - \frac{1}{\frac{a}{2\zeta} + \frac{a}{2} - x} \cdot \frac{R' T}{Z_A F'}, \quad (31)$$

$$E'_{\text{sol.}} = - \frac{R' T}{Z_A F'} \cdot \ln \frac{1 + \zeta}{1 - \zeta}, \quad (32)$$

$$i' = \frac{4 R' T}{F'} \cdot \frac{A'_A C_{A', \text{or.}}}{a} \cdot \zeta, \quad (33)$$

$$\text{ou:} \quad \zeta = \frac{1}{\text{tg hyp} \frac{E' F'}{2 R' T} Z_A} \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{C_{A, \text{or.}}}{C_{A', \text{or.}}} \left( \text{tg hyp} \frac{E' F'}{2 R' T} Z_A \right)^2} \right]. \quad (34)$$

L'étude complète du cas un ion actif et plusieurs ions inactifs<sup>1)</sup>, donne le résultat suivant: la chute de potentiel dans la solution  $E'_{\text{sol.}}$  (et par conséquent l'effet de séparation des ions inactifs) sera d'autant plus grande que la charge de l'ion actif est grande, que la charge de l'ion inactif de signe opposé est petite et que la charge de l'ion inactif de même signe et le rapport de sa concentration à la concentration de l'ion actif sont petites. Les possibilités de séparation sont: concentration de la solution ou séparation des ions inactifs de charge ou signe différents.

$\gamma)$  *Un ion actif, plusieurs ions inactifs et molécules actives.* C'est le cas par exemple de l'électrolyse d'une solution de  $\text{ClH}$ , en présence d'hydrogène dissous, entre deux électrodes de platine. Un facteur nouveau apparaît; suivant le rapport des concentrations initiales de  $\text{H}_2$  et  $\text{H}^+$ , l'électrolyse se comportera très différemment. Les possibilités de séparation sont semblables à celles du cas un ion actif et plusieurs ions inactifs.

Nous appelons  $C_{\text{H}^+, \text{or.}}$  et  $C_{\text{H}_2, \text{or.}}$  les concentrations initiales,  $C_{\text{H}^+}$  et  $C_{\text{H}_2}$  les concentrations à l'état stationnaire des ions  $\text{H}^+$  et des molécules d'hydrogène dissous, et  $D_{\text{H}^+}$  et  $D_{\text{H}_2}$  les constantes de diffusion des ions  $\text{H}^+$  et des molécules  $\text{H}_2$ .

Soit

$$\beta = \frac{C_{\text{H}^+, \text{or.}} \cdot D_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}_2, \text{or.}} \cdot D_{\text{H}_2}}, \quad (35)$$

il est possible de donner les solutions pour  $\beta \ll 1$ ,  $\beta \gg 1$  et  $\beta = 1$ . Les tableaux III et IV indiquent les résultats pour  $\beta = 1$  et  $\beta \gg 1$  qui sont vérifiés expérimentalement (voir partie III).

**Tableau III.**

( $\beta = 1$ )

$$C_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2, \text{or.}} \cdot \frac{2 C_{\text{H}_2, \text{or.}}}{a} \cdot \left( \text{tg hyp } \frac{E' F'}{5 R' T} \right) \cdot \left( \frac{a}{2} - x \right), \quad (36)$$

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+, \text{or.}} + \frac{2 C_{\text{H}^+, \text{or.}}}{a} \cdot \left( \text{tg hyp } \frac{E' F'}{5 R' T} \right) \cdot \left( \frac{a}{2} - x \right), \quad (37)$$

$$C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{H}^+}, \quad (38)$$

$$\mathcal{E}' = \frac{1}{\frac{a}{2} \cdot \frac{1}{\text{tg hyp } \frac{E' F'}{5 R' T}} + \frac{a}{2} x} \cdot \frac{R' T}{F'}, \quad (39)$$

$$E'_{\text{sol.}} = \frac{2}{5} \cdot E', \quad (40)$$

$$i' = 4 F' \cdot \frac{D_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2, \text{or.}}}{a} \cdot \text{tg hyp } \frac{E' F'}{5 R' T}. \quad (41)$$

<sup>1)</sup> Voir *J. Piguet*, Dissert. Bâle 1946.

**Tableau IV.**

$$(\beta \gg 1)$$

$$C_{H_2} = C_{H_2, \text{or.}} - \frac{2 C_{H_2, \text{or.}}}{a} \cdot \left( \text{tg hyp } \frac{E' F'}{R' T} \right) \cdot \left( \frac{a}{2} - x \right), \quad (42)$$

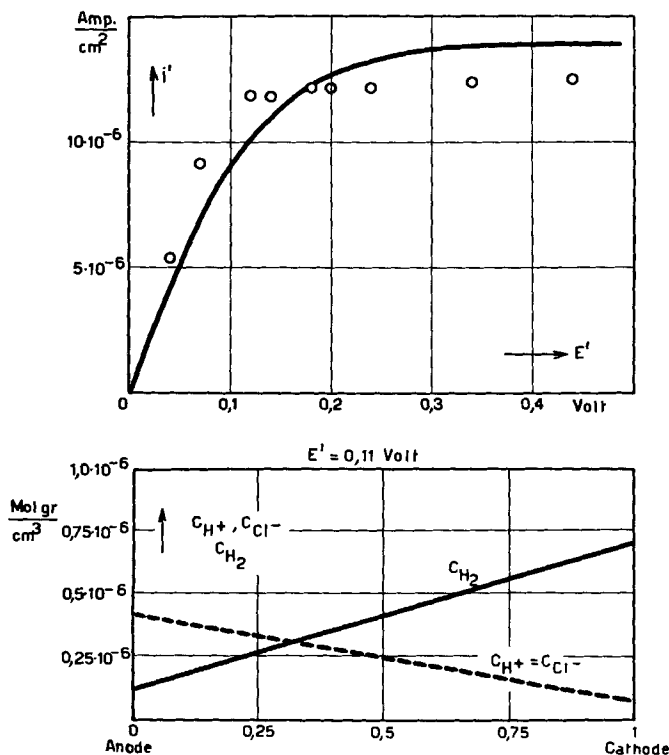
$$C_{H^+} = C_{H^+, \text{or.}} + \frac{1}{\beta} \cdot \frac{2 C_{H^+, \text{or.}}}{a} \cdot \left( \text{tg hyp } \frac{E' F'}{R' T} \right) \cdot \left( \frac{a}{2} - x \right), \quad (43)$$

$$C_{Cl^-} = C_{H^+}, \quad (44)$$

$$\mathcal{E}' = \frac{1}{\beta \frac{a}{2} \cdot \frac{1}{\text{tg hyp } \frac{E' F'}{R' T}} + \frac{a}{2} - x} \cdot \frac{R' T}{F'}, \quad (45)$$

$$E'_{\text{sol.}} = \frac{R' T}{F'} \cdot \ln \frac{(\beta + 1) e^{\frac{2 E' F'}{R' T}} + (\beta - 1)}{(\beta - 1) e^{\frac{2 E' F'}{R' T}} + (\beta + 1)}, \quad (46)$$

$$i' = 4 F' \cdot \frac{D_{H_2} C_{H_2, \text{or.}}}{a} \cdot \text{tg hyp } \frac{E' F'}{R' T}. \quad (47)$$



a) Courant  $i'$ , à l'état stationnaire, en fonction de la tension  $E'$ .

Ligne pleine: courbe théorique selon équation (41).

Cercles: points expérimentaux (voir chapitre III).

b) Tension  $E' = 0,11$  volts. Concentrations  $C_{H_2}$ ,  $C_{H^+}$ ,  $C_{Cl^-}$ , à l'état stationnaire, en fonction de la distance relative  $x/a$  de l'anode.

**Fig. 5.**

Electrolyse d'oxydo-réduction réversible d'une solution  $0,25 \cdot 10^{-3}$ -n. d'acide chlorhydrique entre deux électrodes de platine (distance  $a = 0,56$  cm, concentrations initiales  $C_{H^+, \text{or.}} = C_{Cl^-, \text{or.}} = 0,25 \cdot 10^{-6}$  mol./cm<sup>3</sup>,  $C_{H_2, \text{or.}} = 0,416 \cdot 10^{-6}$  mol./cm<sup>3</sup>, température absolue  $T = 298^\circ \text{K}$ , le paramètre  $\beta$  (équation 35) est égal à 1).

*Exemple pour le cas  $\beta = 1$ .* Pour pouvoir faire une comparaison avec nos résultats expérimentaux, choisissons  $C_{H^+, \text{or.}} = 0,25 \cdot 10^{-6}$  mol./cm<sup>3</sup>,  $C_{H_2, \text{or.}} = 0,416 \cdot 10^{-6}$  mol./cm<sup>3</sup>,  $a = 0,56$  cm et  $T = 298^\circ$  K. Introduisons ces valeurs ainsi que  $D_{H_2} = 4,9 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec<sup>1</sup>) et  $D_{H^+} = 8,15 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec<sup>2</sup>) dans la relation (35). On trouve:  $\beta = 1$ .

La courbe figure 5a représente le courant  $i'$  en fonction de la tension  $E'$  selon la relation (41).

La figure 5b représente pour le cas  $E' = 0,11$  volts les concentrations  $C_{H^+}$ ,  $C_{Cl^-}$  et  $C_{H_2}$  en fonction de  $x/a$  (distance relative à l'anode) selon les relations (36), (37) et (38). Le facteur de concentration  $\alpha$  des ions chlore ou hydrogène se calcule selon (3); on obtient:

$$\alpha = -1,7. \quad (48)$$

*Exemple pour  $\beta \gg 1$ .* Choisissons  $C_{H^+, \text{or.}} = 5 \cdot 10^{-6}$  mol./cm<sup>3</sup>, donc 20 fois plus grande que dans l'exemple précédent. On obtient en prenant les mêmes valeurs que ci-dessus:  $\beta = 20$ . En introduisant les chiffres correspondants à  $C_{H^+, \text{or.}}$ ,  $C_{H_2, \text{or.}}$ ,  $a$ ,  $T$ ,  $D_{H_2}$ ,  $D_{H^+}$  dans les relations (47), (42), (43) et (44), on obtient les valeurs représentées dans les figures 6a et 6b. On remarque tout de suite en comparant 5b et 6b que pour une même tension  $E' = 0,11$  volts les variations de concentrations sont beaucoup plus petites dans le second cas. Pour le facteur de concentration, on obtient:

$$\alpha = -0,08. \quad (49)$$

$\delta)$  *Plusieurs ions actifs et plusieurs ions inactifs.* C'est le cas par exemple de l'électrolyse d'une solution contenant les ions  $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$  et  $SO_4^{=}$  entre deux électrodes de platine. La différence de potentiel  $E'_{\text{sol}}$  sera petite, surtout si l'on travaille en présence d'acide sulfurique pour éviter l'oxydation des ions  $Fe^{II}$  par l'air.  $E'_{\text{sol}}$  étant petit, l'effet de séparation des ions inactifs sera faible. Par contre, il sera facile de séparer les isotopes de ces ions s'il existe une différence entre leurs potentiels normaux. En effet, supposons cette différence égale à  $\eta'$  pour le cas du fer. Si  $E'_l$  et  $E'_s$  représentent les potentiels d'oxydo-réduction des isotopes léger et lourd et si  $E'_{o,l}$  et  $E'_{o,s}$  représentent les potentiels normaux correspondants, on a:

$$E'_l = E'_{o,l} + \frac{R'T}{F'} \cdot \ln \frac{C_{Fe^{III},l}}{C_{Fe^{II},l}} \text{ et } E'_s = E'_{o,s} + \frac{R'T}{F'} \cdot \ln \frac{C_{Fe^{III},s}}{C_{Fe^{II},s}} = E'_{o,l} + \eta' + \frac{R'T}{F'} \cdot \ln \frac{C_{Fe^{III},s}}{C_{Fe^{II},s}}$$

où:

$$E'_{o,s} = E'_{o,l} + \eta'.$$

On a toujours:  $E'_l = E'_s$  (sinon oxydation ou réduction jusqu'à équilibre)

$$E'_{o,l} + \frac{R'T}{F'} \cdot \ln \frac{C_{Fe^{III},l}}{C_{Fe^{II},l}} = E'_{o,l} + \eta' + \frac{R'T}{F'} \cdot \ln \frac{C_{Fe^{III},s}}{C_{Fe^{II},s}},$$

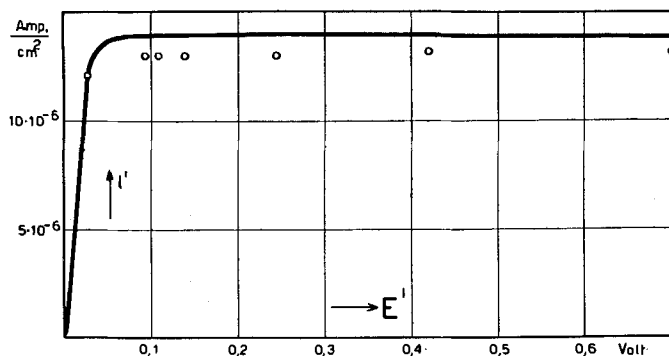
<sup>1)</sup> International Critical Tables, Vol. V, p. 63.

<sup>2)</sup> International Critical Tables, Vol. VI, p. 230.



d'où:

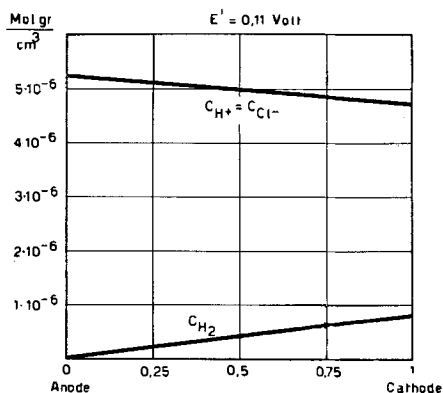
$$\frac{C_{\text{FeIII},s}}{C_{\text{FeIII},l}} = \frac{C_{\text{FeII},s}}{C_{\text{FeII},l}} e^{\eta' \cdot \frac{F'}{R \cdot T}}$$



a) Courant  $i'$  en fonction de la tension  $E'$ .

Ligne pleine: Courbe théorique selon équation (47).

Cercles: points expérimentaux (voir chapitre III).



b) Tension  $E' = 0,11$  volts. Concentrations  $C_{\text{H}^+}$ ,  $C_{\text{H}_2}$ ,  $C_{\text{Cl}^-}$  en fonction de la distance relative  $x/a$  de l'anode.

Fig. 6.

Electrolyse d'oxydo-réduction d'une solution  $0,5 \cdot 10^{-2}$ -n. d'acide chlorhydrique.  
( $a = 0,56$  cm,  $C_{\text{H}^+ \text{ or.}} = C_{\text{Cl}^+ \text{ or.}} = 5 \cdot 10^{-6}$  mol./cm<sup>3</sup>;  $C_{\text{H}_2 \text{ or.}} = 0,416 \cdot 10^{-6}$  mol./cm<sup>3</sup>;  
 $T = 298^\circ \text{K}$ ; le paramètre  $\beta$  (équation 35) est égal à 20.

La répartition isotope léger et isotope lourd ne sera donc pas la même à la valence III et à la valence II. L'existence d'une différence entre les potentiels normaux des isotopes est fort probable (on attribue par ex. à cette différence un rôle important dans la préparation électrolytique de l'eau lourde). Cependant cet effet est très faible et il sera nécessaire de le multiplier.

### III. Partie expérimentale.

Pour contrôler l'application des formules de l'étude précédente nous avons choisi l'électrolyse, entre deux électrodes de platine, d'une solution de ClH contenant de l'hydrogène dissout. En effet, l'électrode d'hydrogène présente toute garantie de réversibilité et d'absence de réaction secondaire.

L'appareil utilisé (schématiquement représenté par la figure 7) permet la mesure du courant  $i'$  en fonction de  $E'$ , la mesure des différences de concentrations et de la chute de potentiel dans la solution.

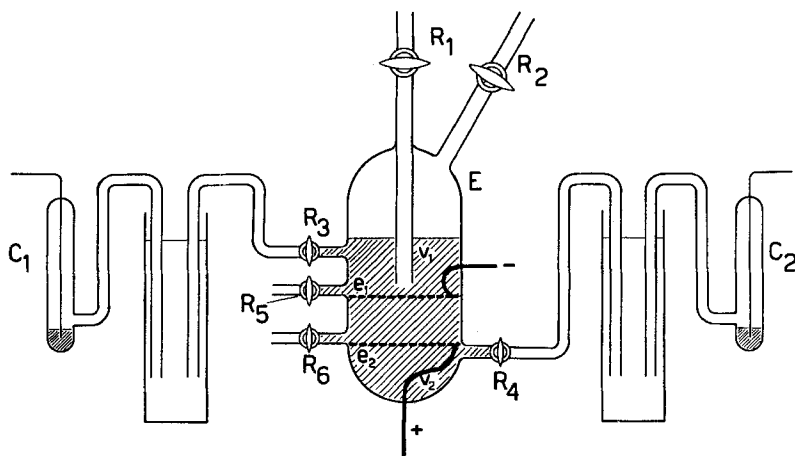


Fig. 7.

Appareil utilisé pour mesurer le courant, les différences de concentration et la chute de potentiel dans la solution lors d'une électrolyse d'oxydo-réduction réversible (tension inférieure à la tension de décomposition).

(E électrolyseur;  $e_1$  cathode;  $e_2$  anode;  $C_1, C_2$  électrodes au calomel.)

L'électrolyseur (E) consiste en deux électrodes horizontales  $e_1$  et  $e_2$ , distantes l'une de l'autre de 0,56 cm en treillis de platine (100 mailles au  $\text{cm}^2$ ) et de 3 cm de diamètre. Elles sont soudées dans un récipient en verre de même diamètre intérieur. Deux robinets  $R_1$  et  $R_2$  permettent de saturer, avant l'électrolyse, la solution de  $\text{ClH}$  avec de l'hydrogène. Ces robinets sont fermés au cours de l'électrolyse. Deux robinets  $R_3$  et  $R_4$  sont reliés à des électrodes de calomel  $C_1$  et  $C_2$  qui permettent de mesurer  $E'_{\text{sol}}$ , c'est-à-dire la différence de potentiel dans la solution entre cathode et anode. Les robinets  $R_5$  et  $R_6$  permettent d'extraire la solution supérieure et la solution médiane pour déterminer leur concentration.

Pour pouvoir réaliser approximativement l'état stationnaire que nous voulons étudier, il faut éviter tout mouvement de convection du liquide; un tel mouvement pourrait être provoqué par des différences de densité dues soit aux concentrations sur les électrodes soit à des écarts de température. C'est pourquoi les électrodes sont horizontales, avec l'électrode inférieure comme anode. En outre, pour cette raison, l'appareil a été placé dans une cave à température constante.

Le fait d'utiliser des treillis au lieu d'électrodes pleines a l'avantage, d'une part, de permettre la mesure des concentrations anodiques et cathodiques (les solutions extérieures, supérieure ou inférieure, ont à l'état stationnaire la même concentration que les solutions sur les électrodes), d'autre part de permettre d'exclure toute trace d'oxygène.

La principale difficulté rencontrée au cours de nos mesures est l'extrême sensibilité de l'électrode à hydrogène à la présence d'oxygène de l'air. Ceci s'explique par le fait que l'hydrogène disparaît presque complètement à l'anode; des traces d'oxygène suffisent alors pour former une électrode à oxygène qui, combinée avec la cathode, donne une pile à gaz tonnant de force électromotrice opposée à celle appliquée à l'appareil. Le courant devient rapidement nul. Il a donc fallu attribuer une grande importance à la saturation de la solution en hydrogène absolument pur et à l'étanchéité parfaite de l'appareil.

L'hydrogène utilisé a été purifié en le faisant passer dans une solution de pyrogallol (15% pyrogallol, 60%  $\text{KOH}$ ) puis sur de la mousse de palladium à  $450^\circ$ . La saturation de la solution durait 5 heures.

Le temps nécessaire à l'obtention d'un état stationnaire, après mise sous tension, est long. En effet, l'hydrogène qui est dissous de façon homogène dans la solution doit voyager par diffusion jusqu'à la partie supérieure de la cellule (fig. 7, solution cathodique  $V_1$ ) pendant que les ions chlore et hydrogène doivent se rassembler dans la partie inférieure de la cellule (solution anodique  $V_2$ ).

Le contrôle des états intermédiaires produits quelques jours après la mise sous tension, a montré que des concentrations considérables se sont produites, comme prévu par la théorie.

Un essai a été fait en partant des conditions initiales spécifiées dans l'exemple de la figure 5b. Après établissement de l'état stationnaire,  $C_{H^+, x=0}$  et  $C_{H^+, x=a}$  ont été mesurées par titrage. Le rapport  $C_{H^+, x=0}/C_{H^+, x=a}$  est égal à 6, ce qui correspond à un facteur d'enrichissement, selon équation (3),  $\alpha_{\text{expér.}} = -1,8$ ; la valeur prévue théoriquement à l'état stationnaire selon équation (48) est:  $\alpha_{\text{théor.}} = -1,7$ .

Un autre essai a été fait en partant des conditions initiales spécifiées dans l'exemple de la figure 6b. Après établissement de l'état stationnaire, on obtient pour le rapport  $C_{H^+, x=0}/C_{H^+, x=a}$ , une valeur de 1,06, ce qui correspond à un facteur d'enrichissement  $\alpha_{\text{expér.}} = -0,06$ ; la valeur prévue théoriquement à l'état stationnaire selon équation (49) est:  $\alpha_{\text{théor.}} = -0,08$ . On constate, de ces deux essais, que l'effet de concentration dépend fortement de la concentration initiale de la solution.

La relation entre le courant  $i'$  et la tension  $E'$  a été mesurée en partant des conditions initiales des figures 5a et 6a. Les petits cercles indiquent les valeurs expérimentales correspondant à des états intermédiaires produits quelques jours après la mise sous tension.

Quant à la chute de tension  $E'_{\text{sol.}}$  dans la solution, la valeur  $E'_{\text{sol.}} = 0,035$  volts a été mesurée *expérimentalement* en partant des conditions expérimentales de la figure 5a sous une tension  $E' = 0,1$  volt. Selon la relation (40) on doit obtenir *théoriquement*  $E'_{\text{sol.}} = 2/5 E' = 0,04$  volts.

L'étude quantitative de l'électrolyse d'oxydo-réduction est donc applicable à des cas pratiques et fournit des indications assez précises quant aux courants, chute de potentiel dans la solution et différences de concentration aux électrodes.

## RÉSUMÉ.

Les particules chargées d'un système quelconque contenant de telles particules, se répartissent d'une façon non homogène en présence d'un champ électrique. Dans le cas d'une solution aqueuse contenant des ions, les ions qui ne réagissent pas sur les électrodes (ions appelés inactifs) se répartissent selon le principe de *Maxwell-Boltzmann*.

De faibles champs électriques causent déjà des enrichissements ou des séparations notables dans une solution contenant des particules inactives avec des charges de différentes grandeurs ou de signes différents. Les effets de concentration ou de séparation peuvent être multipliés en utilisant une circulation appropriée de la solution.

Le maintien d'un champ électrique dans un électrolyte est toujours lié à un passage de courant dans la solution, qui lui-même est lié à des réactions sur les électrodes. La concentration ou séparation de particules inactives dépend par conséquent de la présence de particules actives.

Pour le cas général et une série de cas particuliers de systèmes d'oxydo-réduction, les conditions nécessaires pour l'obtention d'une chute de potentiel relativement importante *dans la solution*, et par

conséquent un enrichissement ou une séparation importante des particules inactives, sont indiquées. En outre, on a recherché l'intensité du courant à l'état stationnaire en fonction des conditions initiales du système.

Pour comparer les prévisions théoriques avec l'expérience, on a choisi l'électrolyse d'une solution diluée d'acide chlorhydrique en présence d'hydrogène moléculaire. Les intensités de courant, concentrations et potentiels à l'état stationnaire sous une petite tension ont été mesurées. Ces valeurs expérimentales correspondent de façon satisfaisante avec les valeurs calculées selon les relations établies théoriquement.

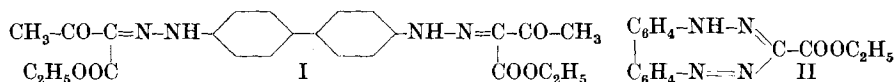
Institut de Chimie-physique de l'Université, Bâle.

## 145. Über den sogenannten Cycloformazyl-ameisensäureester

von R. Wizinger und H. Herzog.

(5. V. 51.)

Im Jahre 1897 beschrieb *E. Wedekind*<sup>1)</sup> zwei Produkte, welche er durch Einwirkung von tetrazotiertem Benzidin auf Acetessigester erhalten hatte. Je nach der Menge Acetessigester sollte nach Angabe des Autors Kuppelung im Verhältnis 1:2 oder 1:1 stattfinden. Beim Kuppelungsprodukt 1:2 handle es sich um eine offenkettige Verbindung I, das Bis-[acetyl-glyoxylsäureester-2-phenylhydrazon] oder Di-[butanonsäureester-2-phenylhydrazon]. Das Kuppelungsprodukt 1:1 aber habe die ringförmige Struktur II. Es wurde dementsprechend als Cycloformazyl-ameisensäureester bezeichnet.



Bis-[acetyl-glyoxylsäure-äthylester-phenylhydrazon] (I). Die Konstitution der Verbindung I darf als gesichert gelten (auf die Tautomerieverhältnisse soll hier nicht eingegangen werden). Wir haben diesen Körper ebenfalls dargestellt und können die Angaben *Wedekind's* in allen Teilen bestätigen.

Aus Alkohol umkristallisiert: Kanariengelbes, mikrokristallines Pulver. Smp. 197—198° (unkor.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4$	Ber. C 61,79	H 5,62	N 12,01%
	Gef. „ 62,21	„ 5,88	„ 12,04%

Sog., Cycloformazyl-ameisensäureester“ (II). Nach den heutigen stereochemischen Erkenntnissen muss dagegen die Existenz

<sup>1)</sup> *E. Wedekind*, A. **295**, 324 (1897).