

5-Brom-2-thiazolon (XVI) aus 2,5-Dibromthiazol (XIII). 0,5 g 2,5-Dibromthiazol (XIII) werden in einer Lösung von 0,15 g Natrium in 2 cm³ Methanol 20 Min. am Rückfluss gekocht. Es fällt NaBr aus. Die abgekühlte und filtrierte Reaktionslösung wird mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nun leitet man unter Eiskühlung trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach wenigen Min. trennt sich die Lösung in zwei Schichten. Aus der leichteren erhält man nach Eindampfen am Vakuum 0,2 g (50%) gelbliche Kristalle. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin bildet die Substanz farblose Kristalle vom Smp. 131–132° und gibt mit dem oben beschriebenen 5-Brom-2-thiazolon (XVI) keine Smp.-Depression.

Nitrierung von 2-Thiazolon. Die Lösung von 0,2 g 2-Thiazolon (VII) in 0,5 cm³ Schwefelsäure wird in Eis-Kochsalz auf –18° gekühlt und tropfenweise unter ständigem Schütteln mit 0,15 cm³ auf –18° gekühlte, konz. HNO₃ versetzt. Die Reaktion verläuft sehr stark exotherm. Man schüttelt noch 10 Min. in der Kälte und gibt dann in die rotbraune Lösung 5 g Eis. Es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der sich bei Zimmertemperatur wieder löst. Die wässrige Lösung wird mit 50 cm³ Äther in 3 Portionen ausgezogen. Der Ätherrückstand, ein gelbes Öl, kristallisiert nach Abkühlen. Nach Umkristallisieren aus Benzol erhält man gelbliche Kristalle vom Smp. 134–135°; Misch-Smp. mit dem von *H. v. Babo & B. Prijs*¹⁾ aus 2-Amino-5-nitrothiazol (XVIII) über 2-Brom-5-nitrothiazol (XIX) gewonnenen 5-Nitro-2-thiazolon (XVII) ebenso.

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA-Aktiengesellschaft* (Dr. *H. Gysel*), z. T. dem Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt (*E. Thommen*).

SUMMARY.

2-Thiazolone was synthesized on different ways, its structure and its reactions were studied.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

241. Etude du dépôt électrolytique du zinc en solutions diluées et très diluées

par **Ch. Haenny** et **P. Reymond**.

(6 X 54)

Depuis un certain nombre d'années nous avons utilisé le radiozinc 65 qui nous a paru convenir à l'étude de la cinétique des dépôts électrochimiques²⁾, non seulement en vertu de ses caractéristiques radioactives mais par suite également de ses propriétés électrochimiques relativement bien connues. Le zinc dans ses combinaisons n'a qu'une seule valence et son potentiel normal est un de ceux qui ont été déterminés avec le plus de précision. Au cours des précédentes recherches que nous avons effectuées à l'aide de cet élément, mettant

¹⁾ *Helv.* **33**, 306 (1950).

²⁾ *M. Haïssinsky*, *Electrochimie des substances radioactives et des solutions extrêmement diluées*. *Actualités Scientifiques* n° 1009, Hermann & Co., Paris 1946; article de mise au point: *Exper.* **8**, 125 (1952).

en œuvre les belles méthodes de *v. Hevesy & Paneth*¹⁾, dont l'emploi a été étendu et précisé par les travaux de *F. Joliot*²⁾ et ceux de *M. Haïssinsky* et ses collaborateurs³⁾, nous avons trouvé pour le zinc des résultats souvent comparables à ce qui était connu pour le dépôt électrochimique d'autres éléments aux grandes dilutions. Nous avons été frappés par le rôle important joué par la nature de la cathode sur les grandeurs mesurées avec une précision encore insuffisante⁴⁾. Assez rapidement après nos premières investigations notre attention a été attirée par la nécessité d'améliorer fortement les techniques expérimentales afin qu'une plus grande reproductibilité des mesures permît de tirer des conclusions plus sûres.

Les conditions expérimentales.

Le solvant a été constitué par une solution tamponnée de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CH_3COONa et CH_3COOH dans l'eau, de pH 5,10 à 21°, dont la force ionique de 5 était assez grande pour que, dans tous les cas, le coefficient d'activité ionique du zinc fût sensiblement constant. Les concentrations connues des ions zinc ont pu être utilisées dans l'équation de *Nernst* à la place des activités inconnues pour calculer les variations de potentiel.

Il convient de distinguer nettement deux domaines de dilution définis suivant que par l'électrolyse la cathode peut, ou non, être totalement recouverte par le métal déposé. Dans le premier, lorsque la concentration est assez élevée, en général supérieure à 10^{-5} -m., la première couche se forme si rapidement par électrolyse que l'on ne peut étudier que la décharge des ions métalliques sur le métal provenant d'ions identiques, et cela quelle que soit la nature chimique de la surface conductrice initiale de la cathode. Pour les solutions du second domaine, il est nécessaire que la dilution, le volume liquide et la surface cathodique soient tels qu'une couche monoatomique ne puisse pas recouvrir la totalité de la cathode. On sera sûr ainsi que le dépôt électrolytique aura la possibilité de se faire sur un métal différent de celui constitué par les ions métalliques déjà déposés. Nous appellerons avec d'autres, ces solutions *très diluées*, les ions zinc se trouvant à l'état de *grande dilution*. Le volume liquide soumis à l'électrolyse étant inférieur à 40 cm^3 , toutes les solutions de concentration égale ou inférieure à 10^{-6} -m. ne pourront plus donner un dépôt recouvrant une cathode de 8 cm^2 de surface; ce seront donc des solutions très diluées.

Dans la plupart des expériences dont il sera fait mention dans la suite, la température de la solution dans la cuve d'électrolyse, celle des jonctions électrolytiques et des électrodes a été de $20^\circ \pm 0,2^\circ$.

¹⁾ *G. v. Hevesy & F. Paneth*, Wien. Ber. **122**, 1037 (1913); *ibid.* **123**, 1619 (1914).

²⁾ *F. Joliot*, J. Chim. phys. **27**, 119 (1930).

³⁾ *M. Haïssinsky*, J. Chim. phys. **43**, 21 (1946); C. r. **220**, 356 (1945).

⁴⁾ *Ch. Haenny & P. Mivelaz*, Helv. **31**, 633 (1948).

Le potentiel de la cathode a été maintenu constant pendant la durée de chaque électrolyse par un potentiostat à lampes électroniques dont le principe est analogue à celui mis en œuvre par *A. Coche*¹⁾. Le nôtre a toutefois été construit pour permettre l'électrolyse à débit relativement élevé (jusqu'à 50 mA). La stabilisation réalisée à ± 1 mV, était invariable pendant un temps qui était pratiquement illimité.

Les conditions géométriques de l'électrolyse ont été fidèlement reproduites pour chaque opération. La position des électrodes de 2 cm par 2 cm, a été définie par un dispositif mécanique précis déterminant entre elles une distance constante. La forme de l'agitateur, sa vitesse de rotation (800 t/min), sa position ainsi que celle du pont électrolytique placé au voisinage de la cathode ont été soigneusement fixées.

La nature chimique et l'état superficiel des électrodes et il va sans dire tout spécialement ceux de la cathode jouent un rôle essentiel dans la reproductibilité des expériences. Tandis que nous nous sommes toujours servis d'une anode de platine, la cathode a été de nickel ou de plomb. Le nickel a été déposé par électrolyse sur une lame de cuivre électrolytique dans des conditions identiques²⁾. La dureté du nickel était de 110 à 115 *Rockwell* b. Les cathodes de plomb ont toujours été découpées dans deux feuilles de plomb d'origine et de qualité différentes que nous désignerons par A et par B. L'état superficiel a été dans tous les cas déterminé par des opérations de décapage répétées exactement avant chaque électrolyse.

Nous n'avons pas adopté les conditions expérimentales décrites jusqu'ici sans nous rendre compte au préalable des effets produits sur la cinétique du dépôt électrolytique par la modification de chacune d'elles.

Les concentrations de 10^{-3} à 10^{-9} -m. ont été réalisées par addition, au sel de radio-zinc 65 utilisé comme indicateur, des quantités nécessaires de sel de zinc inactif. La dilution limite à laquelle on peut encore travailler est définie par la précision des mesures de radioactivité lorsque la solution contient le radio-zinc sans entraîneur. Elle a été dans notre cas de 10^{-10} -m.

Les masses de radio-zinc et par suite les concentrations de cet isotope ont été déterminées par dosimétrie radioactive suivant la méthode indiquée par *O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk & R. Steffens*³⁾. La radioactivité du zinc que nous avons utilisé a de plus été mesurée par comparaison avec celle du radio-zinc provenant de Harwell et connue à 5% près. Malgré ces précautions une erreur maximum de 50% sur la masse du zinc 65 peut entacher la valeur de la concentration la plus faible, celle de $1,8 \cdot 10^{-10}$ -m. Cette erreur tombe à 5% pour les solutions 10^{-9} -m. et devient tout à fait négligeable pour les concentrations plus élevées.

L'étude des solutions aux grandes dilutions requiert des précautions afin qu'on soit assuré autant qu'il est possible que les concentrations en zinc ne se trouvent pas grossièrement faussées par des sels de ce métal qui se trouveraient comme impuretés dans les réactifs utilisés pour la préparation de la solution ou dans le métal des électrodes. Le cuivre soumis au bombardement protonique⁴⁾ a subi une purification, contrôlée par indicateur radioactif, effectuée à l'aide d'électrolyses et de cristallisations répétées suivant une technique déjà décrite par *Haenny & Mivelaz*⁵⁾. D'après nos essais, seules les concentrations en zinc des solutions les plus diluées pourraient présenter à notre insu une erreur importante, différente de l'incertitude liée à la dosimétrie radioactive.

¹⁾ *A. Coche*, *J. Chim. phys.* **48**, 146 (1951).

²⁾ Nous remercions *M. F. Regamey*, de la *Société Genevoise d'Instruments de Physique*, qui a bien voulu se charger de cette opération.

³⁾ *O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk & R. Steffen*, *Helv. phys. acta* **20**, 512 (1947).

⁴⁾ Nous adressons nos remerciements au Professeur *P. Scherrer*, directeur de l'Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale à Zurich ainsi qu'au Professeur *P. Preiswerk* de ce même Institut, pour les multiples irradiations qui ont été faites en vue de ce travail.

⁵⁾ *Ch. Haenny & P. Mivelaz*, *Helv.* **31**, 633 (1948).

L'électrolyse des solutions diluées en zinc.

(Cas où ce métal recouvre la totalité de la surface de la cathode.)

L'électrolyse de solutions diluées au sens classique de ce qualificatif ne nous a intéressés que momentanément à deux points de vue. Nous avons voulu par la méthode des courbes de seconde espèce déterminer le potentiel cathodique critique de dépôt du zinc que l'on ne peut pas connaître par le tracé des courbes tension-courant, étant gêné par le courant correspondant au dégagement de l'hydrogène. Puis surtout, nous avons voulu déterminer la cinétique du dépôt électrolytique du zinc dans le cas le plus simple: celui où le zinc se

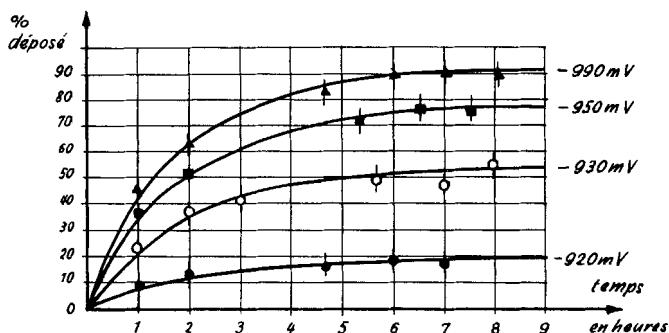


Fig. 1.

Courbes de dépôt du zinc. Concentration initiale en Zn^{++} : 10^{-3} -m.; pH = $5,0 \pm 0,1$.

dépose sur une couche de zinc déjà déposée. Quand nous électrolysons p. ex. une solution 10^{-3} -m. en zinc, la cathode, quelle que soit sa nature, se recouvre si rapidement de zinc qu'elle se comporte comme une électrode exclusivement composée de ce métal. Si (voir fig. 1) on porte en ordonnée la quantité de zinc déposée à diverses époques de l'électrolyse, calculée en % de la quantité initialement en solution, la tangente à la courbe est une mesure de la vitesse du dépôt à l'instant considéré. Pour chaque potentiel cathodique, la courbe obtenue correspond à l'équation des réactions incomplètes:

$$x = \left(x_0 - \frac{\beta x_1}{\alpha} \right) (1 - e^{-\alpha t}), \quad (1)$$

où α et β sont des coefficients constants pour une température donnée qui caractérisent, le premier, la vitesse de dépôt, et le second la vitesse de dissolution,

la vitesse résultante à chaque instant est exprimée par l'équation dérivée:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha (x_0 - x) - \beta x_1, \quad (1')$$

où x représente la quantité de zinc déjà déposée sur la cathode à cet instant et x_0 celle qui était initialement en solution, α , β et x_1 sont des constantes, cette dernière étant fonction de la surface.

Pour une cathode qui n'est pas de zinc, $x_1 = 0$ à l'origine. La vitesse initiale de dépôt serait ainsi donnée par une expression de la forme: αx_0 . Dès qu'une première couche (monoatomique) est formée sur la cathode, c'est-à-dire très rapidement dans les conditions où l'on se trouve ici, la vitesse de dépôt est exprimée par la relation (1'). La limite déposable est de $x_0 - \beta x_1/\alpha$.

La durée des électrolyses effectuées avec une solution 10^{-3} -m. en zinc n'a pas excédé 10 heures et dans chaque cas le coefficient α est toujours resté constant. Ces diverses courbes de cinétique affines permettent la construction de courbes de seconde espèce qui ont été tracées pour des durées d'électrolyse de 1, 2, 4 et 7 heures (fig. 2).

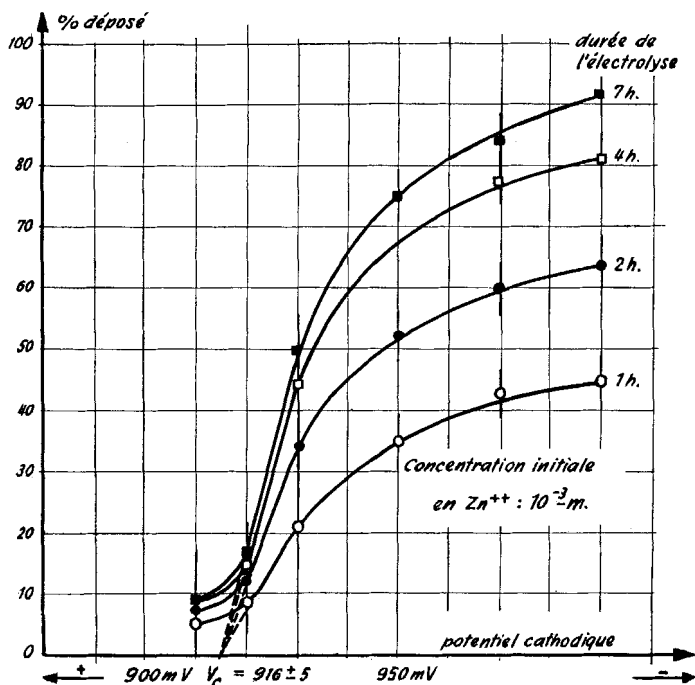


Fig. 2.

Courbes de décomposition de seconde espèce à 21°.

Chacune d'elle détermine un seul et même potentiel critique défini à $-0,916$ volt $\pm 0,005$ volt pour une température de 21°. Cette valeur dépasse en valeur absolue de 0,066 volt environ celle que l'on peut calculer par l'équation de Nernst à partir du potentiel normal du zinc de $-0,763$ à 25°¹⁾. Cette différence résulte tout d'abord de l'existence d'une surtension, des potentiels de jonction (v. p. 2080) et aussi d'une erreur que l'on commet ici considérant la concentration des ions zinc au lieu de leur activité.

1) B. E. Conway, Electrochemical Data, p. 291, Elsevier Publ. Cy, 1952.

Les radio-éléments utilisés comme indicateurs peuvent donc permettre, par le tracé des courbes de seconde espèce, la détermination des potentiels critiques de décharge des ions, non seulement pour les hautes dilutions mais dans beaucoup d'autres cas où la méthode habituelle est défailante.

Le dépôt électrolytique d'un métal sur une couche déjà déposée de ce métal se fait conformément à la théorie. La validité de l'équation des réactions incomplètes paraît bien correspondre à l'établissement d'un équilibre électrochimique de dépôt-dissolution et par suite à une limite déposable.

L'électrolyse des solutions très diluées en zinc.

(Ce métal ne pouvant recouvrir complètement la cathode.)

Cinétique. Lorsque la quantité d'ions zinc en solution ne suffit pas à fournir le métal nécessaire à recouvrir toute la surface de la cathode d'une couche monoatomique, le dépôt ne peut plus se faire suivant la loi correspondant à l'équation (1). La vitesse de dissolution est ici fonction de la quantité déposée, la vitesse de dépôt mesurable peut être exprimée par une relation¹⁾:

$$dx/dt = \alpha (x_0 - x) - \beta x,$$

$$\text{Vitesse initiale: } \alpha x_0. \quad \text{Limite déposable: } x_{\max} = \alpha x_0 / (\alpha + \beta);$$

par intégration, on a

$$x = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} x_0 \left[1 - e^{-(\alpha + \beta)t} \right]. \quad (2)$$

Dans ces conditions, la courbe de dépôt donnant le pour-cent déposé en fonction du temps, devrait présenter une allure analogue à celle de la fig. 1. Pour des durées d'électrolyse relativement courtes, les résultats obtenus s'inscrivent généralement sur une telle courbe et l'équation (2) paraît applicable (*Joliot, Haïssinsky et coll., Coche, etc.*). Par contre, lors d'une opération prolongée pendant plusieurs heures, le dépôt du zinc donne lieu à des courbes de dépôt nettement différentes, voir p. ex. la fig. 3. L'équation (2) n'est plus valable d'un bout à l'autre de l'électrolyse. Les coefficients α et β ne peuvent plus être considérés comme constants tout au long de l'électrolyse à potentiel cathodique constant. Lorsque la cathode est en nickel, ces courbes présentent fréquemment un point d'inflexion plus ou moins marqué. Si l'électrolyse est suffisamment prolongée, au lieu d'atteindre une limite déposable correspondant à un équilibre, la totalité du zinc se fixe sur la cathode ainsi que le montre la fig. 4, bien que le potentiel cathodique soit même supérieur en valeur algébrique à celui du potentiel normal du zinc. Si la courbe de dépôt sur une cathode de plomb ne présente pas de point d'inflexion comme c'est le cas pour la cathode de nickel, les coefficients α et β ne peuvent tout de

¹⁾ *F. Joliot, J. Chim. phys.* **27**, 119 (1930).

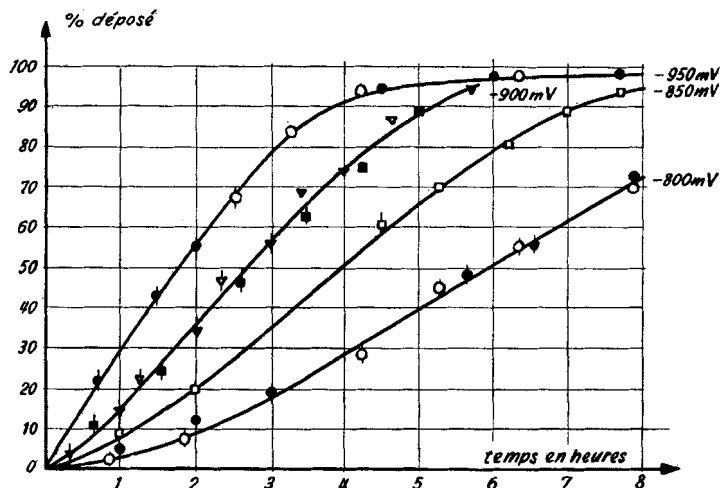


Fig. 3.

Courbe de dépôt du zinc sur nickel. Concentration initiale en Zn^{++} : 10^{-7} -m.;
 $pH = 5,00 \pm 0,05$.

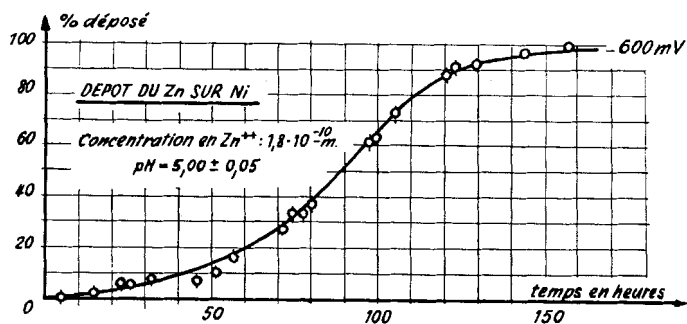


Fig. 4.

Courbe de dépôt du zinc sur nickel.

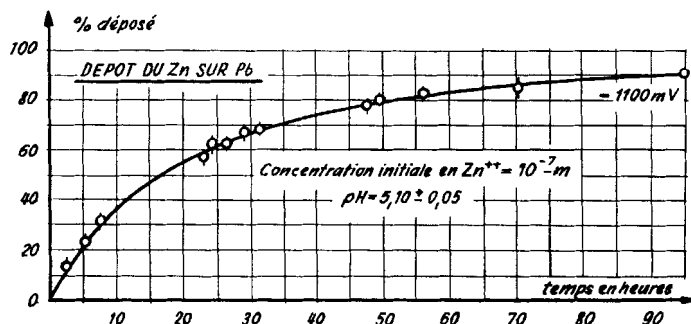


Fig. 5.

Courbe de dépôt du zinc sur plomb.

même pas être considérés comme constants pour un potentiel cathodique donné, et l'électrolyse prolongée provoque un dépôt qui s'approche de la totalité (fig. 5), bien supérieur à la limite déposable que l'on peut calculer au moyen des valeurs des coefficients α et β obtenus à partir des mesures faites pendant les premières heures d'électrolyse.

Potentiel critique – Relation d'Herzfeld – Isotherme d'adsorption.

Il est possible d'après les vitesses initiales de dépôt de déterminer graphiquement le potentiel critique. C'est ce qui a été fait pour le dépôt du zinc sur électrode de nickel. La valeur obtenue pour une solution 10^{-7} -m. est comprise entre -820 et -870 mV ce qui correspond à une sous-tension importante (le potentiel critique étant calculé au moyen de l'équation de *Nernst* sans tenir compte des potentiels de jonction et des coefficients d'activité), contrairement à ce que nous avons trouvé pour le dépôt du zinc sur zinc.

Dans le cas du dépôt du zinc sur électrode de plomb, considérant que les coefficients α et β de l'équation (2) varient lentement, on peut dès lors calculer les grandeurs habituelles: limites déposables, potentiels critiques, à partir de la valeur de ces coefficients au début de l'électrolyse, en se servant de l'équation cinétique applicable aux réactions incomplètes. Ainsi, d'après ce qui se passe pendant les premières heures d'électrolyse l'extrapolation fournit la position d'un équilibre que l'expérience ne permet pas de réaliser.

Ces coefficients α et β ne changeant pas, pour un même potentiel cathodique, quelles que soient les concentrations du zinc de 10^{-5} - à 10^{-9} -m., le potentiel critique est lui-même constant dans tout ce domaine de concentration.

Ainsi que le montre la fig. 6, les quantités limites déposables x_{\max} sur une électrode de plomb calculées de la même manière que ci-dessous satisfont à une équation d'*Herzfeld*¹⁾

$$V = V_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{x_0 - x_{\max}}{x_{\max}};$$

V = potentiel cathodique; V_0 = potentiel cathodique pour lequel $x_{\max} = x_0/2$;

on trouve que la valence z est de 0,66 au lieu de 2, anomalie analogue à celles déjà signalées par de nombreux expérimentateurs.

Il est également possible de calculer par extrapolation de ce qui se passe au début de l'électrolyse, une isotherme d'adsorption, ainsi que l'ont fait *Haïssinsky* et ses collaborateurs²⁾. Nous avons ici affaire à une isotherme d'*Henry* (fig. 7).

¹⁾ *K. F. Herzfeld*, *Physikal. Z.* **14**, 29 (1913).

²⁾ *F. F. Volkenstein*, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **21**, n° 2 (1947); *M. Haïssinsky & J. Danon*, *J. Chim. phys.* **48**, 106 (1951); *J. Danon & M. Haïssinsky*, *ibid.* **49** C, 123 (1952); *A. Coche*, *J. Chim. phys.* **49** C, 110 (1952); *A. Coche, J. Danon & El Guébély*, *ibid.* **49**, 363 (1952); *Chr. Ferradini*, *ibid.* **50**, 589 (1953).

Nous constatons que les notions de potentiel critique et d'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation d'Herzfeld établie sur une base

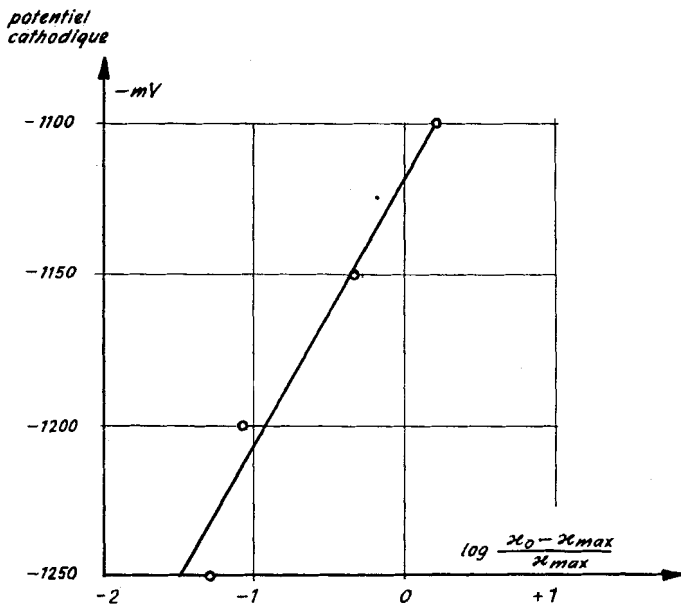


Fig. 6.
Relation d'Herzfeld.

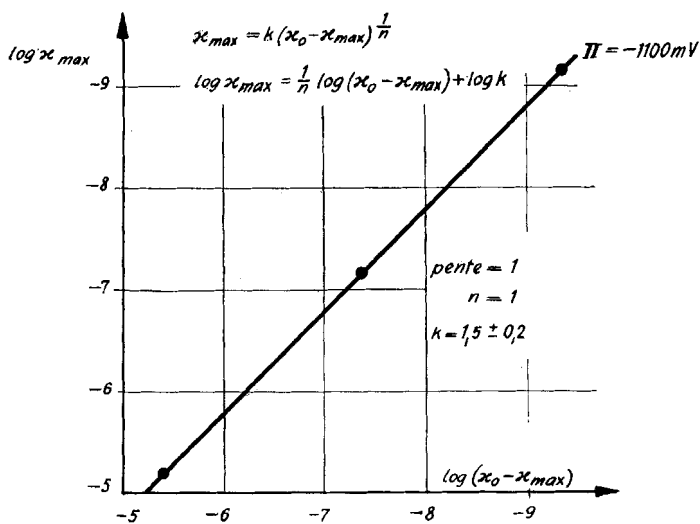


Fig. 7.

Isotherme d'adsorption à $20^{\circ} \pm 0,2$.

x_{max} = quantité max. déposée
 $x_0 - x_{max}$ = quantité restante en solution } équilibre calculé.

cinétique trop simple conservent ici une valeur identique à celle qui leur est attribuée en général, à condition toutefois de ne pas trop prolonger l'électrolyse. Les coefficients α et β dont les variations sont lentes, se modifient d'autant plus vite qu'à potentiel cathodique constant le courant correspondant à l'électrolyse du solvant est plus grand. C'est ainsi que ces coefficients varient, toutes conditions étant égales par ailleurs, plus rapidement pour des électrodes à faible surtension d'hydrogène que pour celles à fortes surtensions.

Conservant l'idée d'un équilibre lent à se déplacer, nous nous sommes proposés d'examiner les facteurs qui peuvent faire varier les coefficients α et β , pour nous rendre compte des circonstances qui permettent un dépôt total du zinc alors que nous sommes accoutumés à concevoir l'existence d'une limite déposable.

Effets des variations du pH de la solution sur la valeur des coefficients α et β . — Le dépôt électrolytique obtenu à partir des ions aux grandes dilutions, ici le dépôt du zinc, ne représente du point de vue de l'électrolyse qu'un phénomène accessoire. Le courant électrique qui passe produit surtout un dégagement gazeux d'hydrogène et d'oxygène dont l'intensité pour une tension d'électrolyse donnée est d'autant plus grande que leurs surtensions sont plus faibles. Il en résulte dans notre cas, par suite de réactions secondaires qui ont lieu au voisinage des électrodes tout au long de l'électrolyse, une lente élévation du pH et du potentiel rédox de la solution.

L'électrolyse étant faite sur une cathode de plomb et une anode toujours de platine, la surtension de l'hydrogène est grande, le courant d'électrolyse est relativement petit, le pH de la solution n'évolue que très lentement. Pendant ce temps, les coefficients α et β sont pratiquement constants. On constate, en effet, que si après avoir déposé le 85 % du zinc pendant 6 heures au potentiel cathodique de - 1200 mV, on poursuit l'électrolyse dans la même solution sur une nouvelle électrode du même type après adjonction de sulfate de zinc pour compenser dans la solution la perte due au métal qui s'est déjà déposé, les deux courbes de dépôt sont identiques.

Nous avons fait varier le pH de la solution d'électrolyse de 5,10 à 5,55 et à 6,40. Les opérations ont été effectuées soit avec une cathode de plomb A, soit avec une cathode de plomb B de provenances différentes. Dans les deux cas le coefficient α relatif à la vitesse de dépôt augmente avec l'élévation du pH tandis que le coefficient β relatif à la vitesse de dissolution reste constant pour chaque espèce de plomb, c'est-à-dire ne subit aucune variation liée à celle du pH de la solution.

La fig. 8 rend compte des mesures faites pour plusieurs potentiels cathodiques. L'élévation du pH de la solution ne modifie donc en rien le processus de dissolution du zinc, mais accélère exclusivement la formation du dépôt. L'élévation spontanée du pH au cours d'une

électrolyse prolongée a dès lors pour effet le déplacement de l'équilibre dépôt-dissolution dans le sens d'un accroissement de la quantité limite déposable. Ce n'est là qu'un aspect des effets secondaires de l'électrolyse.

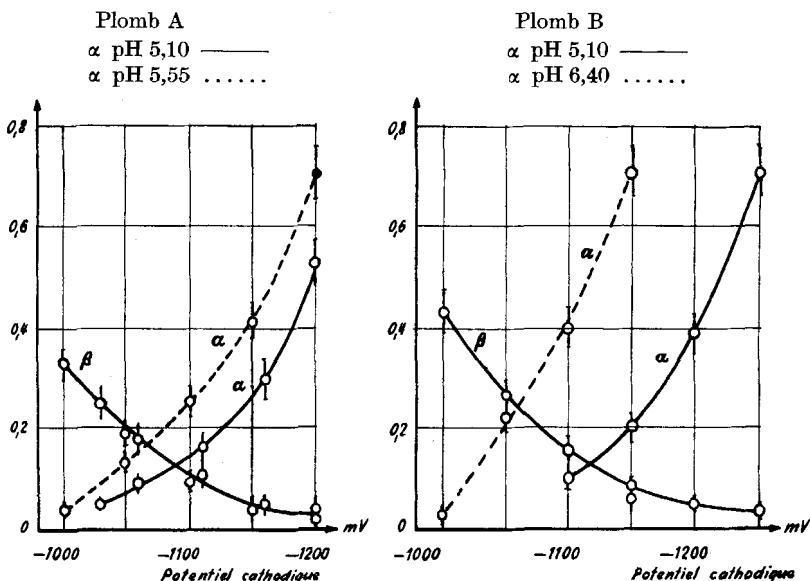


Fig. 8.

Variations des coefficients α et β en fonction du pH.

L'élévation du pouvoir oxydant de la solution par adjonction de 1 cm³ de H₂O₂ à 1 ‰ à la solution électrolysée (35 cm³) provoque un accroissement de la vitesse de dépôt du zinc en même temps d'ailleurs que le courant électrique grandit par effet dépolarisant. En plus de l'évolution de la solution par l'électrolyse, il est donc nécessaire de considérer les effets de celle-ci sur la cathode.

Evolution des propriétés de la cathode au cours de l'électrolyse.

L'état superficiel si important pour le dépôt électrolytique en général évolue au cours de nos expériences d'électrolyse, à la suite des actions suivantes qui diffèrent nettement de ce qui se passe lorsque, comme c'est le cas dans les électrolyses habituelles, les couches de métal déposé se succèdent: 1° décapage par le dégagement d'hydrogène gazeux; 2° dépôt du zinc dans certaines zones sur les centres actifs; 3° lente attaque du métal de la cathode (Pb).

L'effet d'un décapage permanent subi par la cathode au cours de l'électrolyse peut être mis en évidence par une prépolarisation, c'est-à-dire par une électrolyse effectuée pour le potentiel cathodique choisi, pendant un temps plus ou moins long avant l'introduction du sel de zinc. Les variations de vitesse de dépôt en relation avec ce

traitement préalable correspondront à l'évolution de l'état de surface si la structure de la solution n'a pas changé d'une manière appréciable. Cette dernière condition est assez facilement réalisée dans le cas des cathodes de plomb. A la suite d'une prépolarisation de 15 heures au potentiel cathodique de 1,060 volt, la vitesse de dépôt du zinc est accrue par rapport à ce qu'elle est en l'absence de longue prépolarisation. La courbe de dépôt à 1,060 volt correspond à celle que l'on obtient habituellement à 1,100 volt. Tout se passe comme si cette prépolarisation avait abaissé le potentiel cathodique de 40 millivolts.

Il paraît difficile de déterminer l'effet direct du zinc déjà déposé sur la formation de nouvelles quantités de zinc. Toutefois, si à la suite du dépôt d'une partie importante du zinc initialement en solution (91 % d'une solution primitivement à 10^{-7} -m.), on ajoute du sel de zinc afin de réaliser à nouveau une solution de même concentration que la solution initiale, la vitesse de dépôt est dans cette seconde partie de l'expérience beaucoup plus grande qu'au début de l'électrolyse. Cet accroissement de la vitesse de dépôt dû à la superposition d'une prépolarisation et du premier dépôt de zinc ne paraît pas inférieur à celui produit par la seule prépolarisation.

Notons que la cathode de plomb subit au cours de l'électrolyse une lente attaque mise en évidence par un très léger dépôt d'oxyde de plomb, tout juste observable à l'anode à la suite de nombreuses heures d'électrolyse.

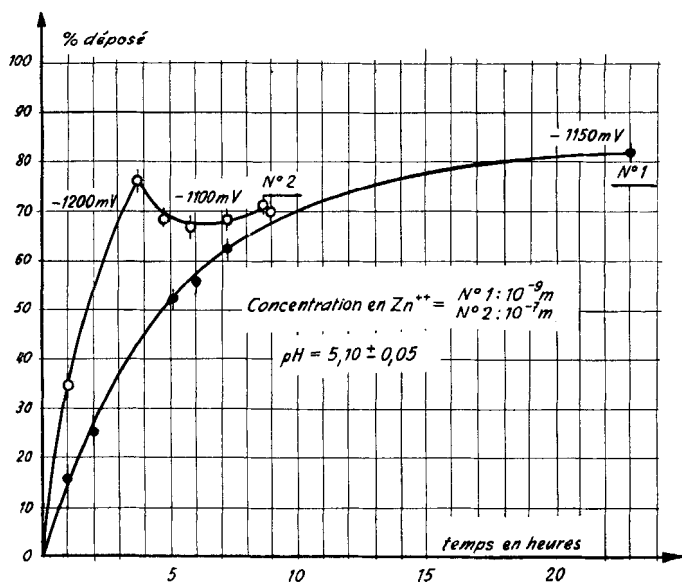


Fig. 9.

Courbe de dépôt du zinc sur plomb.

Il est assez évident que l'équilibre de dépôt-dissolution auquel on se réfère dans ces phénomènes d'électrolyse ne saurait satisfaire pleinement à une définition thermodynamique puisque l'état superficiel de la cathode et la nature de la solution évoluent sans cesse par suite de l'électrolyse inévitable de certains constituants du solvant. On peut toutefois noter qu'une élévation brusque du potentiel de la cathode conduit à une redissolution d'une partie du zinc déposé, mais la quantité restante sur la cathode est supérieure à celle qui se serait déposée par une électrolyse de même durée avec un même potentiel cathodique. C'est ce qui ressort par exemple de l'examen des courbes de dépôt de la fig. 9 où l'on voit qu'après 4 h. d'électrolyse avec potentiel de $-1,200$ volt, 76 % du zinc se sont déposés; après élévation du potentiel cathodique de 100 mV, la courbe de dépôt passe par un minimum correspondant à une dissolution de 10 %. La quantité fixée sur la cathode reste encore supérieure à celle qui se dépose pendant le même temps sur une cathode portée dès le début de l'électrolyse à $-1,150$ volt.

Techniques expérimentales.

Potentiostat. Ses parties essentielles sont indiquées dans le schéma de la fig. 10. Le principe de l'étage amplificateur est celui utilisé par A. Coche¹⁾. Les variations de la différence de potentiel entre la cathode et l'électrode au calomel, amplifiées, sont transmises à un étage de débit où figurent 3 lampes 6AG7 en parallèle, au travers desquelles passe un courant d'électrolyse qui peut atteindre 100 mA.

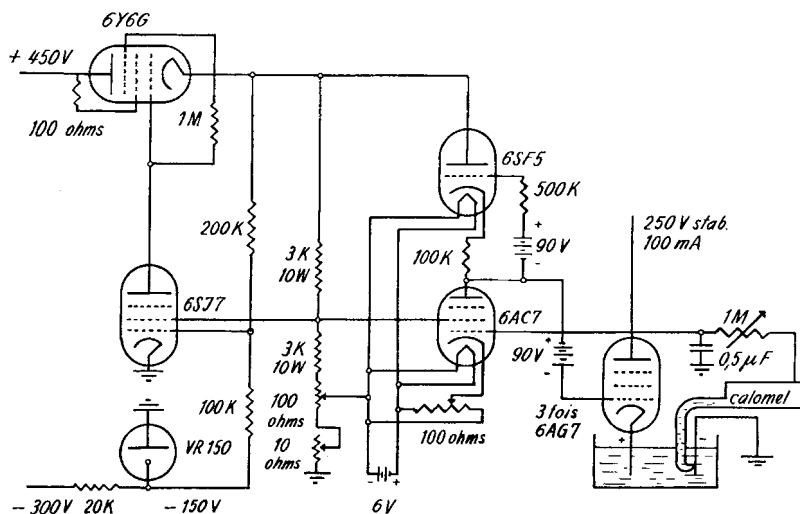


Fig. 10.

Schéma du Potentiostat.

¹⁾ A. Coche, J. Chim. phys. **48**, 146 (1951).

Une diminution de la différence de potentiel cathode-électrode de référence abaisse le potentiel de la grille de la pentode 6AC7. La résistance interne s'élève provoquant un accroissement de la tension plaque. Cette augmentation est transmise à la grille de la 6AG7 ce qui fait grandir le débit ramenant ainsi la différence de potentiel à sa valeur initiale.

La transmission des variations de potentiel se fait par l'intermédiaire d'une résistance variable de 1 mégohm couplée à la masse par un condensateur de $0,5 \mu$ -farad. Nous pouvons faire varier la constante de temps du système. Ainsi, lors d'une variation du potentiel cathode-électrode de référence, une réaction trop brusque risque de faire osciller le potentiel cathodique, tandis que si elle est trop lente, l'autoréglage ne fonctionne plus. On ajuste donc la valeur de la résistance en fonction des oscillations du galvanomètre.

Il y a lieu de corriger de temps en temps les variations dues au chauffage alimenté par des batteries d'accumulateurs au plomb de 60 Ah de capacité. Si l'état de charge de celles-ci est favorable aucune correction n'est utile pendant une dizaine d'heures.

Cathodes. Les cathodes en plomb ont été décapées par immersion de 10 sec. dans de l'acide nitrique dilué 1:1; l'action de cet acide sur le plomb était favorisée par le contact de celui-ci avec une lame de platine. Après rinçage à l'eau distillée, on répète l'opération deux fois. La cathode est lavée 15 min. dans une solution identique au solvant utilisé pour l'électrolyse du zinc. Placée ensuite dans la cuve d'électrolyse contenant le solvant, la cathode subit une prépolarisation d'un quart d'heure. Le courant d'électrolyse varie de 1 à 15 mA suivant les conditions et la valeur du potentiel cathodique en particulier. Pour un courant de quelques mA on aperçoit déjà des bulles d' H_2 sur la cathode. Le pH ne change pratiquement pas au cours de l'électrolyse.

Les cathodes de nickel sont tout d'abord dégraissées par frottement avec une pâte formée par de la pierre ponce et de la chaux de Vienne en quantités égales et d'une solution saturée en phosphate trisodique. Cette opération est suivie d'un décapage anodique, dans de l'acide sulfurique à 30%, durant 10 min. avec un courant de 2 A/dm² puis pendant 2 min. à 20 A/dm². Les cathodes rincées à l'eau distillée sont placées dans la cuve d'électrolyse prête et remplie, suivant le cas, de solvant seul ou de solution contenant le zinc dès le début du passage du courant.

Après avoir passé par un minimum, la valeur du courant d'électrolyse grandit pendant une période variable de 2 à 5 h., d'autant plus courte que le potentiel cathodique est plus négatif, puis diminue légèrement. Le courant maximum varie de 2 à 50 mA suivant le potentiel cathodique.

Solutions et mesures de radioactivité. 1000 cm³ de solvant contenaient: 251 g SO_4 (NH_4)₂, 20 g CH_3COONa et 3,3 g CH_3COOH glacé. Le pH mesuré à l'aide d'une électrode de verre a été ajusté par addition d'acide acétique dilué. L'électrolyse a été faite en général avec une solution formée par adjonction à 30 cm³ de solvant, de 5 cm³ de solution de sulfate de zinc inactif et de 1 cm³ de solution de sulfate de radio-zinc 65, les concentrations de ces dernières étant adaptées à chaque cas.

Nous avons recherché la présence du zinc dans les impuretés des divers produits utilisés, à l'aide de la dithizone sensible à la présence du zinc jusqu'à une dilution de 10^{-7} -m. L'eau distillée utilisée ne donne pas de réactions caractéristiques. Nous avons éliminé les effets que produisent avec la dithizone, le plomb et le fer contenus dans les impuretés, en élevant le pH du solvant et en lui ajoutant du citrate. La dithizone introduite est restée verte alors qu'elle a viré au violet par adjonction d'une solution 10^{-7} -m. en zinc et au rouge par addition d'une solution 10^{-6} -m.

Il y a lieu de remarquer que l'allure des courbes de dépôt sur nickel est différente pour les concentrations 10^{-5} - et 10^{-7} -m., ce qui ne saurait s'expliquer si les concentrations étaient d'un ordre de grandeur voisins.

Les cathodes de plomb peuvent contenir 0,001% de zinc. La quantité de plomb qui a pu se dissoudre au cours de l'électrolyse n'est pas décelable à l'aide de la dithizone. Ce qui signifie que la concentration en sel de plomb est plus de 100 fois inférieure à celle qui serait nécessaire pour fournir une solution dont la concentration en zinc atteigne la molarité de 10^{-7} .

La détermination du pour-cent déposé a été effectuée par la mesure de la radioactivité de la solution au cours de l'électrolyse grâce à l'emploi — avec les multiples précautions d'usage en la matière — d'un compteur en forme de cloche à fenêtre mince entouré par ailleurs par 3 cm de plomb en vue d'abaisser le zéro. Nous avons mesuré la radiation émise par un échantillon de la solution d'électrolyse de 10 cm³. Nous nous sommes assurés au préalable que la valeur mesurée était bien proportionnelle à la concentration en radio-zinc de la solution. La période du radio-zinc 65 étant de 250 jours, il a été inutile dans la plupart des cas de tenir compte de la décroissance.

Connaissant l'activité initiale de la solution et celle restant dans l'électrolyte à diverses époques nous avons obtenu par différence la quantité déposée au cours de l'électrolyse. Les résultats obtenus sont identiques si l'on mesure, ainsi que nous l'avons fait également, l'activité du dépôt qui s'est formé sur la cathode.

Les potentiels cathodiques. Nous les avons définis en prenant pour zéro le potentiel de l'électrode normale à hydrogène sans tenir compte des potentiels de jonction qui restent constants dans la plupart de nos expériences. Les variations de pH qui sont intervenues parfois (généralement inférieures à l'unité) n'ont que peu d'influence sur la valeur de ces potentiels. Si les potentiels cathodiques se trouvent entachés d'une légère erreur sensiblement constante, les résultats d'une expérience à l'autre n'en sont pas moins comparables.

Nous nous sommes assurés que ni la position du pont sur la cathode, ni la technique de préparation des jonctions électrolytiques constituées par une solution saturée de KCl ne modifiaient la valeur de nos mesures de potentiels.

La précision des mesures. L'erreur statistique liée à la mesure de la radioactivité est de beaucoup la plus grande dans la détermination du pour-cent déposé. En répétant plusieurs fois la même expérience, nous avons constaté que la somme: $\alpha + \beta = a$, était définie à $\pm 0,03$, ce qui correspond à des erreurs relatives variables de 12 à 4% pour des valeurs de a comprises entre 0,25 et 0,80.

Les mesures de forces électromotrices ont été faites par la méthode classique de *Poggendorf* avec les précautions d'usage. Nous avons utilisé un potentiomètre de précision permettant des mesures avec une erreur inférieure à 0,1 mV.

Conclusions.

Diverses précautions expérimentales nous ont permis de tirer un parti meilleur de la puissance d'investigation fournie par l'usage des radio-éléments avec ou sans entraîneur.

Les résultats obtenus dans l'électrolyse d'une solution 10⁻³-m. en sulfate de zinc, c'est-à-dire dans des conditions où l'on ne peut étudier que le dépôt du zinc sur du zinc déjà déposé, sont conformes à la théorie classique. Les courbes de dépôt donnant le pour-cent déposé calculé par rapport au zinc initialement en solution, en fonction de la durée de l'électrolyse, satisfont à une équation du type de celle qui rend compte de l'évolution d'une réaction incomplète. Pour une électrolyse à potentiel cathodique constant dont la durée est relativement courte, c'est-à-dire de moins de 10 h., tout se passe comme si l'on aboutissait à un équilibre entre le dépôt du zinc et sa dissolution, correspondant pour chaque potentiel cathodique à une limite déposable. Les diverses courbes de seconde espèce que l'on peut tracer déterminent, à ± 5 mV près, un potentiel critique inférieur de 66 mV à celui calculé par l'équation de *Nernst* à partir du potentiel normal du zinc sans tenir compte du coefficient d'activité des ions zinc et des potentiels de jonction.

Par contre, lors de l'électrolyse de solutions très diluées, dans des conditions telles que la masse du zinc déposé ne puisse en aucun cas recouvrir la totalité de la cathode, les phénomènes observés sont assez différents des précédents. Les courbes de dépôt ne correspondent plus pour de longues électrolyses à l'équation des réactions incomplètes. Les coefficients de proportionnalité relatifs à la vitesse de dépôt (α) et à la vitesse de dissolution (β) varient lentement au cours de l'électrolyse avec l'élévation du pH et du pouvoir oxydant de la solution et surtout avec l'évolution de l'état de surface de la cathode sans cesse soumise à l'action de l'hydrogène qui se dégage tandis que le zinc se fixe sur certaines zones ou centres actifs.

Si le courant d'électrolyse n'est pas trop élevé, c'est-à-dire pour un dégagement modéré d'hydrogène, — ce qui est le cas avec les cathodes de plomb (forte surtension) — les coefficients α et β peuvent être considérés comme constants pendant les premières heures d'électrolyse. Ces coefficients ne varient pas pour les mêmes potentiels de la cathode de plomb quelle que soit la concentration entre les limites de 10^{-5} - et 10^{-9} -m., il en résulte que le potentiel critique relatif au début de ces électrolyses est lui-même constant dans tout ce domaine de concentration. Tout se passant au début de l'électrolyse sensiblement comme si l'on allait aboutir à un équilibre, celui-ci peut être calculé pour retrouver des résultats qui satisfont d'une part, avec la restriction habituelle, à l'équation de *Herzfeld* et d'autre part à une isotherme d'adsorption (d'*Henry*) construit suivant *Haüssinsky*¹⁾. Mais en prolongeant la durée de l'électrolyse toujours à potentiel cathodique constant, aucune vraie limite déposable n'est atteinte; au contraire, la quasi totalité du zinc en solution se dépose si l'on y met le temps nécessaire.

Des variations du pH de la solution (à force ionique pratiquement constante) de 0,45 et 1,30 unités entre 5,10 et 6,40 augmentent la valeur du coefficient relatif à la vitesse de dépôt du zinc sur le plomb mais ne modifient pas celle du coefficient correspondant à la vitesse de dissolution.

La vitesse globale de dépôt est accrue par l'effet de la prépoliarisation comme par celui de l'électrolyse accompagnée du dépôt de zinc.

Bien qu'il n'y ait pas de doute que pendant une grande partie de l'électrolyse les phénomènes inverses de dépôt et de redissolution aient lieu simultanément, il ne semble pas que l'on puisse parler pour des électrodes partiellement recouvertes du dépôt, de l'existence d'un vrai équilibre statistique. Les dégagements gazeux inévitables

¹⁾ *F. F. Volkenstein*, Zhurnal Fizicheskoi Khimii **21**, No. 2 (1947); *M. Haüssinsky & J. Danon*, J. Chim. phys. **48**, 106 (1951); *J. Danon & M. Haüssinsky*, ibid. **49** C, 123 (1952); *A. Coche*, J. Chim. phys. **49** C, 110 (1952); *A. Coche, J. Danon & El Guéthely*, ibid. **49**, 363 (1952); *Chr. Ferradini*, ibid. **50**, 589 (1953).

d'hydrogène et d'oxygène aux électrodes donnent lieu, lors de l'électrolyse prolongée, à divers effets desquels il résulte dans nos conditions, un lent déplacement de l'équilibre dans un sens favorable au dépôt jusqu'à épuisement des ions zinc dans la solution. Ce phénomène est particulièrement remarquable lors du dépôt du zinc sur des cathodes de nickel. Il se produit à des potentiels cathodiques bien supérieurs à ceux auxquels on pourrait s'attendre au dépôt complet. La courbe de dépôt sur nickel peut perdre jusqu'à l'allure qu'on lui connaît habituellement et présenter un point d'inflexion.

SOMMAIRE.

Nous avons étudié la cinétique du dépôt électrochimique du zinc pour des solutions dont les concentrations ont varié de 10^{-3} - à 10^{-9} -m., en utilisant des électrodes de nickel ou de plomb. La cuve d'électrolyse a été fixée de manière à présenter la même géométrie à chaque expérience. Le potentiel de la cathode a été maintenu constant à ± 1 mV, tandis que la température a été le plus souvent fixée à $\pm 0,2^\circ$. L'influence de la prépolarisation, du pH et du pouvoir oxydant de la solution a été mise en évidence. Une partie des résultats s'accorde avec ceux précédemment connus, l'autre au contraire en diffère profondément.

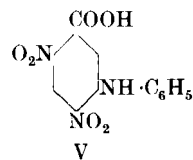
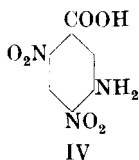
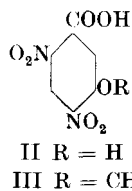
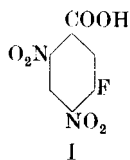
Laboratoire de Chimie Physique,
Electrochimie et Recherches Nucléaires,
Ecole Polytechnique – Université de Lausanne.

242. Nitration énergique des acides m- et p-fluorobenzoïques

par Henri Goldstein et André Giddey.

(9 X 54)

Par nitration énergique de l'acide m-fluorobenzoïque, nous avons obtenu l'acide dinitro-4,6-fluoro-3-benzoïque (I), accompagné d'une petite proportion de l'isomère 2,6 (VI).



Dans ces composés, l'atome de fluor est très mobile; en traitant l'acide I, à la température ordinaire, respectivement par la soude