

50376
1966
56

50376
1966
56

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille.

Nous sommes infiniment reconnaissant à Monsieur le Professeur TRIDOT de nous avoir accueilli dans son Laboratoire et de nous avoir aidé par ses conseils et ses encouragements.

Nous remercions Monsieur Guy NOWOGROCKI pour toute la bienveillance qu'il nous a témoignée et pour les conseils précieux qu'il nous a prodigués.

Tous mes camarades trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA
REDUCTION DE QUELQUES CATIONS METALLIQUES
DANS L'EUTECTIQUE $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ FONDU

Ce mémoire concerne l'étude de la réduction polarographique de quelques cations métalliques dissous dans l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{Na NO}_3$ fondu à la température de 240°C .

L'utilisation de solvants variés tels que les sels fondus offre de nombreuses possibilités pour l'étude des réactions chimiques puisque, en principe, les propriétés peuvent changer en fonction du solvant. Le nombre de solvants purs est limité, mais l'utilisation des mélanges de solvants permet de faire varier les propriétés chimiques de façon continue. Les réactions électrochimiques sont modifiées plus ou moins profondément par la nature du milieu, tant en ce qui concerne les valeurs relatives des potentiels normaux, qu'en ce qui concerne les vitesses de réaction.

La solution électrolysée doit être suffisamment conductrice, et il faut éviter que la migration des corps électroactifs intervienne : pour ces deux raisons la solution doit contenir une concentration ionique suffisante, ce qui est réalisé pour le milieu $\text{KNO}_3 - \text{Na NO}_3$ fondu.

Au cours des dix dernières années, de nombreux auteurs ont étudié différents ions dissous dans les sels fondus. A côté de quelques autres méthodes citées (spectrophotométrie, cryométrie, conductimétrie) la polarographie a été de loin la plus utilisée.

L'étude polarographique permet d'obtenir les résultats suivants :

- le degré d'oxydation de l'ion introduit dans le sel fondu.

- le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction
- les potentiels de demi-vague anodique ou cathodique suivant que l'ion introduit est oxydé ou réduit
- la détermination de concentration par mesure du courant de diffusion limite
- la valeur des coefficients de transfert (c'est-à-dire des vitesses de réaction)

L'étude des courbes intensité-potentiel est généralement effectuée à l'aide de micro-électrodes indicatrices solides (Platine, tungstène, graphite,...) dans les milieux fondus les plus divers : KNO_3 ; $\text{KCl} - \text{Mg Cl}_2$; $\text{Na NO}_3 - \text{KNO}_3$; $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$; $\text{LiCl} - \text{KCl}$; etc... Notre étude a été faite en utilisant l'électrode à gouttes de mercure comme électrode indicatrice.

L'usage de l'électrode à gouttes de mercure est relativement restreint dans les sels fondus, restriction due à l'obligation de travailler à une température peu élevée de manière à ce que la volatilisation du mercure n'interfère pas :

- Sur le phénomène de diffusion de la substance à électrolyser.
- Sur le transfert des électrons.

NATCHTRIEB et STEINBERG ont montré les premiers qu'il était possible d'utiliser cette électrode polarisable dans le mélange ternaire $\text{NH}_4 \text{ NO}_3 - \text{NH}_4 \text{ Cl} - \text{Li NO}_3$ à 125°C (1). Préférant l'usage d'un solvant plus stable ils ont utilisé ensuite le mélange ternaire $\text{Li NO}_3 - \text{Na NO}_3 - \text{KNO}_3$ à 160°C (2), l'électrode de référence étant alors une électrode au Calomel. Avec ces deux solvants ils ont pu vérifier la relation d'ILKOVIC pour quelques cations introduits dans les sels fondus.

Par la suite l'électrode au mercure a été reprise par COLICHMAN (3) dans le formiate d'ammonium à 125°C, qui observa les vagues de réduction de nombreux composés.

CHRISTIE et OSTERYOUNG (4) ont mesuré les constantes de stabilité des complexes chlorés du Ni(II), Pb (II), Cd(II) dans l'eutectique $\text{Li NO}_3 - \text{Na NO}_3$ à 180°C au moyen de cette électrode indicatrice.

Les premières études polarographiques ont donc été effectuées à une température relativement basse. DELIMARSKII et MARKOV (5) ont montré que l'électrode à goutte de mercure est utilisable jusqu'à la température de 215°C. Peu de chercheurs ont utilisé cette électrode indicatrice au dessus de 200°C : à notre connaissance seuls SWOFFORD et LAITINEN (6) ont envisagé cette technique dans $\text{KNO}_3 - \text{Na NO}_3$ fondu à 250°C. Actuellement leurs travaux sont poursuivis par SWOFFORD et HOLIFIELD (7).

M E T H O D E E X P E R I M E N T A L E

Ce chapitre est consacré :

- A) Au choix du solvant, nature et préparation
- B) Cellule de mesure et dispositif thermique
- C) Electrodes
- D) Polarographe

A) CHOIX DU SOLVANT

1) Eutectique NH_4NO_3 - NaNO_3 - KNO_3

Au début de cette étude nous avons utilisé l'eutectique NH_4NO_3 (66,5g) - NaNO_3 (21g) - KNO_3 (12,5 g) comme solvant fondu.

Ce sel fondu présente le gros avantage d'avoir un bas point de fusion : 118°C - la température de travail étant de 130°C . Il permet l'utilisation aisée de l'électrode à gouttes de mercure.

Mais l'eutectique présente certains inconvénients :

- d'une part faible stabilité due à la présence de NH_4NO_3 et viscosité variable due à la présence d'eau.
- d'autre part le domaine électroactif du milieu (environ 0,5 Volt) est insuffisant pour une étude électrochimique (Figure 1).

La vague d'oxydation de ce solvant correspond à la réaction anodique :



La vague cathodique due à la réduction de NH_4^+ , est compliquée par la présence des ions NO_3^- qui sont oxydants.

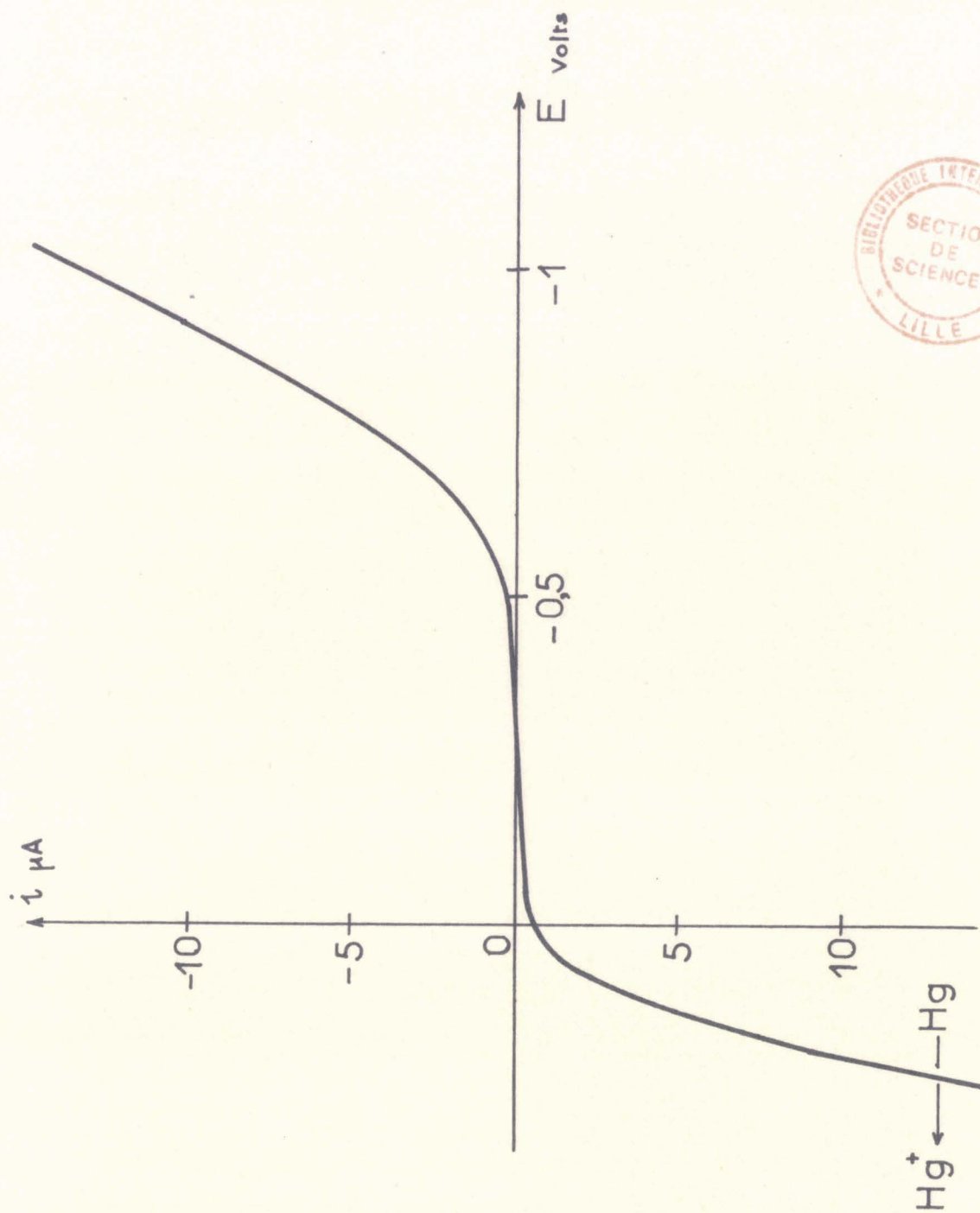


FIG.1 COURANT RESIDUEL



2) Eutectique Na NO₃ - KNO₃

Nous avons donc choisi comme composition du solvant fondu, celle correspondant à l'eutectique des deux nitrates alcalins Na NO₃ et KNO₃ en proportions équimoléculaires dont le point de fusion est 218°C, la température de travail étant de 240°C. La composition pondérale est de 54,3 g de KNO₃ pour 45,7 g de Na NO₃.

Ce sel fondu présente certaines propriétés appréciables :

- le point de fusion moyen (218°C) permet l'application des méthodes électrochimiques usuelles et en particulier l'utilisation de l'électrode à goutte de mercure comme électrode indicatrice (5) cette température accélérant considérablement la vitesse des réactions électrochimiques.
- la conductibilité électrique est élevée, le milieu KNO₃ - Na NO₃ est fortement ionisé et il est donc inutile d'ajouter un électrolyte indifférent pour le rendre conducteur.
- grande stabilité, ce qui n'est pas le cas des eutectiques NH₄ NO₃ - Na NO₃ - KNO₃ et NH₄ Cl - NH₄ NO₃ - Li NO₃ par exemple.
- faible viscosité ; D'autre part comme nous travaillons à une température nettement supérieure au point d'ébullition de l'eau, cette eau n'est pas retenue dans le milieu fondu ce qui permet de garder une viscosité constante pour toutes les expériences.

La relation de STOCKES - EINSTEIN prévoit que la constante de diffusion D doit être inversement proportionnelle au coefficient de viscosité η du milieu.

$$D = K \frac{1}{\eta}$$

Pour ce milieu η étant constant, D reste constant pour un corps donné.

Ce phénomène de variation de viscosité se produit dans l'eutectique $\text{Li NO}_3 - \text{Na NO}_3 - \text{KNO}_3$ à 160°C . La température basse et le pouvoir hygroscopique de Li NO_3 ne permettent pas d'obtenir un sel fondu anhydre, donc toujours identique à lui-même. Des hydrates introduits dans le milieu pour une étude électrochimique font également varier la viscosité. Les résultats ne sont donc pas exactement reproductibles d'une expérience à l'autre dans l'eutectique $\text{Li NO}_3 - \text{Na NO}_3 - \text{KNO}_3$, ce qui se produit également avec $\text{NH}_4 \text{ NO}_3 - \text{Na NO}_3 - \text{KNO}_3$.

- Domaine électroactif important (1,4 Volt)
- Basse tension de vapeur à la température de 240°C .

3) Purification de l'eutectique $\text{Na NO}_3 - \text{KNO}_3$

Les produits KNO_3 et Na NO_3 de provenance "PROLABO" sont purifiés par cristallisation, séchés à l'étuve pendant quelques jours et ensuite pulvérisés. Ces sels sont mélangés de façon homogène dans les proportions de l'eutectique (54,3 g de KNO_3 pour 45,7 g de Na NO_3) et placés au dessiccateur.

Ce mélange introduit dans la cellule de mesure, est fondu à l'atmosphère ambiante et la température ajustée à 240°C . Après fusion, un barbotage d'azote sec (Colonne de $\text{P}_2 \text{ O}_5$) et désoxygéné (colonne de cuivre chauffé) de quelques heures permet d'éliminer les gaz éventuellement dissous.

Ce traitement permet d'obtenir un eutectique de pureté suffisante. Comme critère nous avons choisi la pente du palier de la courbe intensité-potentiel du sel fondu seul : on obtient la valeur de 0,5 $\mu\text{A/Volt}$

Le volume V de l'eutectique est donné par la formule

$$V = x \frac{101,1}{D_K} + (1-x) \frac{85,01}{D_{Na}}$$

D_K et D_{Na} étant les masses volumiques relatives à KNO_3 et à $NaNO_3$ variables avec la température suivant :

$$D_K = a - 10^{-3} bt$$

$$a = 2,123$$

$$b = 0,755$$

$$D_{Na} = a' - 10^{-3} b't$$

$$a' = 2,116$$

$$b' = 0,67$$

t étant la température centésimale ($t = 240^\circ C$)

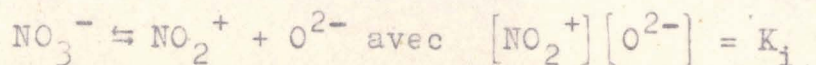
Cette formule permet de calculer le volume occupé par 100 g de mélange fondu :

$$V = 47,8 \text{ cm}^3 \text{ à } 240^\circ C$$

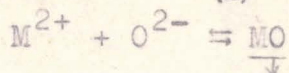
La masse volumique étant de $2,1 \text{ g/cm}^3$

4) Ionisation de $KNO_3 - NaNO_3$

Ce sel fondu est ionisé en Na^+ , K^+ et NO_3^- . L'ion nitrate est un donneur de O^{2-} suivant la réaction :



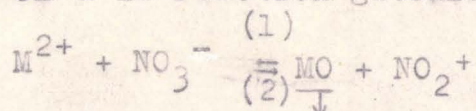
Quand on introduit un cation M^{2+} dans le milieu fondu on a l'équilibre : (1)



L'oxyde MO a pour produit de solubilité S

$$S = [M^{2+}][O^{2-}] \text{ soit } pO^{2-} = pS + \log [M^{2+}]$$

on a la réaction globale



Si le produit de solubilité est faible (pO^{2-} élevé) la réaction sera totalement déplacée vers la droite (1) : on aura précipitation de MO. Sinon, dans le cas de pO^{2-} faible, l'ion reste en solution : la réaction se fait vers la gauche.

On voit donc que les oxydes très insolubles de certains métaux pourront précipiter par addition du cation correspondant dans l'eutectique.

B) CELLULE DE MESURE ET DISPOSITIF THERMIQUE (Figure 2)

1) Cellule de mesure

La cellule de mesure renfermant le mélange fondu est constituée par un simple tube de verre pyrex de 40 mm de diamètre ; nous n'avons constaté aucune corrosion par les nitrates fondus. Elle se place dans un four constitué par une résistance électrique enroulée sur un cylindre de verre. Un vase "Dewar" isole le four des variations thermiques extérieures, de la bourre d'amiante est disposée aux extrémités du four.

Dans le bain fondu plongent :

- le thermomètre à contact
- les 2 électrodes (référence et indicatrice) reliées aux bornes correspondantes du polarographe.
- un barboteur à azote desoxygéné permet l'homogénéisation du milieu lors de l'addition du sel à étudier, le barbotage d'azote étant interrompu au cours de la mesure.

La cellule de mesure est à mi-hauteur du four, ce qui permet d'obtenir une température constante dans le sel fondu.

Ce dispositif présente certains avantages : d'une part permettre l'accès au bain fondu sans précautions spéciales et d'autre part surveiller facilement l'intérieur de la cellule et l'écoulement du capillaire, l'ensemble étant transparent.

VERS LE
POLAROGRAPHE

THERMOMETRE

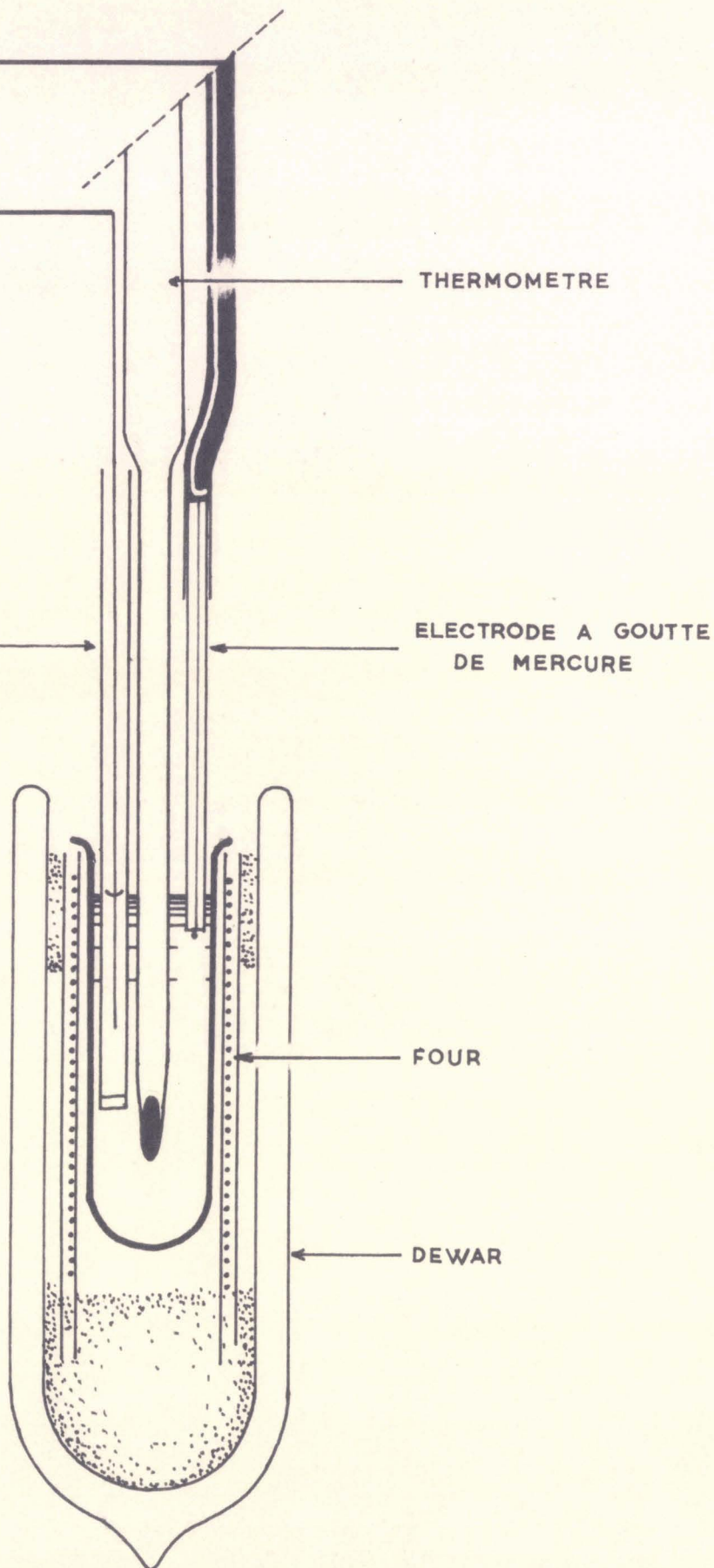
ELECTRODE DE
REFERENCE

ELECTRODE A GOUTTE
DE MERCURE

FOUR

DEWAR

FIG. 2
CELLULE
DE MESURE



2) Régulation de la température (Figure 3)

La température au sein du sel fondu est maintenue à une valeur déterminée (240°C) à l'aide d'un thermomètre à contact réglable par fil mobile, commandant un relais. La température de contact peut être fixée en tout point de l'échelle ($0^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$) en déplaçant un index par la manoeuvre d'un aimant extérieur (M). Le relais ouvre ou ferme le circuit ~~du fil~~ électrique suivant que la température est trop élevée ou trop basse.

Le relais est constitué principalement d'une ampoule (A) contenant du mercure, sur le mercure flotte une pièce métallique (a). Cette ampoule est entourée d'un solénoïde (B) ; quand le courant passe dans ce solénoïde, la pièce métallique (a) est attirée vers le bas par le champ magnétique créé par le bobinage, ce faisant le niveau de mercure monte et touche ainsi un contacteur (c) : le circuit du four électrique est fermé.

Les bornes 1-1'	sont reliées au thermomètre à contact.
" 2-2'	" au secteur (110 V alternatif)
" 3-3'	" à la résistance du four électrique.

Figure 3 - Cas où la température dans le sel fondu est inférieure à la température choisie (240°C)

Le circuit est ouvert aux bornes (1-1'), ce faisant le courant provenant du secteur (2) passe en partie dans la résistance R_1 et dans le solénoïde (B), la pièce métallique s'enfonce dans le mercure ce qui réalise le contact entre les bornes 2 et 3' : le secteur est donc relié aux bornes du four (3 et 3'), le four va donc être en chauffe de manière à ramener la température à 240°C .

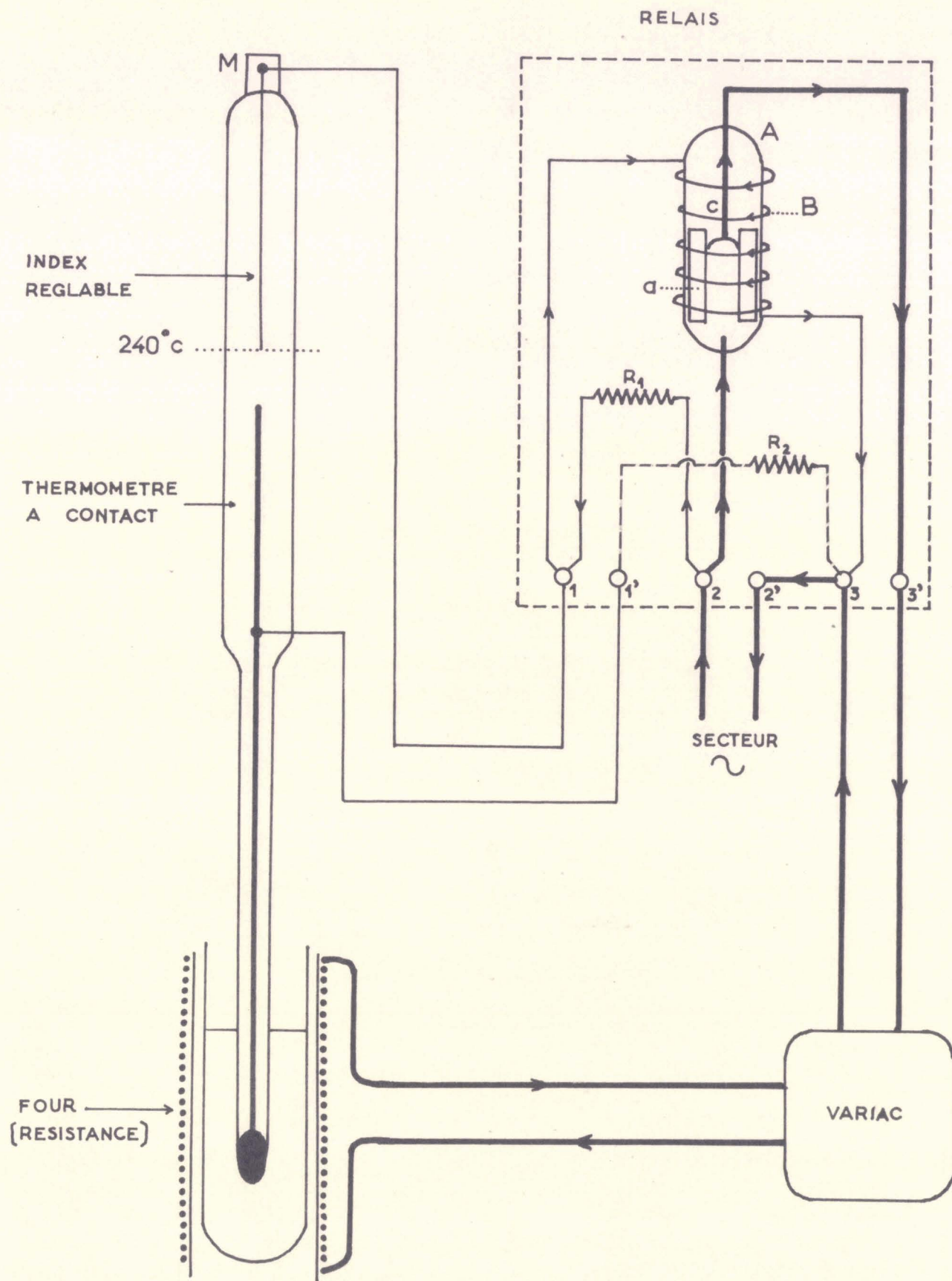


FIG. 3

Figure 4 - Cas où la température est supérieure à 240°C

Le circuit est fermé aux bornes (1-1'). Le courant ne passe plus dans le solénoïde, la pièce métallique flotte sur le mercure : le contact ne se fait donc pas dans l'ampoule : le four arrête de chauffer et la température peut décroître.

Ce dispositif a permis de maintenir la température à $240^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

C) ELECTRODES

1) Electrode de référence :

Comme pour la polarographie en solution aqueuse, une électrode non polarisable est nécessaire dans les sels fondus : c'est l'électrode de référence.

On peut distinguer deux types d'électrodes de référence électrodes avec ou sans jonction liquide.

Dans le cas où il y a une jonction liquide, l'utilisation des mêmes électrodes qu'en milieu aqueux (par exemple l'électrode au calomel $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé) est possible. On connaît le potentiel de ces électrodes avec une grande précision. Mais il est introduit alors, à la jonction entre les deux solvants, une différence de potentiel qui peut être importante et pratiquement impossible à connaître avec précision. De plus il est décommandé de mettre un solvant qu'on veut anhydre au contact d'une solution aqueuse. Enfin le potentiel de jonction entre deux solvants différents n'est pas toujours reproductible.

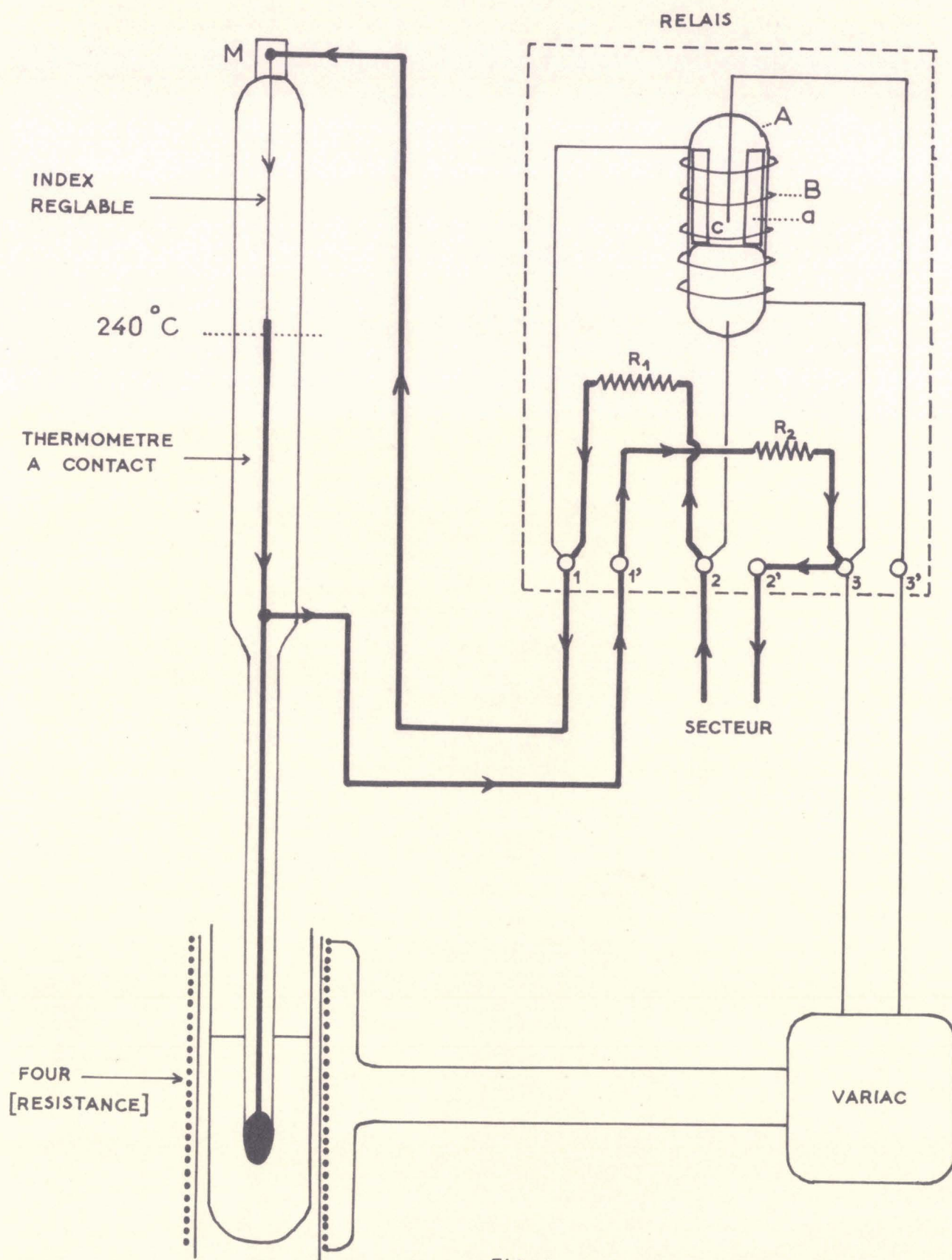


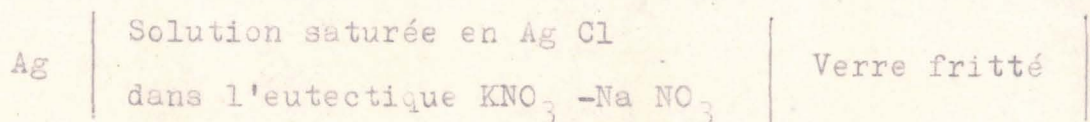
FIG. 4

Il est plus correct de réaliser une électrode de référence avec le solvant qui est utilisé dans la cellule d'électrolyse (ici KNO_3 - NaNO_3). Le potentiel de jonction est alors beaucoup plus faible et reproductible. Il faut alors se fixer une origine arbitraire des potentiels. Nous avons utilisé une électrode de ce type, elle est basée sur le système oxydo-réducteur $\text{Ag}/\text{Ag (I)}$.

Description de l'électrode de référence

Un fil d'argent plonge dans une solution saturée de Ag Cl dans l'eutectique KNO_3 - NaNO_3 , celle-ci est contenue dans un verre de pyrex de 8 mm de diamètre fermé par un verre fritté de porosité 2 ; le verre fritté servant à établir la jonction entre l'électrode de référence et le milieu fondu. Dans ces conditions, l'expérience montre que la diffusion des ions Ag^+ et Cl^- vers le solvant fondu est tout à fait négligeable.

On schématise cette électrode de la façon suivante :



Le potentiel E de cette électrode à 240°C est :

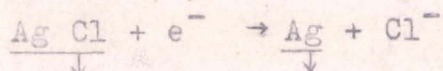
$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \text{Log } [\text{Cl}^-] = E_0 - 0,102 \log [\text{Cl}^-]$$

Le système $\text{Ag}/\text{Ag (I)}$ étant rapide, et Ag Cl pouvant être dissous à une concentration suffisante, on voit donc que cette électrode gardera un potentiel constant si l'activité des ions Cl^- reste constante. Cependant nous observons, dans certains cas, de très légères variations du potentiel de l'électrode de référence, car, dans le montage à deux électrodes utilisé, cette électrode joue également le rôle d'électrode auxiliaire :

Quand l'électrode de référence est anode à lieu la réaction



Quand elle fonctionne comme cathode :



Le potentiel de l'électrode : $E = E_0 - 0,102 \log [\text{Cl}^-]$ peut donc varier car l'activité des ions chlorures change légèrement au cours de la micro-électrolyse. Des fluctuations de potentiel de quelques millivolts sont alors observées, ce qui correspond à des variations infimes de l'activité de Cl^- . Pourtant, un montage à 3 électrodes permettrait de remédier totalement à cet inconvénient (9).

On peut donc retenir que cette électrode est de fabrication facile - ce qui est un gros avantage - sa reproductibilité, non absolue, étant toutefois suffisante pour des études polarographiques. Nous avons choisi arbitrairement le potentiel de cette électrode identique à zéro : les potentiels de réduction des divers cations sont donc donnés par rapport à cette électrode

2) Electrode à gouttes de mercure

L'électrode à gouttes de mercure est constituée par du mercure s'écoulant goutte à goutte à une cadence très régulière d'un capillaire de 5/100 de mm de diamètre, cette électrode à sur les électrodes solides l'avantage de rester à chaque goutte identique à elle-même. L'écoulement est assuré par la pression d'une colonne de mercure de 75 cm, cette hauteur est suffisante pour que le temps de goutte soit compris entre 2 et 6 secondes.

L'électrode étant constituée par la goutte en formation sa surface varie donc continuellement au cours de l'électrolyse. En l'absence de toute agitation, les substances électrolysées sont amenées à la surface de l'électrode uniquement par diffusion le courant étant transporté uniquement par les ions K^+ , Na^+ et NO_3^- de l'eutectique. Mais un double effet vient ici compenser la diminution du courant avec le temps due à la lenteur de la

diffusion pure, c'est la croissance périodique de la goutte, qui a pour résultat, pendant le temps de formation d'une goutte :

- d'augmenter l'aire de l'électrode, donc à densité de courant constante, d'augmenter proportionnellement l'intensité du courant.

- d'amener la surface de l'électrode au devant de la solution, perturbant ainsi la couche de diffusion. Au fur et à mesure de l'électrolyse, l'électrode rencontre de nouvelles couches de solution moins perturbées par l'électrolyse.

Il en résulte à potentiel constant un courant qui croît (en valeur absolue) pendant le temps de goutte. On peut mesurer un courant moyen constant et extrêmement stable, donné par la formule d'ILKOVIC.

L'électrode à gouttes de mercure est l'électrode polarisable à laquelle sera appliquée la tension variable permettant de faire la micro-électrolyse, elle joue donc le rôle d'électrode indicatrice. Elle est du même type que celle utilisée couramment dans les solutions aqueuses (notre étude montre que cette électrode peut être utilisée dans les sels fondus). C'est l'électrode qui est la plus fréquemment utilisée en solution non agitée. Elle présente plusieurs avantages sur les autres types d'électrodes.

La surface de mercure est continuellement renouvelée, de sorte qu'il ne risque pas d'y avoir contamination, en particulier par les substances susceptibles de se déposer.

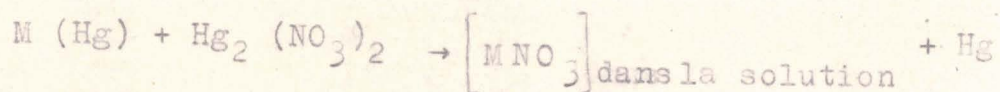
Elle donne les résultats les plus reproductibles, elle servira à vérifier les lois théoriques.

Nettoyage du capillaire

Il y a lieu de s'assurer, au début de chaque expérience, qu'il n'y a pas d'air dans le capillaire ou que le capillaire n'est pas bouché. Pour éviter le bouchage, il convient de prendre certaines précautions. Celui-ci s'obstrue en général quand la pression de mercure est insuffisante ou quand il est sale. Le capillaire bouché est détaché immédiatement du tube souple et connecté à une trompe à vide qui permet d'aspirer une solution diluée d'acide nitrique, puis de l'eau distillée et enfin de l'acétone. On sèche le capillaire en continuant d'aspirer ou en le mettant à l'étuve. Si ce procédé ne donne pas de résultats le capillaire bouché est abandonné à l'étuve ou bien chauffé légèrement au bec Bunsen ce qui favorise l'écoulement d'une grande partie du mercure ; l'excédent de mercure est éliminé par la méthode précédente.

Nettoyage du mercure

Il faut que le mercure utilisé pour la polarographie soit exempt d'impuretés et principalement de métaux qui donnent des amalgames : ces impuretés risquent de boucher le capillaire ou de donner leur polarogramme caractéristique. On purifie le mercure en le faisant tomber en fines gouttelettes - en le tirant à la trompe à vide au travers d'un verre fritté n° 3 - dans une solution d'acide nitrique saturée en nitrate mercurieux. Si un métal M se trouve à l'état d'amalgame, il est éliminé par la réaction :



D) DESCRIPTION DU POLAROGAPHE (Figure 5)

Nous utilisons le polarographe à inscription manuelle système "DU BELLAY". Il permet le tracé de la courbe - intensité potentiel du corps à étudier en solution dans le sel fondu. Comme nous l'avons indiqué précédemment, la cellule comporte deux électrodes : une électrode impolarisable (électrode Ag/Ag I) et l'électrode à gouttes de mercure ; elles sont reliées aux bornes correspondantes du polarographe.

Dans le polarographe à inscription manuelle, le tracé de la courbe intensité-potentiel se fait à l'aide d'un dispositif simple et indérèglable. Un chariot, portant le papier graphique sur une plaque de verre, se déplace sur deux rails et entraîne dans son mouvement le curseur du potentiomètre qui fixe la tension aux bornes de la cellule.

A chaque valeur de la différence de potentiel imposée $E_A - E_C$ (E_A étant le potentiel de référence pris arbitrairement égal à zéro et E_C le potentiel de l'électrode indicatrice), on mesure le courant d'électrolyse au moyen d'un galvanomètre. Le spot lumineux du galvanomètre est projeté sur le chariot par un jeu de miroirs et se déplace perpendiculairement à la translation du chariot. En pointant le spot à diverses positions du chariot, c'est-à-dire à différentes valeurs de E_C , on relève un polarogramme dont l'abscisse est la tension, et l'ordonnée l'intensité. A chaque nouvelle valeur E_C imposée, il s'écoule quelque temps avant qu'on atteigne le régime stationnaire. La rapidité d'établissement du régime stationnaire dépend du débit de mercure (quelques secondes suffisent pour observer un courant moyen stable). Si la surface de l'électrode change par suite de dépôts ou d'adsorption, on observe difficilement un régime stable.

Le circuit électrique du polarographe permet de choisir l'origine, l'échelle des tensions et des intensités. Il est à remarquer que les tensions sont toujours décrites d'une manière décroissantes à partir de la tension choisie comme tension origine.

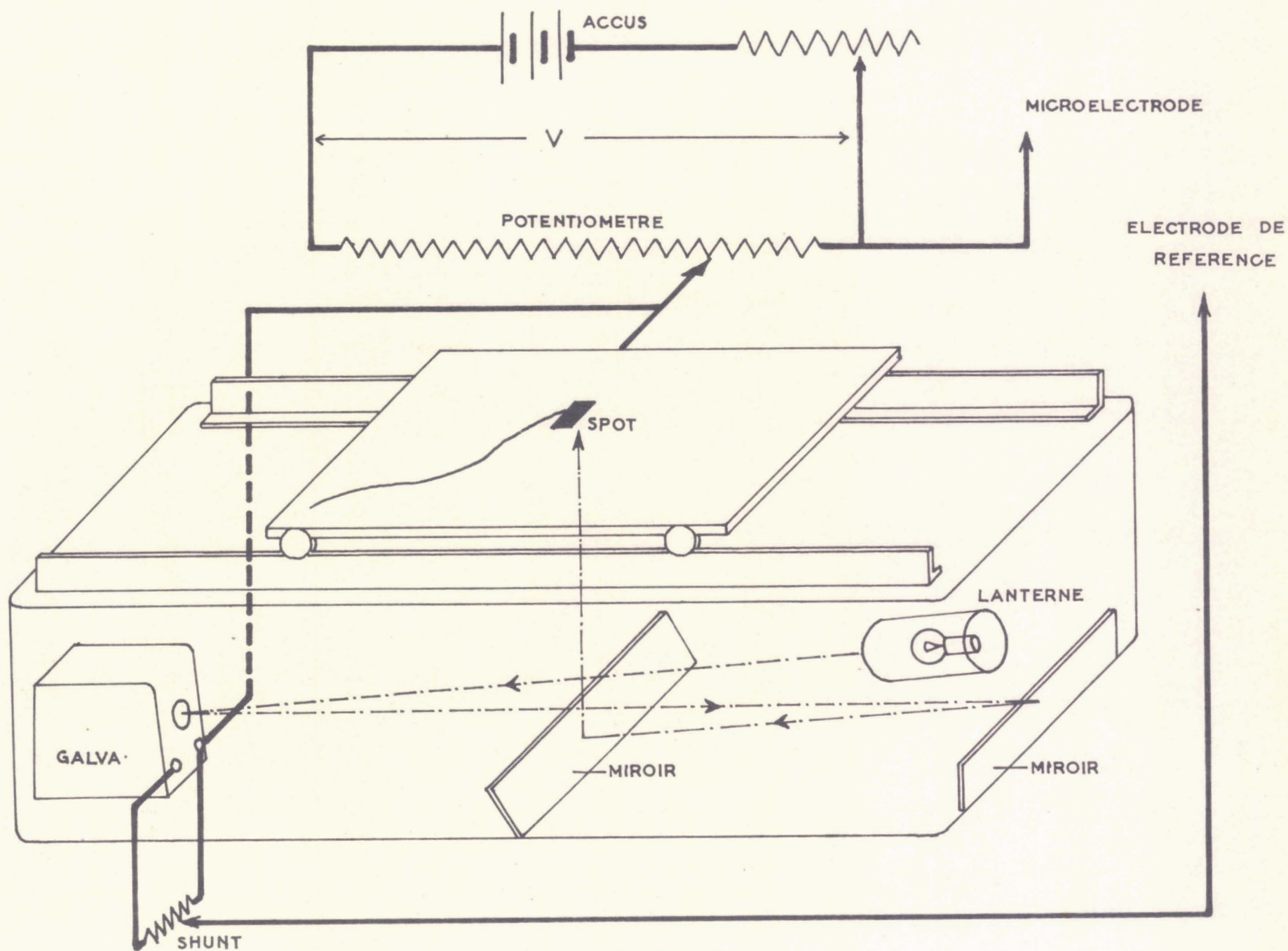


Fig. 5 POLAROGRAPHE

E T U D E E X P E R I M E N T A L E

A) THEORIE

1) Formule d'ILKOVIC

La diffusion de la substance à électrolyser autour d'une goutte de métal (ici le mercure) grandissante a été étudiée en détail par ILKOVIC (10).

La formule d'ILKOVIC est :

$$i_D = K \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot \left(\frac{m}{d} \right)^{2/3} t^{1/6}$$

i_D : courant de diffusion (μA)

K. étant une constante caractéristique du milieu

n : nombre d'électrons intervenant dans la réaction électrochimique.

D : coefficient de diffusion de l'ion dissous dans le milieu, ce coefficient est de la forme : $D = A e^{-\frac{E}{RT}}$
A étant le facteur de fréquence et E l'énergie d'activation.

C : concentration de la substance (millimoles/litre).

d : densité du mercure à la température considérée (24°C)

m : débit de mercure (mg/seconde)

t : temps de formation d'une goutte (Secondes)

• Pour un corps donné, n, D, m, d et t sont constants, on voit donc que la relation d'Ilkovic est vérifiée si

$$\frac{i_D}{C} = \text{constante}$$

• Le débit du mercure (m) étant proportionnel à la hauteur de mercure (h) et le temps de formation d'une goutte étant inversement proportionnel à cette hauteur on a :

$$i_D = k \sqrt{h}$$

La hauteur de mercure doit demeurer constante pour la vérification de la ^{de} d'Ilkovic.

2) Formules d'HEYROVSKY

La formule d'Heyrovsky donne l'équation des courbes intensité-potentiel.

Lorsque l'oxydant est seul, on a une vague de réduction d'équation

$$E_{cat} = (E_{1/2})_{cat} + \frac{RT}{\alpha n F} \log \frac{i_D - i}{i}$$

$$t = 240^\circ C \Rightarrow E_{cat} = (E_{1/2})_{cat} + \frac{0,102}{\alpha n} \log \frac{i_D - i}{i} \quad (1)$$

E_{cat} : potentiel de l'électrode (qui dans ce cas joue le rôle d'une cathode)

$(E_{1/2})_{cat}$: potentiel de demi-vague cathodique

α : coefficient de transfert, il donne une indication sur la vitesse de la réaction électrochimique.

Pour $\alpha = 1$ on a un "système rapide".

n : nombre d'électrons échangés

i_D : courant limite de diffusion de l'oxydant

i : courant de diffusion pour une valeur E du potentiel

Lorsque le réducteur est seul on a une vague d'oxydation de formule

$$E_{anodique} = (E_{1/2})_{anodique} + \frac{RT}{\beta n F} \log \frac{i}{i_D - i}$$

$$t = 240^\circ C \Rightarrow E_{anodique} = (E_{1/2})_{anodique} + \frac{0,102}{\beta n} \log \frac{i}{i_D - i} \quad (2)$$

Les résultats que l'on peut tirer des formules de Heyrovsky sont :

- la courbe $\log \left(\frac{i_D - i}{i} \right) = f(E)$ est une droite quand l'équation théorique est vérifiée.

- Pour $\log \left(\frac{i_D - i}{i} \right) = 0$ ou a : $E = E_{1/2}$ ce qui permet la détermination du potentiel de demi-vague en prenant l'intersection de l'horizontale $\log \left(\frac{i_D - i}{i} \right) = 0$ avec la droite $\log \left(\frac{i_D - i}{i} \right) = f(E)$

- La pente de cette droite permet de calculer le produit αn .

$$\text{Pente} : \frac{\Delta E}{\Delta \left(\log \frac{i_D - i}{i} \right)} = \frac{0,102}{\alpha n} \quad \text{ce qui donne :}$$

$$\alpha n = \frac{\Delta \left(\log \frac{i_D - i}{i} \right)}{\Delta E} \times 0,102$$

n étant un nombre entier, on peut calculer le coefficient de transfert α , et savoir ainsi si le système étudié est lent ou rapide.

Le tracé de courbes intensité potentiel a permis de vérifier les relations d'Ilkovic et Heyrovsky pour différentes concentrations de l'ion métallique. Dans tous les cas les vagues sont reproductibles et ne présentent pas de maximum polarographiques pour les concentrations étudiées (entre 10^{-4} et 10^{-3} moles/litre). Mais pour des concentrations supérieures 10^{-3} moles/litre, il y a apparition d'un maximum polarographique, qui ne permet pas de préciser les valeurs de i_D et $E_{1/2}$ et par là même de vérifier les lois théoriques. Ce maximum polarographique peut être interprété de la manière suivante : alors que le courant de diffusion est dû au transport des espèces électroactives perpendiculairement à l'interface mercure-solution (diffusion sphérique), les maxima seraient dus à des mouvements tangentiels à la surface de l'électrode.

B) COURANT RESIDUEL (Figure 6)

Quand on applique entre les 2 électrodes une tension suffisamment faible, on observe toujours le passage d'un faible courant, que l'on ne peut jamais éliminer et qui porte le nom de "courant résiduel".

Celui-ci est dû à deux causes :

a) des traces d'impuretés électroactives sont toujours présentes, même dans les réactifs les plus purs. Celles-ci sont oxydées ou réduites.

b) Une différence de potentiel existe entre la goutte de mercure et la solution à électrolyser puisque ce sont deux phases contenant des charges électriques (électrons et ions). L'interface entre électrode métallique et solution est ainsi équivalente à une "double couche électrique" se comportant comme un condensateur, dont la capacité dépend de la grosseur de la goutte de mercure et de la composition de la solution.

Lorsque l'électrode est portée à un certain potentiel ce condensateur se charge d'une quantité d'électricité variable avec le potentiel. Si l'on ferme alors le circuit d'électrolyse permettant au courant de circuler, le condensateur se décharge, d'où passage d'un courant, dit "courant résiduel capacitif". Ce courant est indépendant de l'agitation de la solution.

Lorsque l'on augmente la tension imposée, il arrive un moment où le solvant est électrolysé.

La figure 6 montre la courbe du courant résiduel tracée par rapport à l'électrode Ag/Ag^+ (I)

Le domaine électroactif disponible est d'environ 1,4 Volt, de + 0,1 à -1,3 Volt.

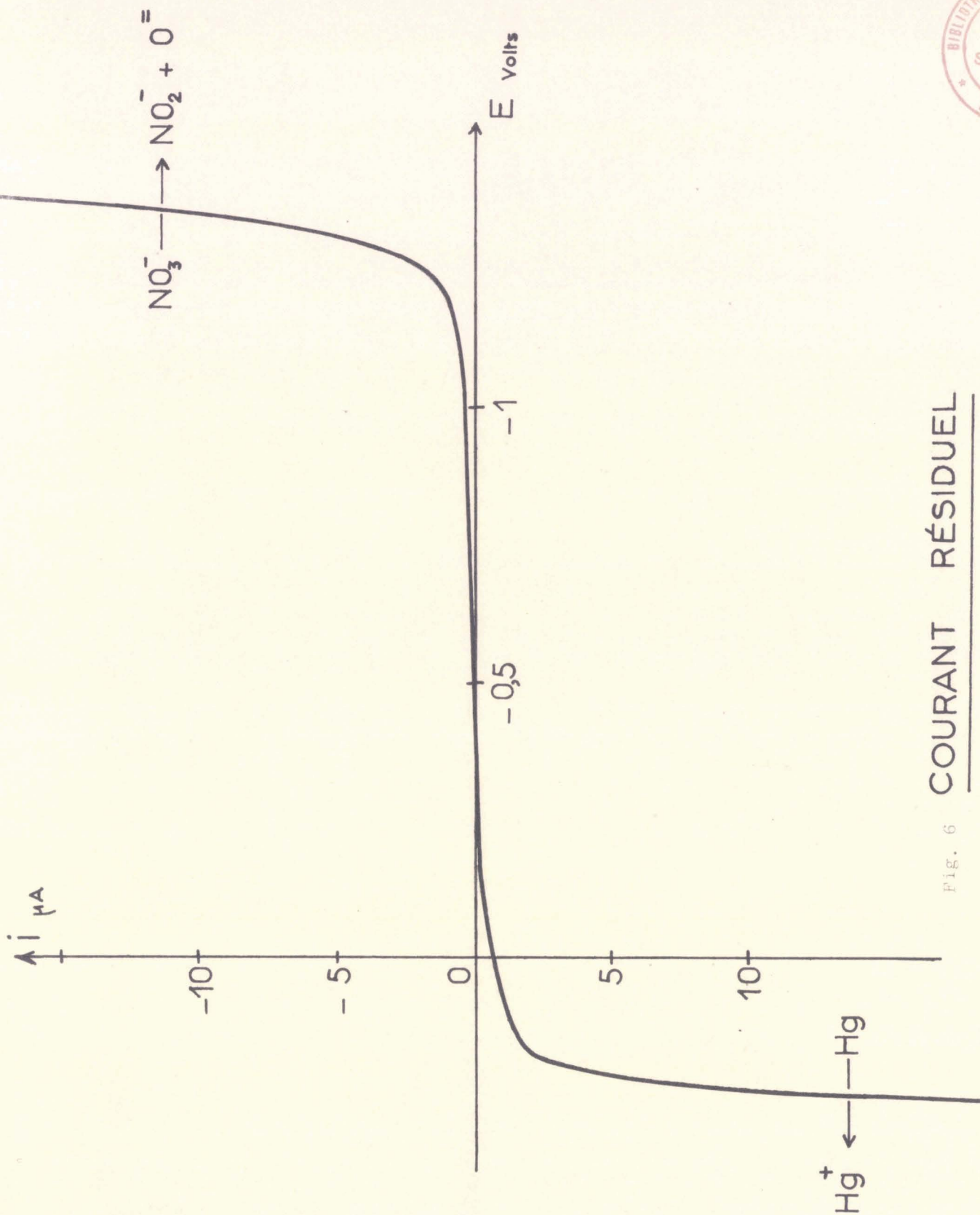
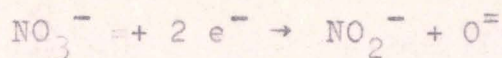


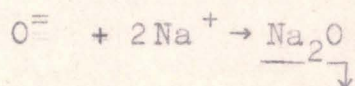
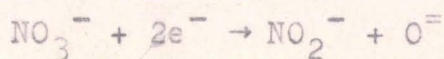
Fig. 6 COURANT RÉSIDUEL

La limite cathodique provient de la réduction de NO_3^- suivant la réaction



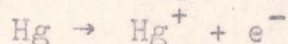
Cette réduction a été étudiée en détail par SWOFFORD et LAITINEN (11).

Ils proposèrent le mécanisme suivant :



Na_2O précipite sur la surface de l'électrode à goutte de mercure et joue donc le rôle d'inhibiteur de la réduction de l'ion nitrate.

- la vague anodique est due à l'oxydation du mercure :



Le système Hg/Hg^+ étant rapide, en ajoutant du $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ dans l'eutectique et en traçant les courbes intensité-potentiel on obtient une vague de réduction de Hg^+ suivant la réaction. (Figure 7)



dont le potentiel de réduction (+ 0,25 V) est identique à la vague d'oxydation du mercure :

$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^+ + e^-$, ce qui vérifie bien que l'oxydation du mercure de l'électrode s'arrête au degré d'oxydation 1.

C) COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES CATIONS

Nous avons étudié les vagues de réduction des sels de quelques métaux. Les cations métalliques étudiés : Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Tl^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} sont introduits sous forme de nitrates dans l'eutectique $\text{Na NO}_3 - \text{KNO}_3$.

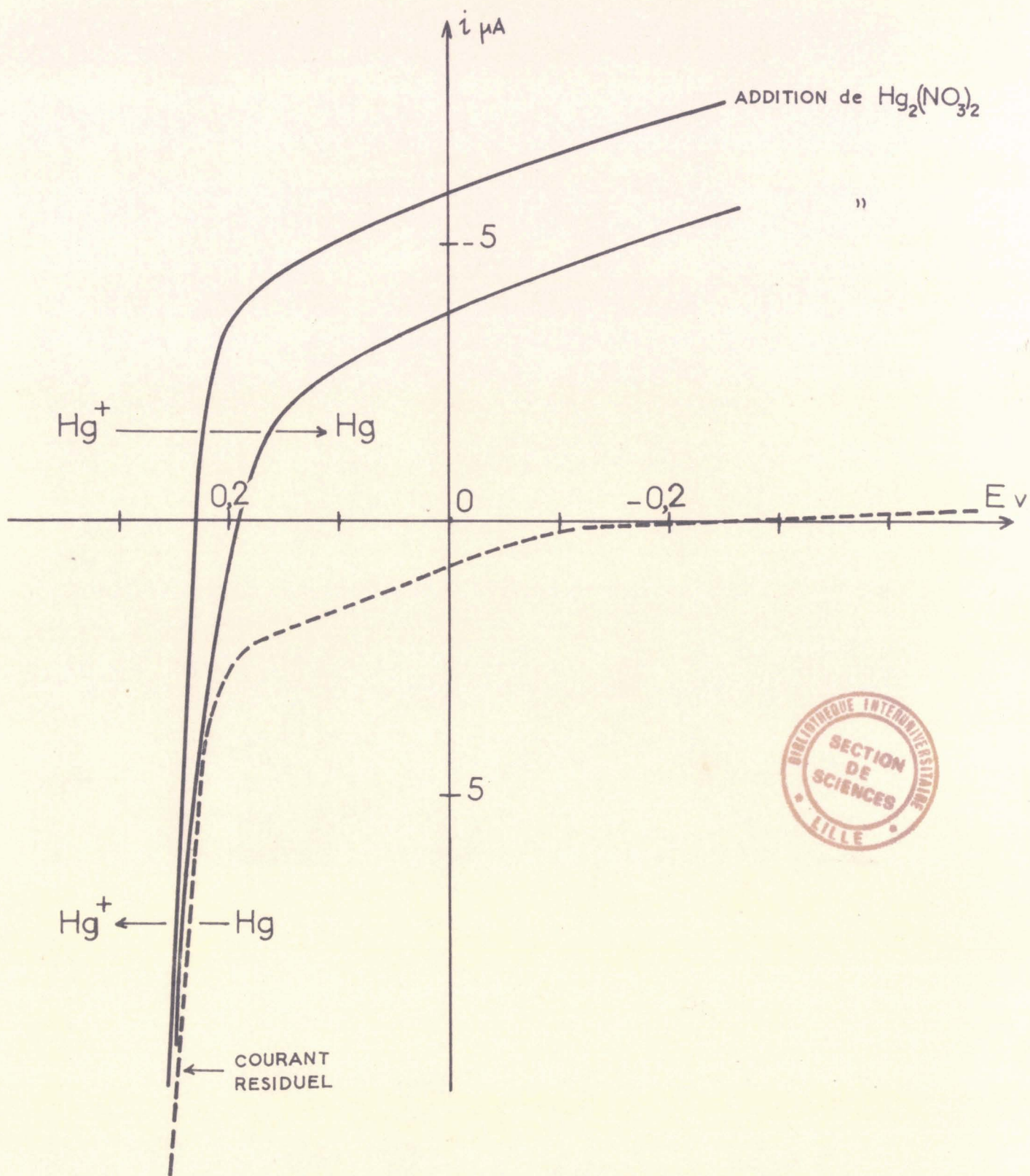


Fig. 4 Système Hg^+/Hg

Des vagues bien définies et reproductibles sont obtenues pour des concentrations n'excédant pas 10^{-3} moles/litre. Les courants de diffusion sont mesurés sur le polarogramme.

1) Réduction de Ni^{2+} (Figure 8)

Nous obtenons un palier de diffusion correspondant à la réduction $Hg^0 + Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni(Hg)$

La courbe $\log \frac{i_D - i}{i} = f(E)$ est linéaire ; la réduction de Ni^{2+} obéit donc à l'équation de Heyrovsky.

Le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) correspond à - 0,485 Volt (par rapport à l'électrode Ag/Ag I)

La pente de cette droite nous permet de calculer le coefficient de transfert (α) $\alpha = 0,80$

La loi de Ilkovic est vérifiée les rapports $\frac{i_D}{C}$ étant respectivement comme les nombres 1 et 1

2) Réduction de Cd^{2+} (Figure 9)

- la réduction suit l'équation

$Cd^{2+} + Hg^0 + 2e^- \rightarrow Cd(Hg)^0$, le cadmium formant un amalgame soluble.

- La figure n° 9 représente les vagues de réduction à diverses concentrations en Cd^{2+} . La courbe $\log \frac{i_D - i}{i} = f(E)$ étant linéaire, la loi théorique de Heyrovsky est vérifiée. Les rapports $\frac{i_D}{C}$ étant respectivement 1,02 ; 1,03 et 1, la loi de Ilkovic est vérifiée.

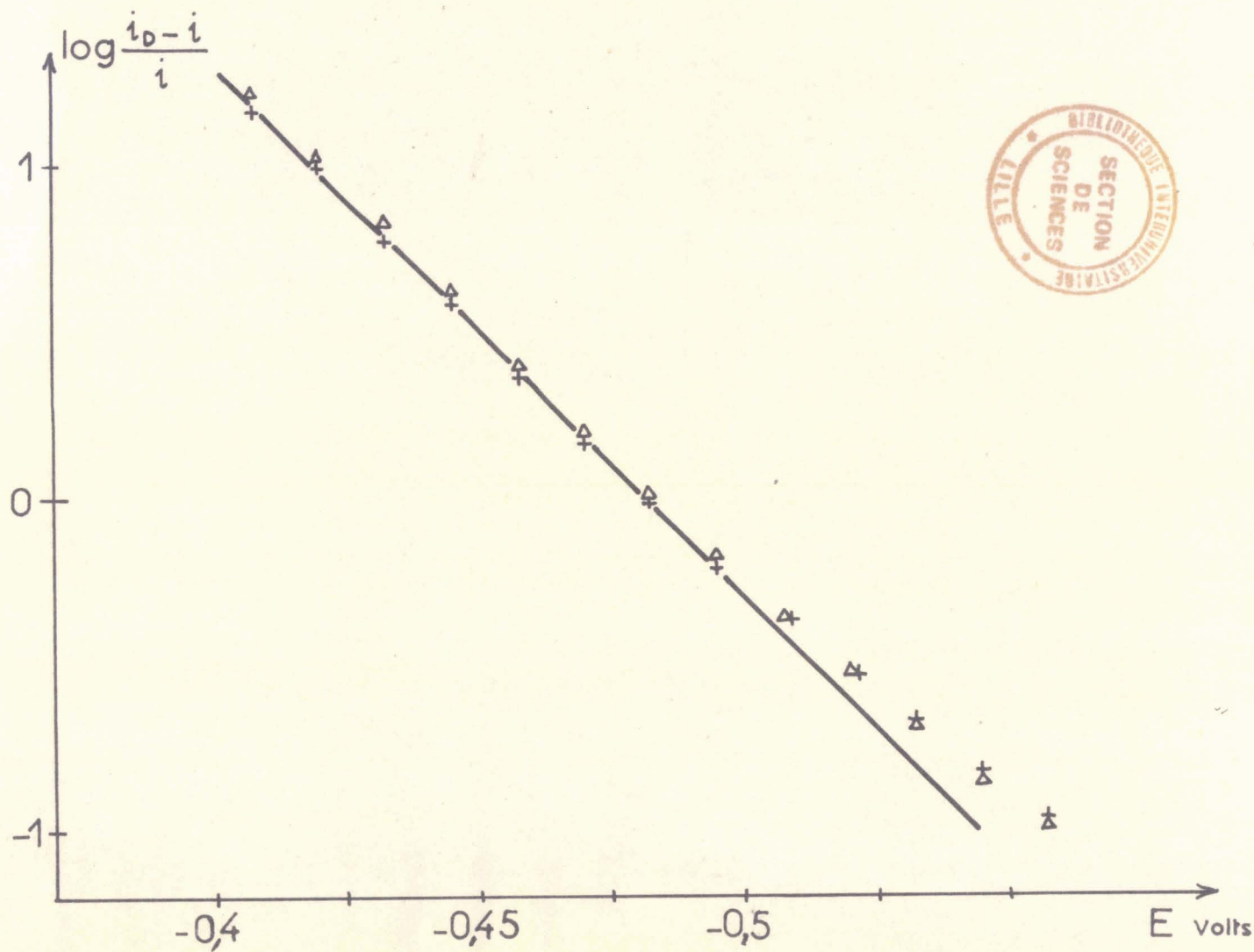
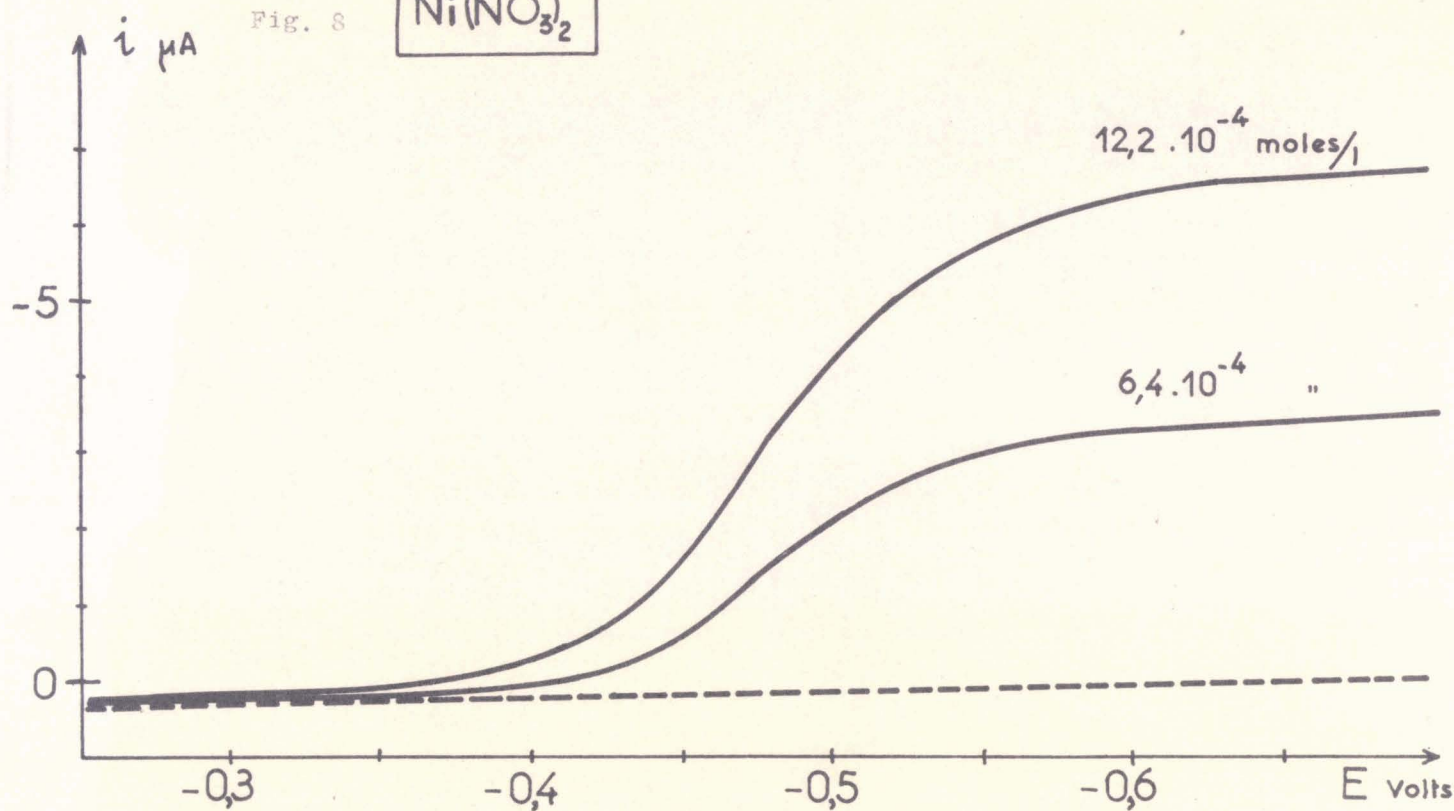
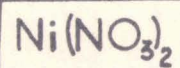
- Le potentiel de demi-vague est

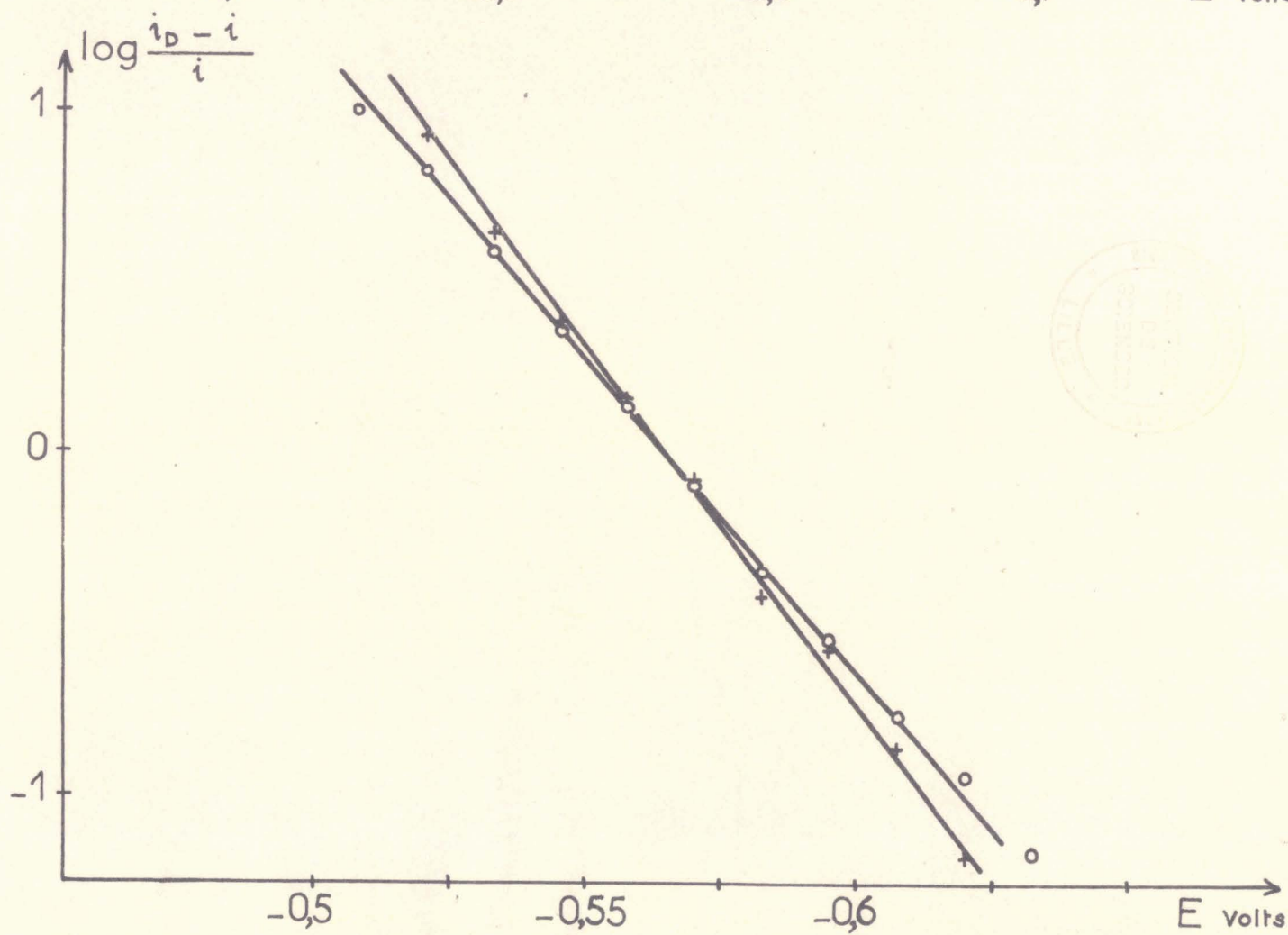
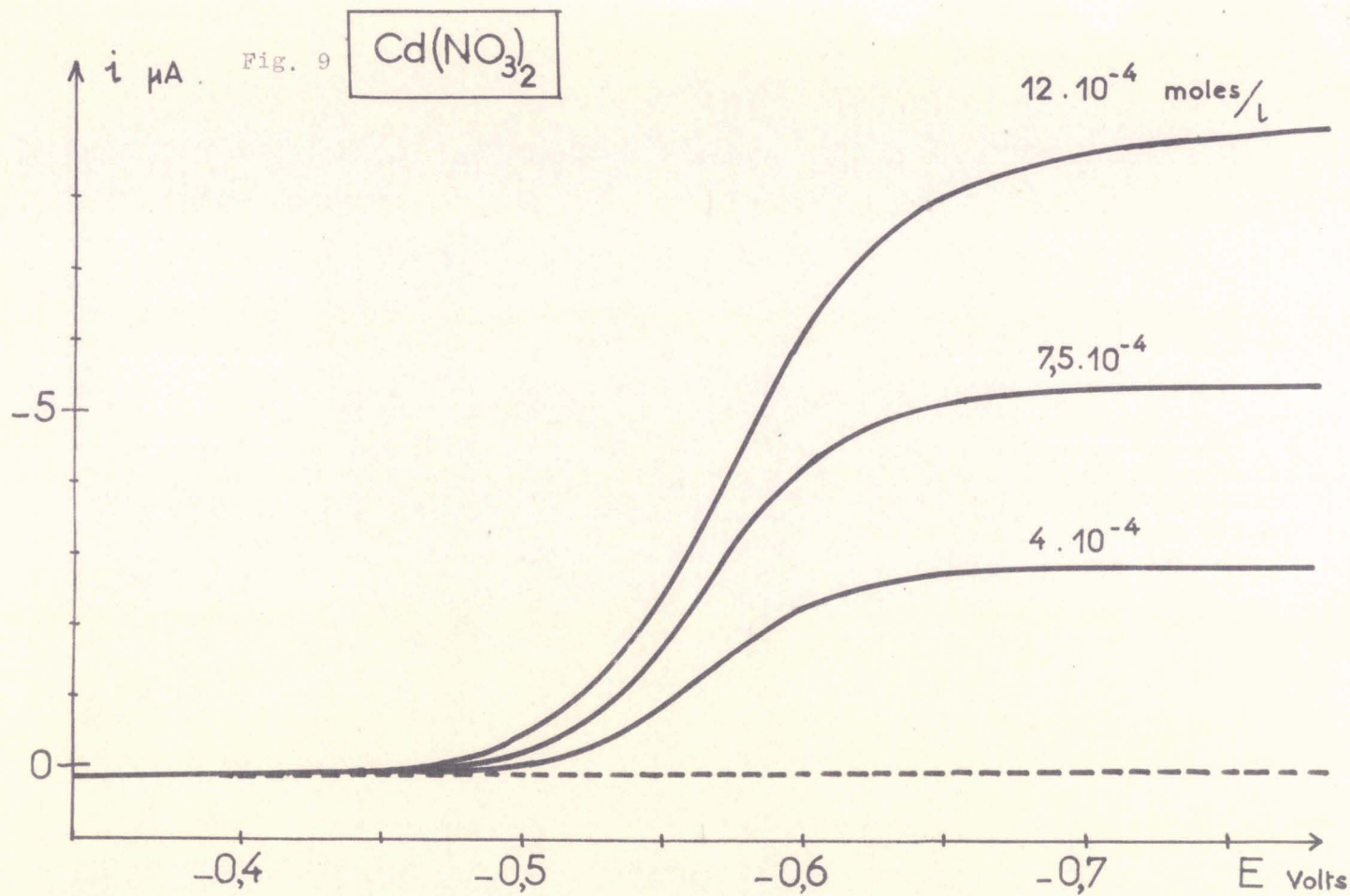
$$E_{1/2} = -0,565 V \pm 0,005 V$$

- Le coefficient de transfert :

$\alpha = 1 \pm 0,05$ on peut donc considérer que le système Cd/Cd^{2+} est rapide.

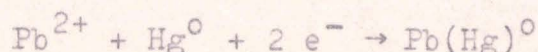
Fig. 8





3) Réduction de Pb^{2+} (Figure 10)

La réduction de Pb^{2+} dans l'eutectique fondu suit vraisemblablement l'équation /



Si le potentiel de demi-vague reste sensiblement constant à - 0,56 Volt pour des concentrations de l'ordre de 10^{-4} moles/l, on constate un déplacement de ce même potentiel d'une quantité non négligeable : environ 10 mV, pour une concentration supérieure (de l'ordre de 10^{-3} moles/l).

Ce déplacement du potentiel de demi-vague peut provenir d'une passivation de l'électrode par dépôt de produits insolubles résultant de la réduction. En effet, l'amalgame $(Pb(Hg))^0$ est facilement oxydable, ce qui influe sur le potentiel d'électrode.

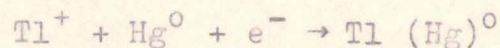
Les pentes des droites restent constantes et permettent de calculer le coefficient de transfert.

$$\alpha = 0,85$$

Les hauteurs de vagues sont proportionnelles aux concentrations : la loi d'Ilkovic est vérifiée.

$$\frac{i_D}{C} = 1 ; 1,05 ; 1,05$$

4) Réduction de Tl^+ (Figure 11)



Le potentiel de demi-vague $E_{1/2} = -0,733 \pm 0,005$ Volt

Le coefficient de transfert $\alpha = 1$, le système Tl/Tl^+ est donc un système rapide dans l'eutectique $KNO_3 - NaNO_3$

Les courbes $\text{Log } \frac{i_D - i}{i} = f(E)$ étant des droites, la loi de Heyrovsky est vérifiée.

$$\frac{i_D}{C} = 1 ; 1,05 ; 1,02$$

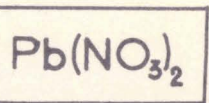
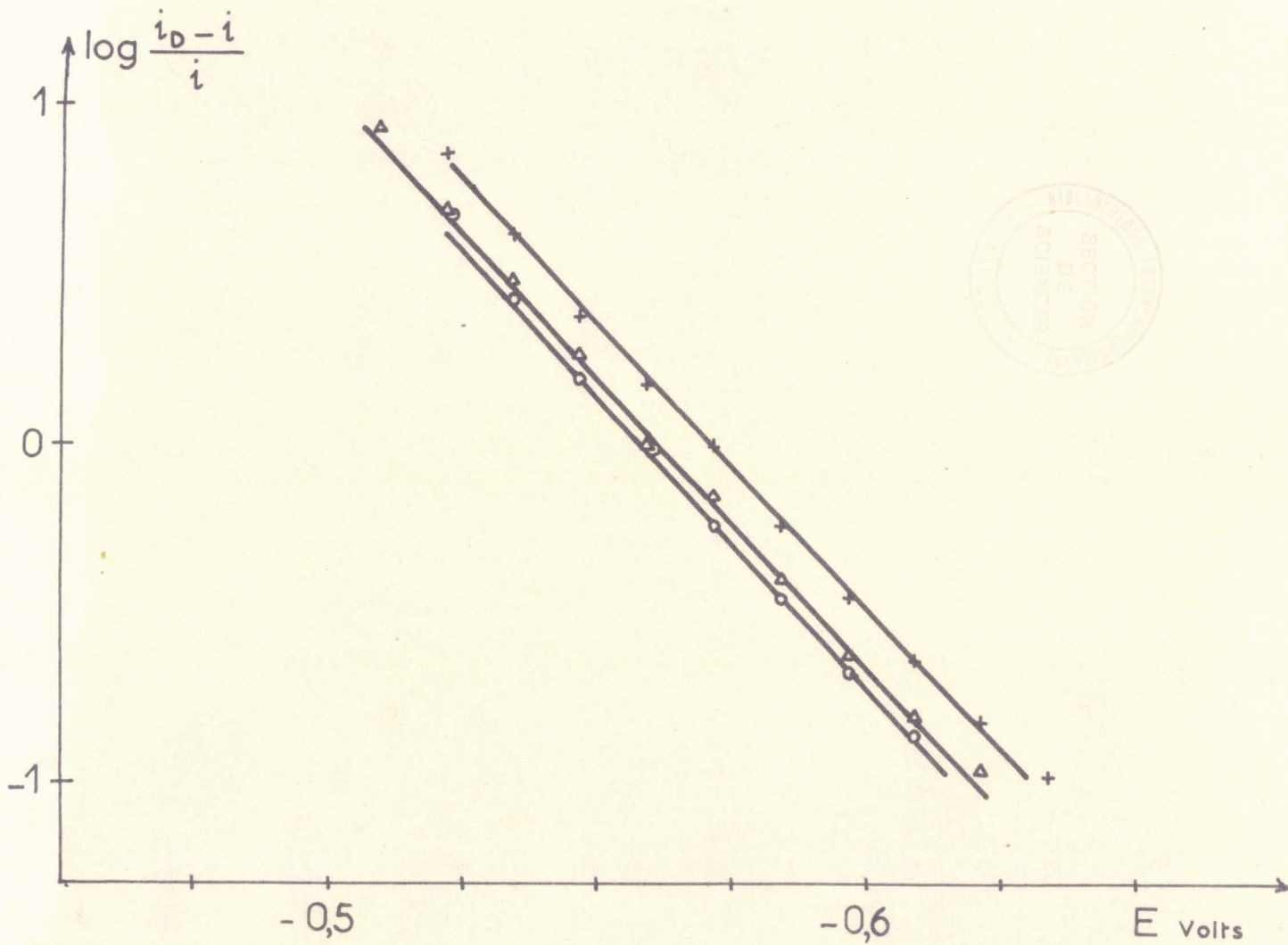
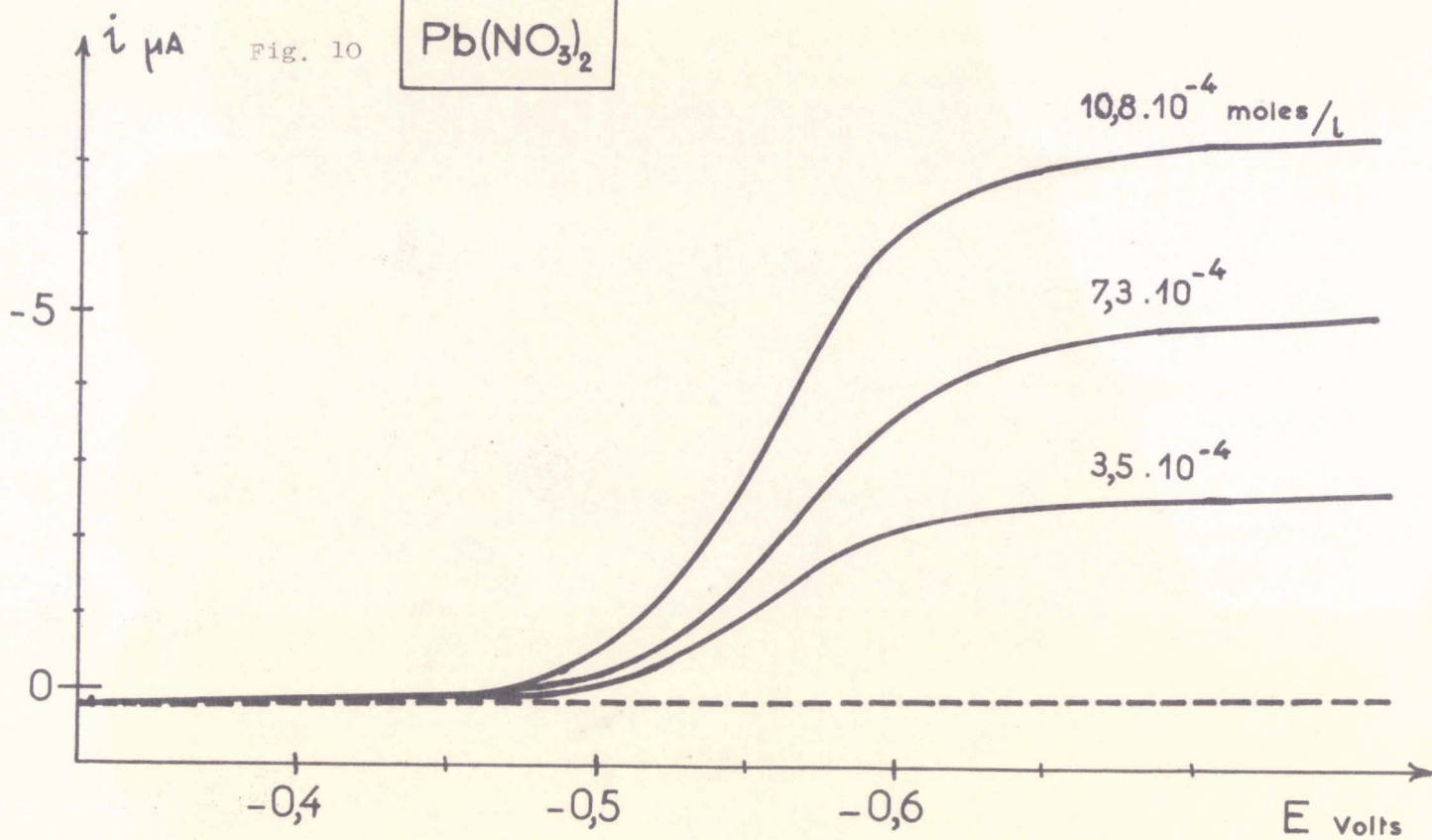
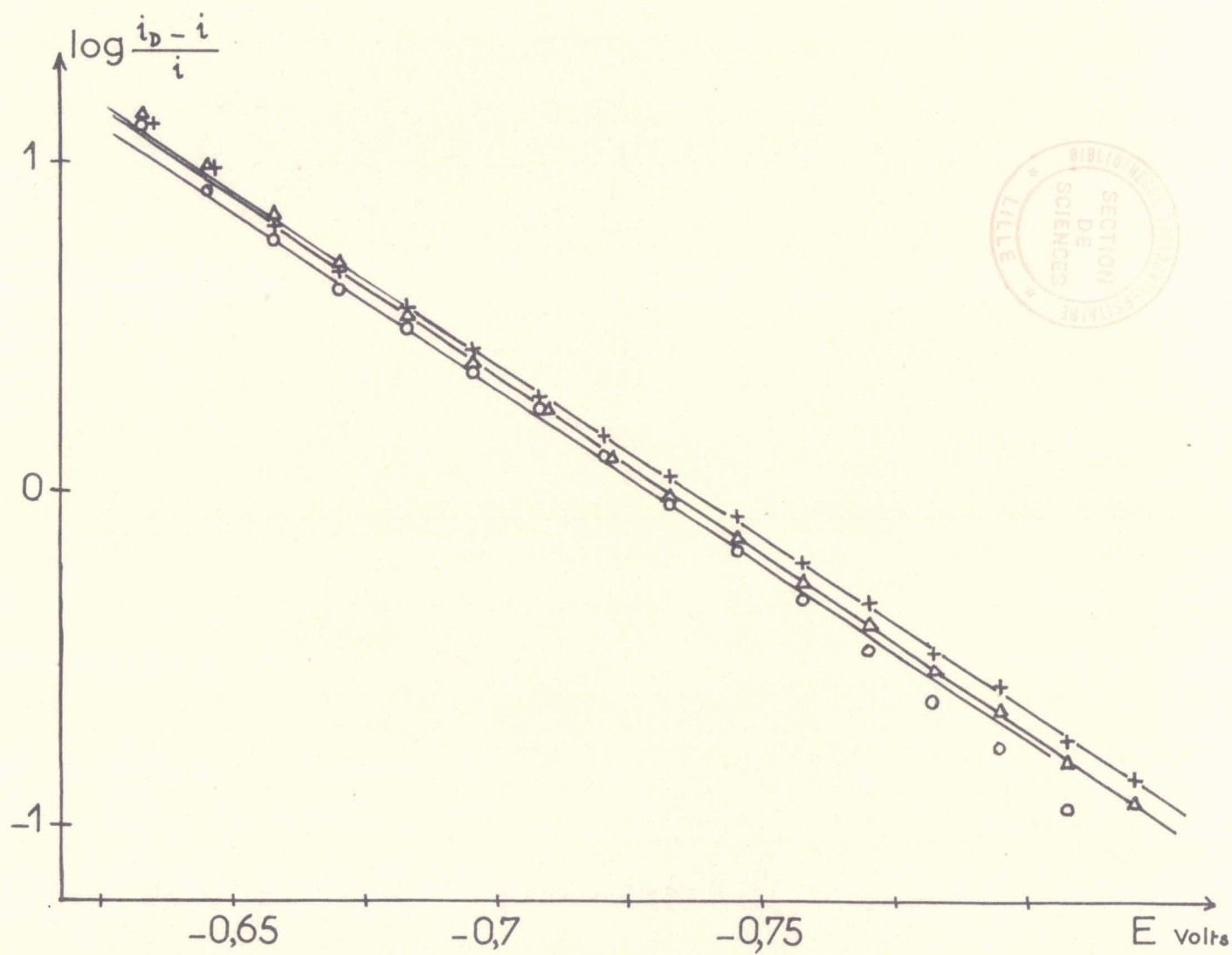
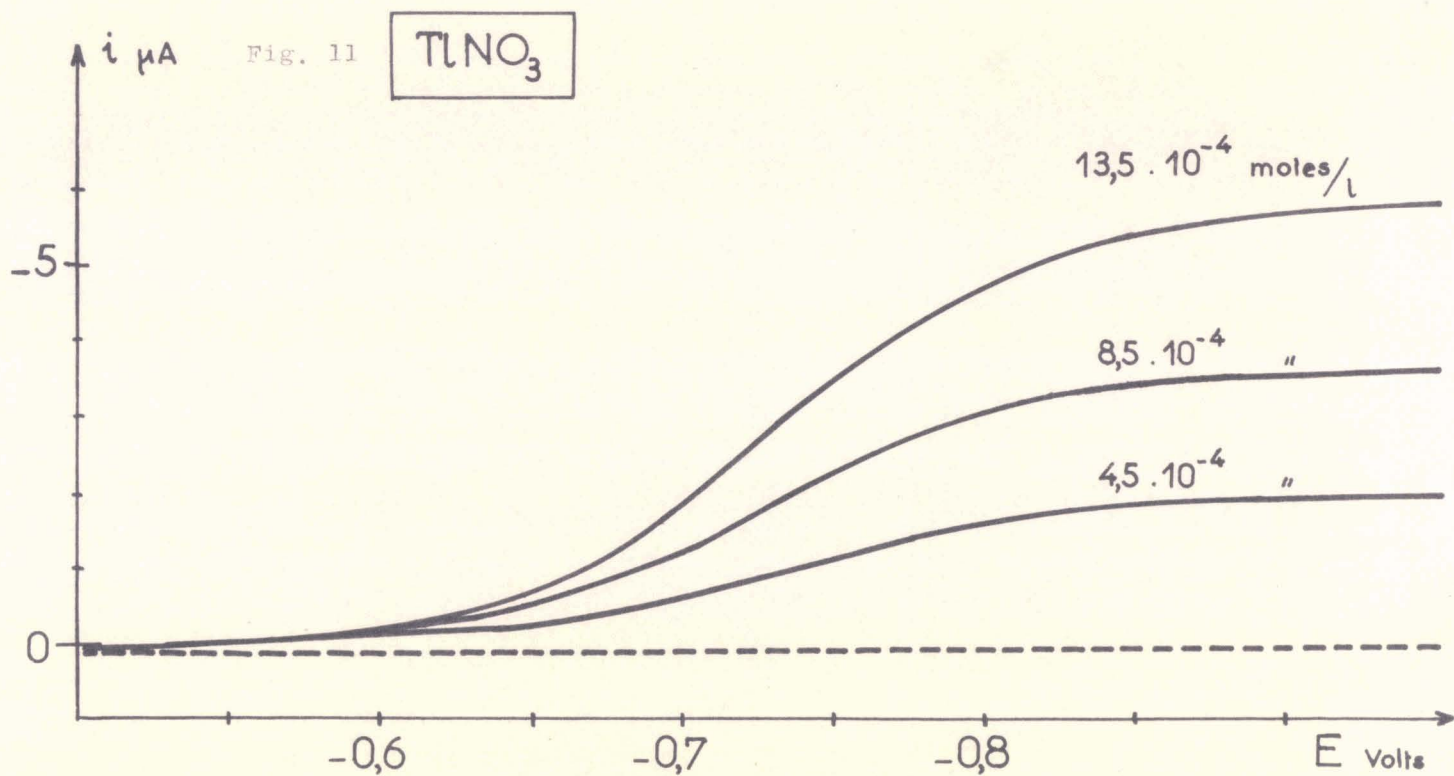
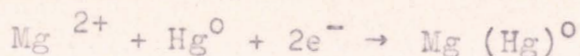


Fig. 10





5) Réduction de Mg^{2+} (Figure 12)



$$E_{1/2} = 1,020 \pm 0,005 \text{ Volt}$$

$$\alpha = 0,93 \pm 0,08$$

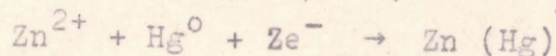
$$\frac{i_D}{C} = 1,05 ; 1 ; 1$$

6) Réduction de Zn^{2+} (Figure 13)

Comme on ne peut obtenir le nitrate de zinc rigoureusement pur, les polarogrammes de Zn^{2+} dissous dans l'eutectique présentent deux vagues reproductibles représentées par la figure 13

a) une première vague de pente faible et régulière correspondant à la réduction des différentes impuretés contenues dans $Zn(NO_3)_2$.

b) la vague caractéristique de la réduction de Zn^{2+} suivant la réaction :



Donc, en faisant abstraction des impuretés on a pu calculer les caractéristiques du système Zn / Zn^{2+} :

$$E_{1/2} = - 0,82 \pm 0,01 \text{ Volt}$$

$$\alpha = 0,8$$

$$\frac{i_D}{C} = 1 \text{ et } 1$$

7) Réduction de Ca^{++}

La vague de réduction de Ca^{++} se trouve juste avant la réduction de l'ion nitrate. On ne peut donc calculer exactement le potentiel de demi-vague qui se situe vers - 1,3 Volt.

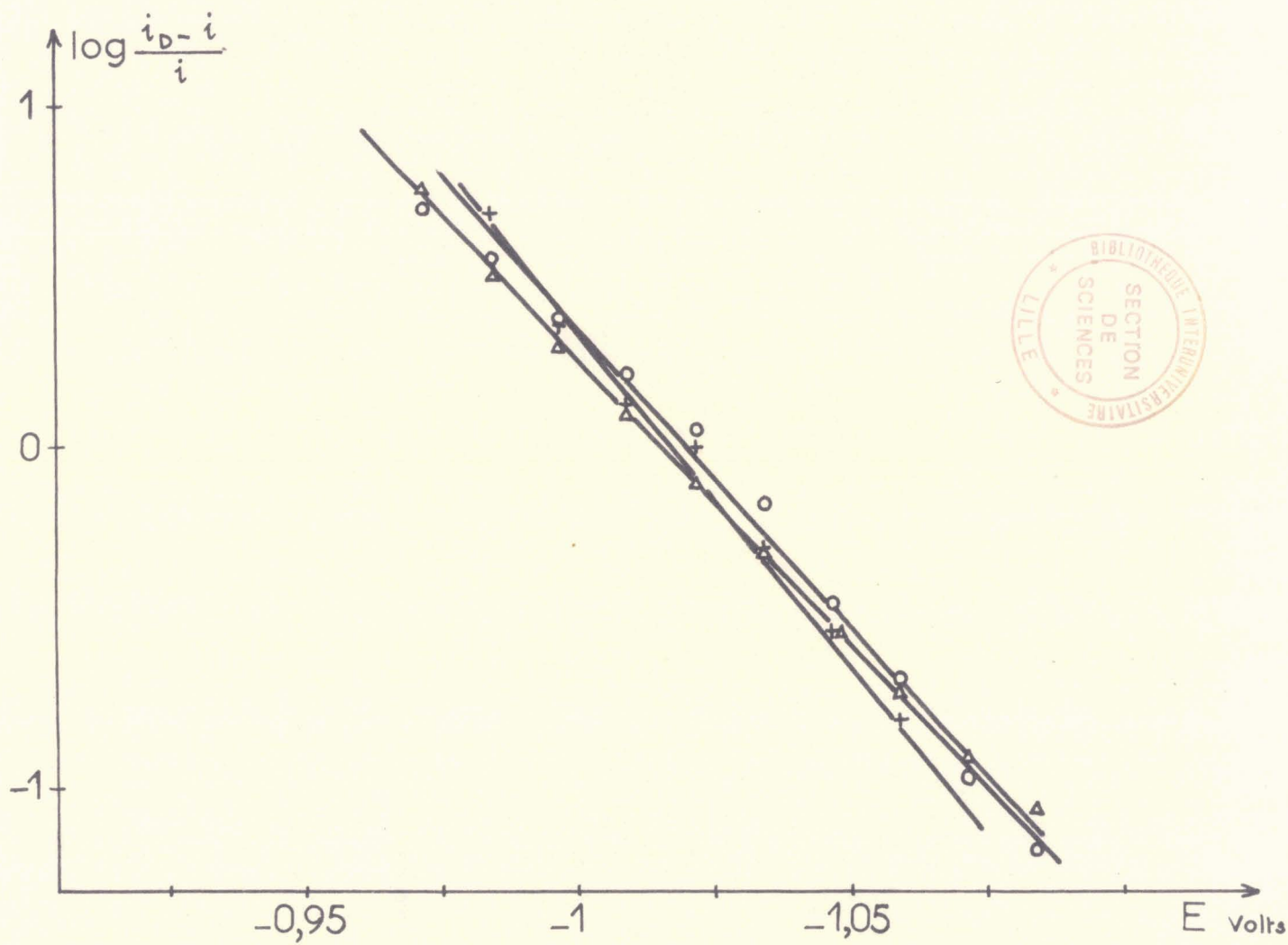
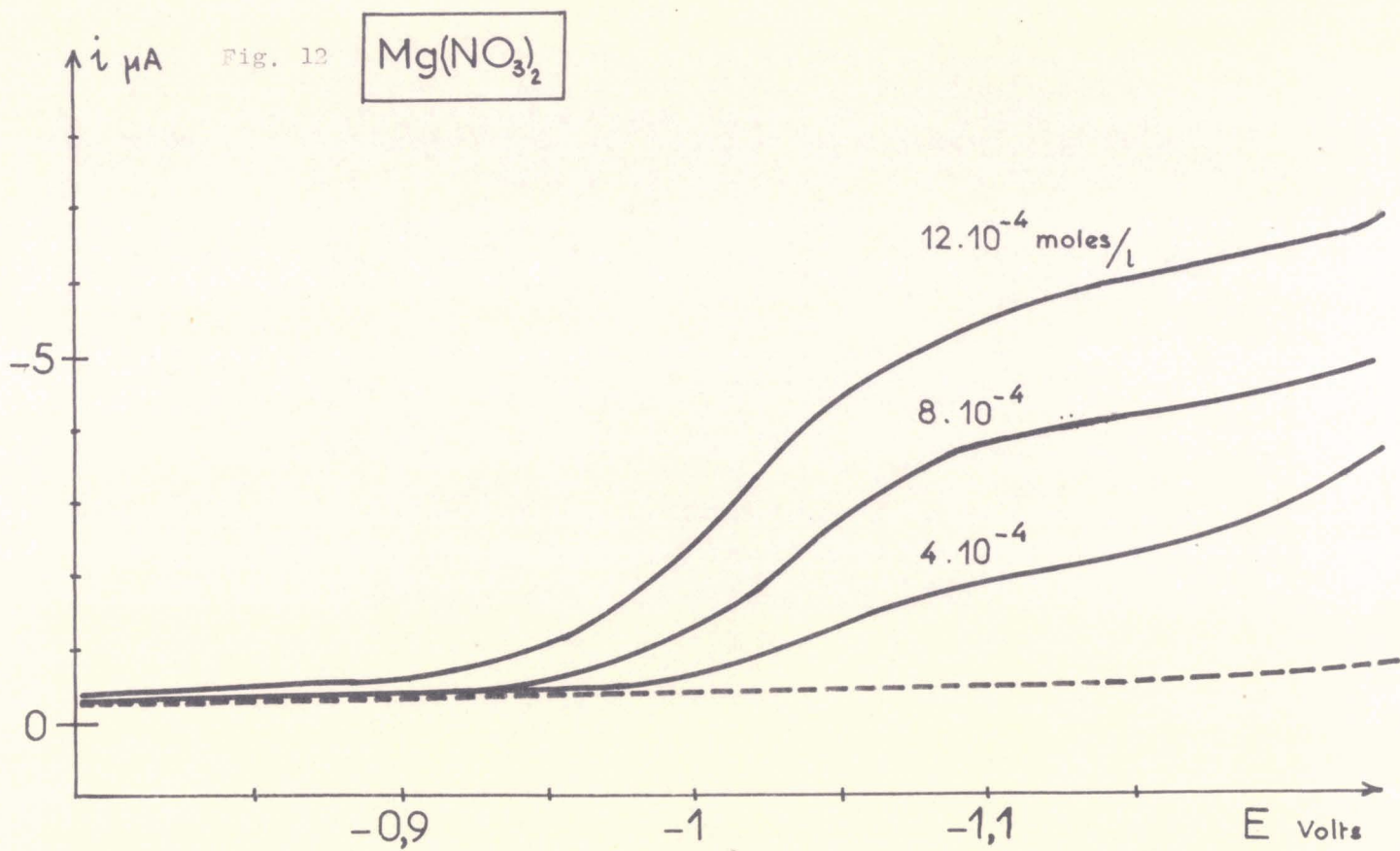
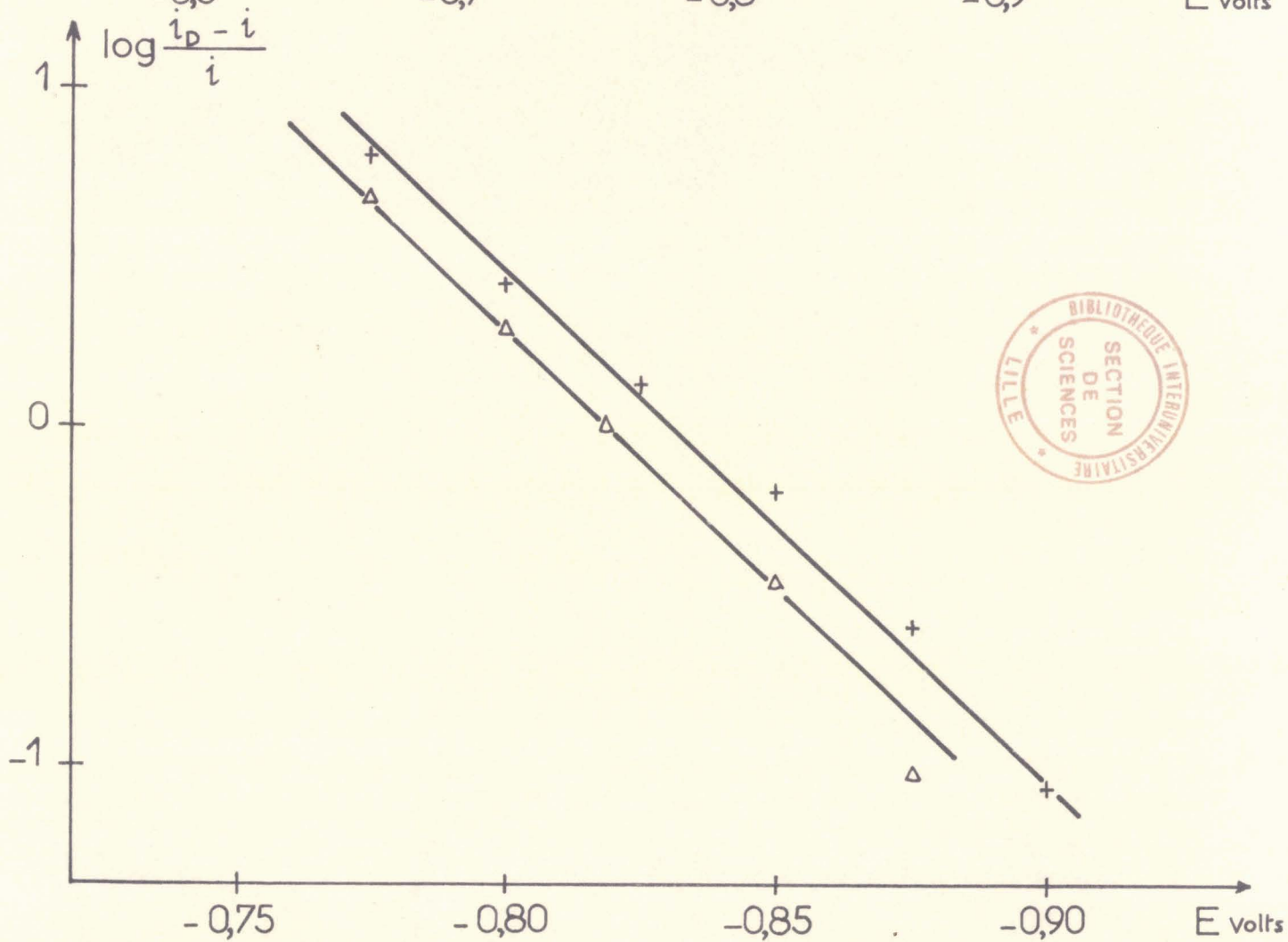
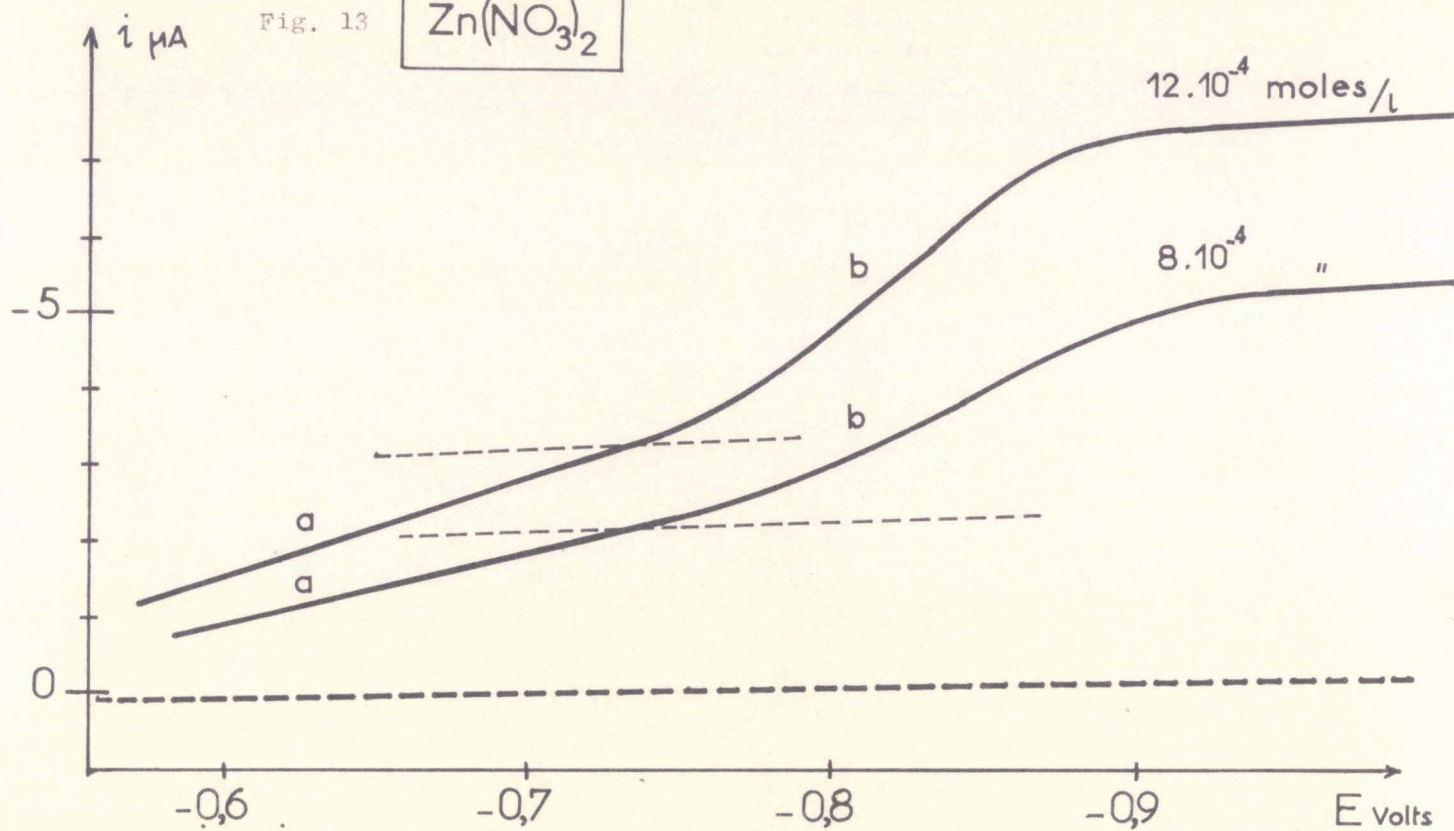
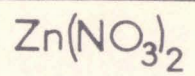


Fig. 13



8) Tableau résumé (Figure 14)

:	:	:	:	:	:	:	:
:	$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$	$\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}$	$\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}$	$\text{Tl}^{+} \rightarrow \text{Tl}$	$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$	$\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$	:
:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:
:	$E_{1/2}$	-0,485	-0,565	-0,56	-0,732	-1,020	-0,82
:	Volt	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:
:	α	0,80	1	0,85	1	0,93	0,8
:	:	:	:	:	:	:	:

On voit donc que la majorité des systèmes oxydo-réducteurs sont rapides dans le milieu $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ fondu. La figure n° 14 nous montre les positions relatives des vagues des différents cations, la hauteur de vague étant donnée pour une même concentration.

9) Autres cations étudiés

Nous avons introduit d'autres cations (Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) en vue de l'étude de leur courbe intensité-potentiel. Ces divers cations n'ont pas donné de résultats satisfaisants, car ils donnent des réactions parasites avec le milieu fondu.

* Etude de la réduction de Co^{2+}

Le cobalt (II) donne une vague de réduction située vers - 0,8 Volt, mais nous n'avons pu préciser cette valeur, ni calculer α , car les courbes intensité-potentiel ne sont pas reproductibles. En effet $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ réagit sur l'eutectique à cette température pour donner un oxyde de couleur noire qui forme une pellicule sur la goutte de mercure : Le débit de mercure fluctue donc énormément au cours de l'expérience (la période des gouttes oscille entre 2 et 30 secondes).

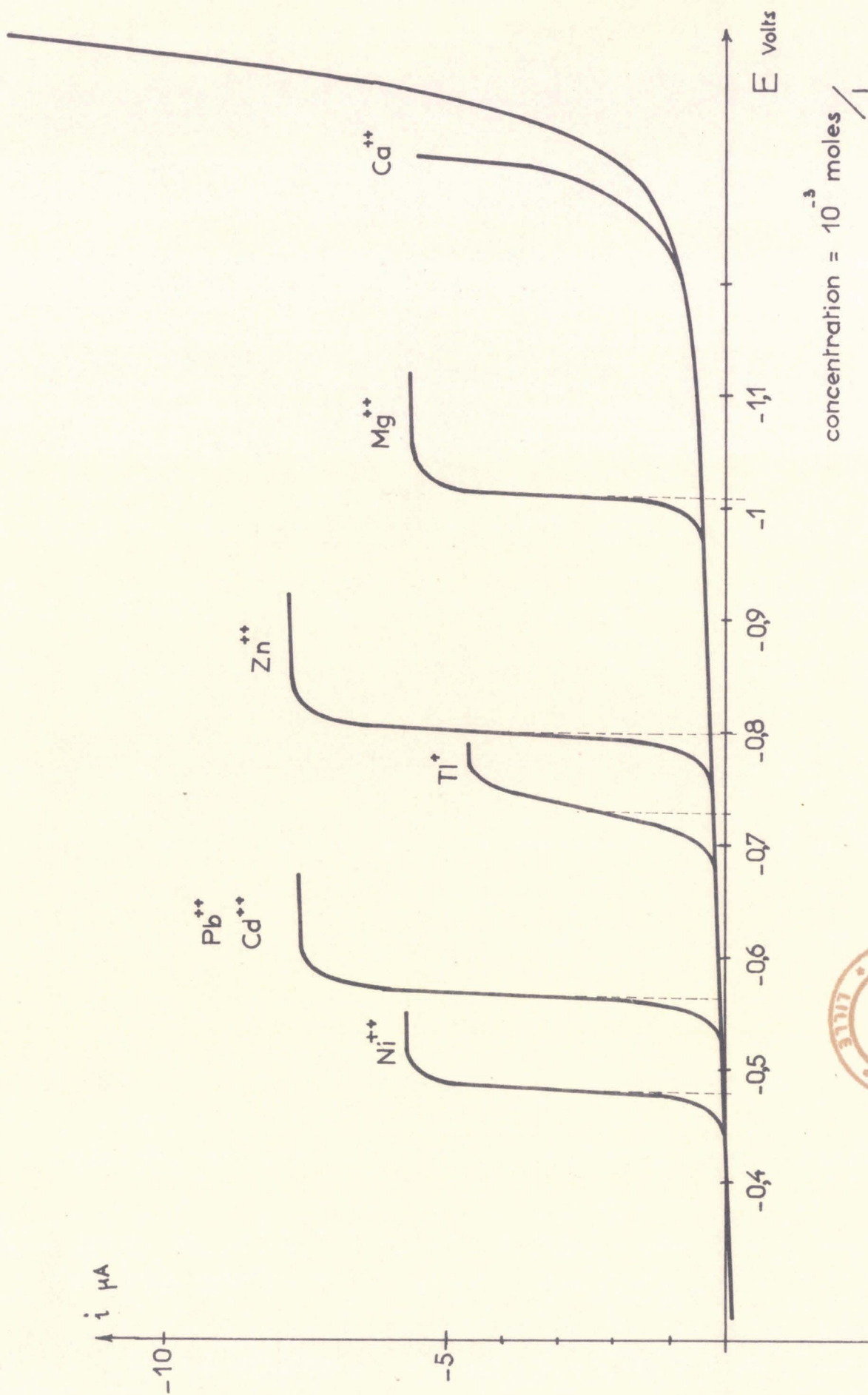


Fig. 14

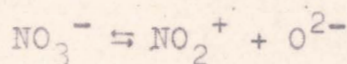
La réaction de formation de Co O est la suivante :



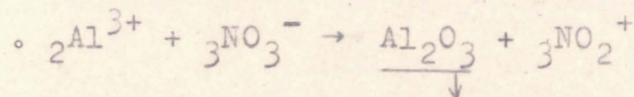
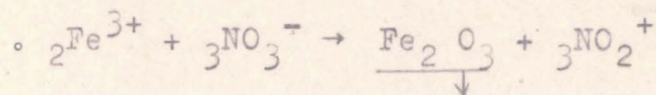
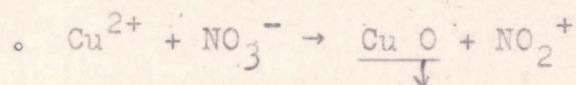
* Dissolution de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} .

Les oxydes Cu O, $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ et $\text{Al}_2 \text{O}_3$ ayant un produit de solubilité très faible dans l'eutectique, l'introduction de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} dans le sel fondu donneur d'ions O^{2-} entraîne la précipitation immédiate de ces oxydes. On ne peut donc obtenir leurs polarogrammes.

L'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{Na NO}_3$ est donneur d'ions O^{2-} :



On a donc les différentes réactions :

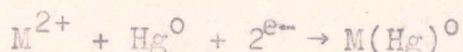


* Dissolution de Cr^{3+}

L'ion Cr^{3+} n'est pas stable dans le milieu : il donne immédiatement l'ion bichromate $\text{Cr}_2 \text{O}_7^{=}$

D) ETUDE DE L'OXYDATION DU METAL PAR L'ELECTRODE A AMALGAME

- Précédemment nous avons étudié la réduction de cations M^{2+} suivant la réaction



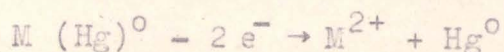
L'équation d'Heyrovsky pour le potentiel cathodique est :

$$(E)_{cat} = (E_{1/2})_{cat} + \frac{0,102}{\alpha n} \log \frac{i_D - i}{i}$$

• i_D : courant de diffusion limite correspondant à la réduction de M^{2+}

• si $\alpha = 1$ le système est rapide.

- Pour compléter cette étude il nous a paru intéressant d'effectuer l'oxydation du métal se trouvant à l'état d'amalgame :



L'équation d'Heyrovsky donne le potentiel anodique :

$$(E)_{an} = (E_{1/2})_{an} + \frac{0,102}{\beta n} \log \frac{i}{i_{DM} - i}$$

• i_{DM} : courant de diffusion limite correspondant à l'oxydation du métal M.

* Donc si le système M/M^{2+} est rapide on doit vérifier que les coefficients de transfert α et β sont égaux à 1 et que le potentiel de demi-vague cathodique $(E_{1/2cat})$ est égal au potentiel de demi-vague anodique $(E_{1/2an})$ aux erreurs de mesure près.

* Si le système M/M^{2+} est lent, α et β sont inférieurs à 1, on peut calculer le potentiel d'équilibre E_0 du système :

$$E_0 = \frac{\alpha (E_{1/2})_{cat} + \beta (E_{1/2})_{an}}{\alpha + \beta}$$

Cette étude a été menée principalement pour mettre au point l'électrode à goutte d'amalgame qui servira à compléter l'étude polarographique.

a) Electrode à goutte d'amalgame

Le dispositif est constitué par un tube de pyrex relié au capillaire par un tube souple. Un fil de platine est soudé au bas du tube et pénètre à l'intérieur de ce tube de manière à réaliser le contact électrique avec l'amalgame se trouvant à l'intérieur. Une pression d'azote permet de régler le débit d'amalgame.

Les difficultés de fonctionnement de cette électrode sont dues à l'oxydation facile des amalgames. Pour cela l'amalgame est recouvert d'une couche d'acide dilué et soumis à une pression d'azote.

b) Oxydation du Cadmium (Figure 15)

L'amalgame de Cadmium est préparé par dissolution du Cadmium dans du mercure. On recouvre la nappe de mercure d'une solution diluée d'acide sulfurique pour éviter l'oxydation de l'amalgame. L'ensemble est porté au bain-marie pour faciliter la formation de l'amalgame.

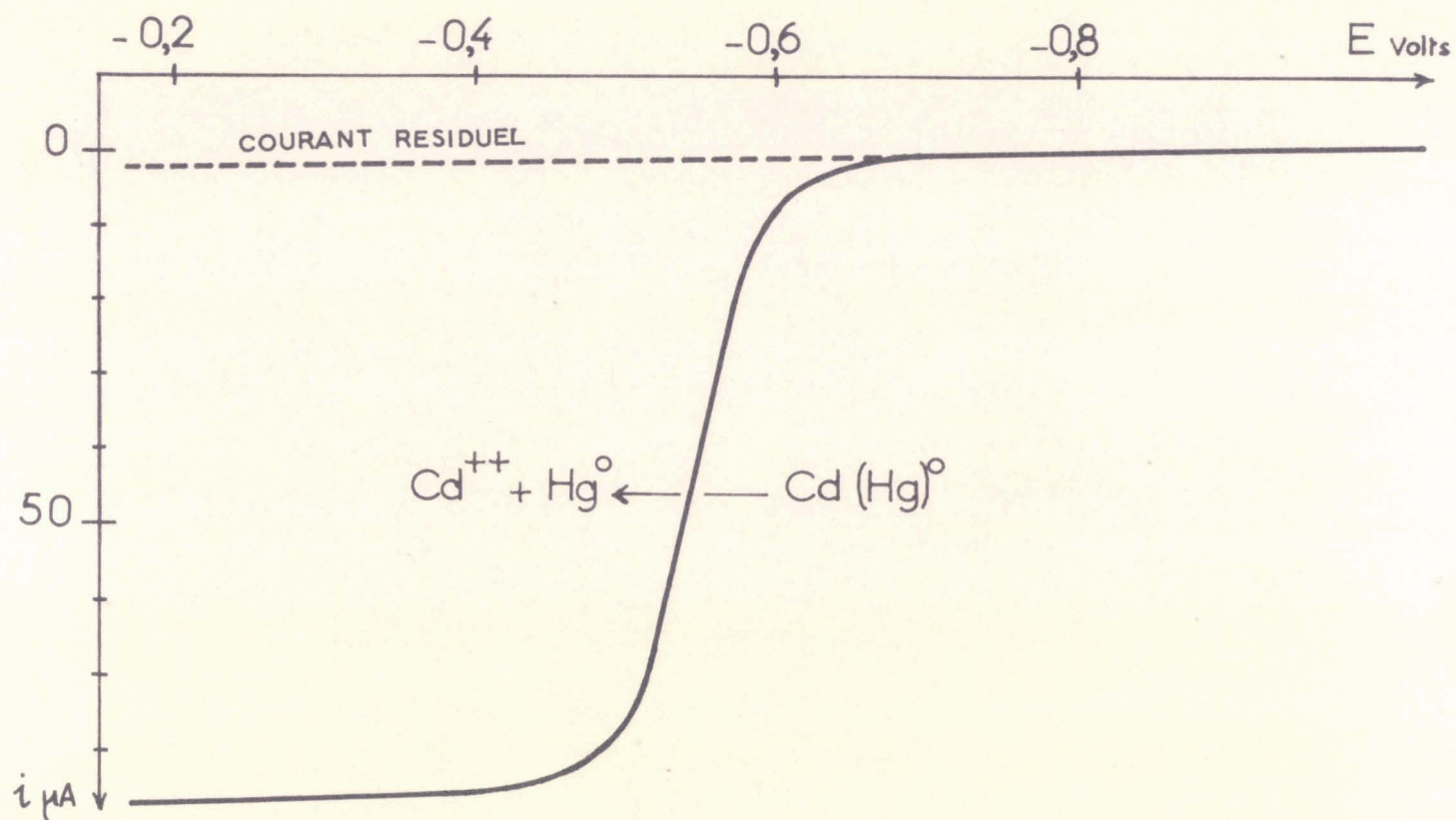
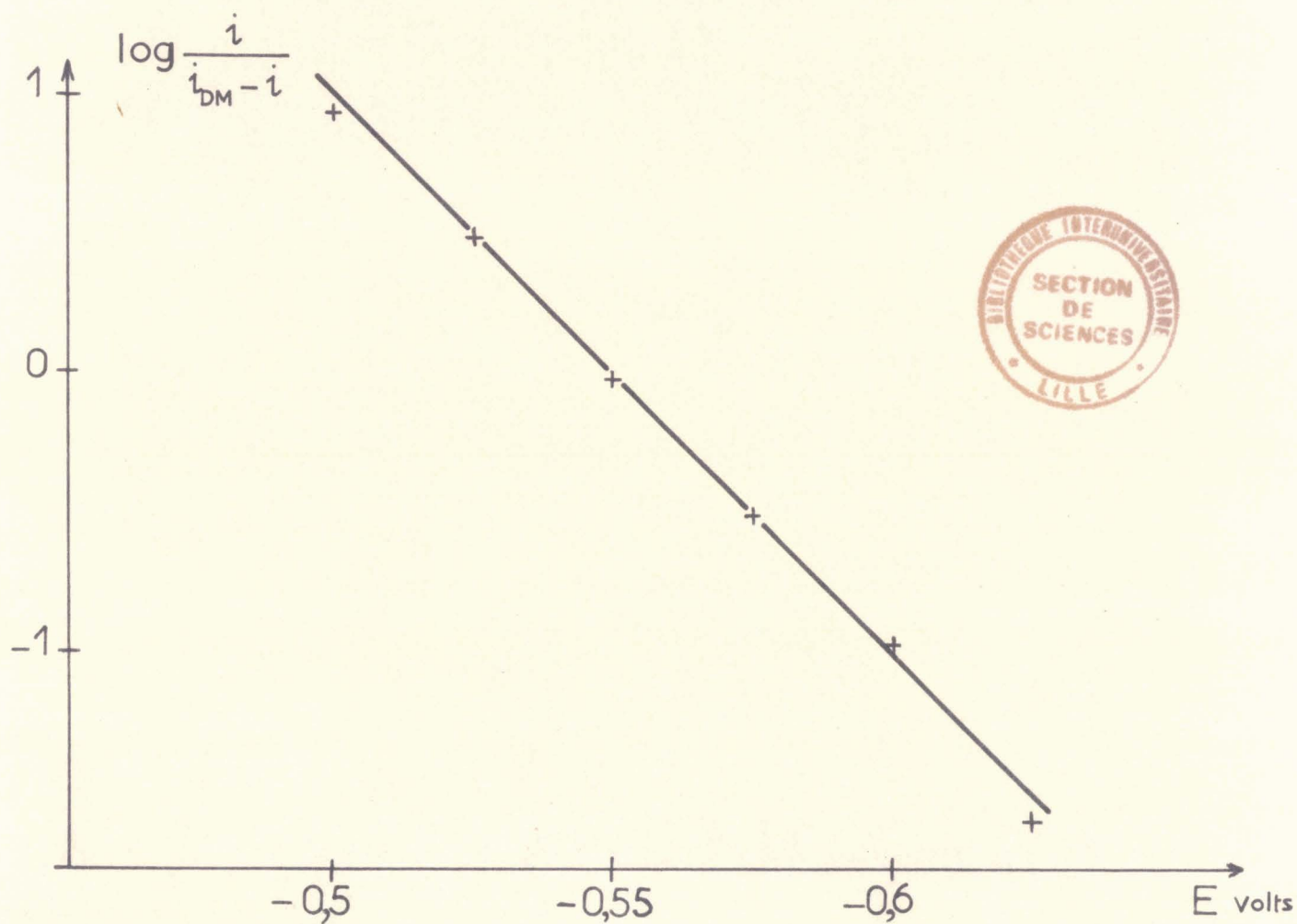
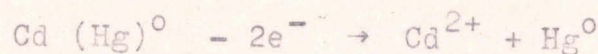


Fig. 15



L'oxydation de l'amalgame suit la réaction



La courbe $\log \left(\frac{i}{i_{DM} - i} \right) = f(E)$ est linéaire, la relation d'Heyrovsky est vérifiée.

$$E_{1/2} \text{ anodique} = - 0,555 \text{ Volt}$$

$$\beta = 1$$

Précédemment, pour la réduction de Cd^{2+} on avait obtenu les résultats suivants :

$$E_{1/2} \text{ cathodique} = - 0,565 \text{ Volt}$$

$$\alpha = 1$$

L'erreur commise sur l'évaluation du potentiel de demi-vague étant 0,005 Volt, les potentiels anodique et cathodique concordent

$$(E_{1/2})_{\text{an}} = - 0,555 \pm 0,005 \text{ Volt}$$

$$(E_{1/2})_{\text{cat}} = - 0,565 \pm 0,005 \text{ Volt}$$

Ces valeurs permettent de calculer le potentiel normal (E_0) du système Cd^{2+}/Cd dans le milieu $\text{KNO}_3 - \text{Na NO}_3$ fondu :

$$E_0 = \frac{(E_{1/2})_{\text{an}} + (E_{1/2})_{\text{cat}}}{2} = 0,560 \pm 0,005 \text{ Volt}$$

CONCLUSION

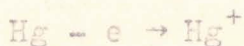
Le comportement électrochimique de quelques cations métalliques dissous dans l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$, fondu à 240°C , a été étudié par polarographie.

Cette étude a permis essentiellement de montrer que l'électrode à gouttes de mercure pouvait être utilisée comme électrode indicatrice jusqu'à des températures de 250°C (certains chercheurs avaient rejeté son usage dans ce domaine de température). La validité de cette électrode se confirme par l'étude des courbes intensité-potentiel des différents ions; les lois théoriques de Heyrovsky $E = E_{1/2} + \frac{0,102}{\alpha n} \log \frac{i_D - i}{i}$ et de Ilkovic $\frac{i_D}{C} = \text{cte}$ étant vérifiées.

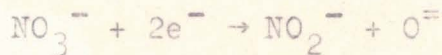
L'électrode de référence est l'électrode $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{I})$.

Le courant résiduel donne un domaine électroactif de 1,4 Volts, les limites du solvant étant dues :

- d'une part à l'oxydation du mercure à un potentiel de + 0,2 Volt suivant la réaction :



- d'autre part à la réduction de l'ion nitrate à un potentiel de 1,4 Volt



Les cations métalliques donnent en général des vagues de réduction reproductibles et bien développées permettant de calculer les potentiels de demi-vague cathodique ($E_{1/2}$) et le coefficient de transfert (α).

Ni^{++}	$E_{1/2} = - 0,485 \text{ V}$	$\alpha = 0,80$
Pb^{++}	$E_{1/2} = - 0,56 \text{ V}$	$\alpha = 0,85$
Cd^{++}	$E_{1/2} = - 0,565 \text{ V}$	$\alpha = 1$
Tl^{+}	$E_{1/2} = - 0,732 \text{ V}$	$\alpha = 1$
Zn^{++}	$E_{1/2} = - 0,82 \text{ V}$	$\alpha = 0,8$
Mg^{++}	$E_{1/2} = - 1,02 \text{ V}$	$\alpha = 0,93$

Les coefficients de transfert égalant (Cd^{2+} , Tl^{+}) ou approchant (Ni^{++} , Pb^{++} , Zn^{++} , Mg^{++}) l'unité, on peut conclure que la majorité des systèmes oxydo-réducteurs sont rapides dans ce milieu fondu : certains équilibres très lents à atteindre en milieu aqueux pourraient être étudiés dans ce milieu.

La mise en fonctionnement récente d'une électrode à amalgame a permis de calculer le potentiel de demi-vague anodique ($E_{1/2}$) et le coefficient de transfert (α) relatifs au cadmium.

$$\text{Cd} \quad E'_{1/2} = - 0,555 \text{ V} \quad \alpha' = 1$$

Le système Cd^{2+}/Cd est donc rapide et son potentiel normal (E_0) est :

$$E_0 = - 0,56 \text{ V dans } \text{KNO}_3 - \text{Na NO}_3 \text{ fondu.}$$

Le milieu $\text{KNO}_3 - \text{Na NO}_3$ fondu s'est donc révélé être un solvant intéressant pour l'étude des réactions en milieu fondu. Les principaux avantages sont les suivants :

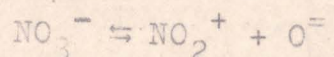
a) $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ est un solvant de faible résistance : la chute ohmique ne perturbe pas l'étude polarographique et sa conductibilité électrique élevée évite d'ajouter un électrolyte indifférent pour le rendre conducteur.

b) Il solubilise un grand nombre d'ions.

c) La préparation de l'eutectique anhydre ne présente aucune difficulté (ce qui n'est pas le cas de l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ par exemple).

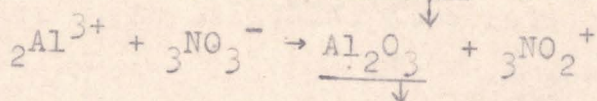
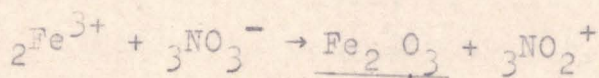
d) les réactions sont rapides dans ce milieu.

Le principal inconvénient de ce milieu est son pouvoir oxydant élevé. En effet, l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ est ionisé suivant Na^+ , K^+ et NO_3^- , ce dernier ion étant donneur d' $\text{O}^\ominus$.



Ceci interdit donc l'existence d'éléments de degré d'oxydation inférieur tels que Fe (II), V (IV), Cr (III)... qui sont immédiatement oxydés en Fe (III), V (V) et Cr (VI).

De plus certains cations introduits dans ce milieu et dont les oxydes correspondants ont un produit de solubilité faible précipitent dans ce milieu.



B I B L I O G R A P H I E

Ouvrages consultés :

G. CHARLOT, B. TREMILLON et Mme J. BADOZ-LANBLING,
"Les réactions électrochimiques" 1959, Masson

BENSON ROSS SUNDHEIM,
"Fused Salts" 1964, Mc. Graw-Hill

T. C. WADDINGTON
"Non-aqueous Solvent Systems" 1965, Academic Press

- (1) N. H. NACHTRIEB et M. STEINBERG, J. Am. Chem. Soc., 70, 1948, p. 2613.
- (2) N. H. NACHTRIEB et M. STEINBERG, J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, p. 3588.
- (3) E. COLICHMAN, Anal. Chem., 27, 1955, p. 1559.
- (4) J. H. CHRISTIE et R. A. OSTERYOUNG, J. Am. Chem. Soc., 82, 1960, p. 1841.
- (5) Y. K. DELIMARSKII et B. F. MARKOV, "Electrochemistry of Fused Salts",
Sigma Press, U. S. S. R., 1961.
- (6) H. S. SWOFFORD et H. A. LAITINEN, J. Electrochem. Soc., 110, 1963, p. 814.
- (7) H. S. SWOFFORD et C. L. HOLIFIELD, Anal. Chem., 37, 1965, p. 1503.
- (8) J. CANONNE, D. E. S., LILLE, 1966.
- (9) J. TACUSSEL, Bull. Soc. Chem., 1966, p. 811.
- (10) D. ILKOVIC, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 6, 1934, p. 498.
- (11) H. S. SWOFFORD et H. A. LAITINEN, J. Electrochem. Soc., 110, 1963, p. 814.

Deuxième Sujet :

ETUDES CHIMIQUES DANS LE SOUFRE FONDU