



HAL
open science

Application de la loi de Faraday à l'étude de la double couche électrochimique d'une anode soluble

Israël Epelboin, Michel Froment

► **To cite this version:**

Israël Epelboin, Michel Froment. Application de la loi de Faraday à l'étude de la double couche électrochimique d'une anode soluble. Colloque International, CNRS, 1957, Paris, France. pp.67-105. hal-04945300

HAL Id: hal-04945300

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-04945300v1>

Submitted on 13 Feb 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

APPLICATION DE LA LOI DE FARADAY A L'ÉTUDE DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTROCHIMIQUE D'UNE ANODE SOLUBLE

par I. EPELBOIN et M. FROMENT

La dissolution des métaux et en particulier le polissage électrolytique s'accompagnent souvent de fortes tensions anodiques liées à la présence dans la double couche électrochimique d'anions non solvatés susceptibles d'être adsorbés sur le métal. Cette couche est en général très épaisse car elle comprend une zone diffuse qui s'étend du côté de la solution jusqu'au point où les potentiels chimiques des espèces réagissantes deviennent égaux à leurs valeurs au sein de la solution.

Des mesures conductimétriques et hygrométriques indiquent que la teneur en eau de la couche anodique est souvent plus faible que celle de la solution (5, 16, 29). D'ailleurs, les expériences utilisant un courant alternatif très haute fréquence superposé au courant continu d'électrolyse ont montré que le temps nécessaire à l'adsorption de certains anions est trop court pour entraîner des molécules de solvant (27). Avec les ions perchloriques utilisés pour le polissage électrolytique, la couche anodique est particulièrement pauvre en eau et le temps d'adsorption des ions ClO_4^- doit être très court puisqu'un courant alternatif de 300 MHz est encore sensible aux variations de la polarisation anodique (19, 22). La tension anodique due à la présence des ions ClO_4^- peut atteindre plusieurs dizaines de volts ; elle est très stable car on ne modifie pas sensiblement sa valeur si l'on coupe le courant d'électrolyse en moins de 10^{-2} secondes (6).

Nous pouvons donc admettre que la double couche électrochimique peut comprendre à l'interface métal-électrolyte un arrangement très compact d'anions adsorbés aux points où le métal se dissout. Le champ électrique y serait très élevé, de l'ordre de 10^8 volts/cm si l'on suppose la constante diélectrique égale à un et le métal complètement recouvert d'ions adsorbés (9). Un calcul, qui tient compte de l'ensemble des énergies mises en jeu au cours de la dissolution montre que l'énergie créée par un tel champ est largement suffisante pour extraire à froid les ions du métal et que le passage direct des ions métalliques dans la solution est possible (10). S'il se produit effectivement, il doit entraîner une proportionnalité entre la quantité d'électricité Q qui traverse la double couche pendant l'électrolyse et le nombre d'ions

passant en solution, c'est-à-dire le poids de métal dissous. En l'absence de dégagement gazeux à l'anode, la loi de Faraday donne

$$P = \frac{A}{N_e} \frac{Q}{F}$$

où F est le Faraday, A le poids atomique du métal et N_e un nombre qui, d'après ce mécanisme, correspondrait à la fois au nombre d'électrons échangés avec le circuit extérieur et à la valence des ions métalliques qui passent en solution en présence du champ électrique créé par la double couche anodique. La dissolution de certains métaux en présence de forts champs électriques pourrait faire apparaître des ions de valence instable analogue à celle décelée par les méthodes spectroscopiques qui font intervenir des énergies élevées.

Dans le but d'avoir des renseignements sur la constitution de la double couche en présence d'une forte tension anodique nous nous proposons dans cette étude d'appliquer la loi de Faraday à la dissolution d'un métal en faisant varier différents facteurs tels que nature de l'anode, composition de la solution, densité du courant, tension des électrodes, température, etc...

I - TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

La loi de Faraday est couramment utilisée pour l'étude des réactions cathodiques, dépôts ou dégagements gazeux. Son application à la dissolution anodique de certains métaux oxydables, notamment l'aluminium, a soulevé depuis fort longtemps des difficultés par suite d'une valeur anormalement faible du nombre N_e . L'emploi de solutions de polissage électrolytique facilite l'application de la loi de Faraday aux phénomènes anodiques. Grâce à cette technique on obtient des surfaces métalliques exemptes d'impuretés et l'on peut souvent éviter un dégagement gazeux à l'anode, même avec des densités de courant élevées. C'est dans ce but que nous employons fréquemment des solutions de polissage électrolytique à base d'ion ClO_4^- qui n'attaquent pas le métal (18, 21).

Avant chaque expérience le métal est poli électrolytiquement pour être débarrassé de toute trace d'impureté susceptible de se dissoudre chimiquement au cours de l'électrolyse. Dans ces conditions, pour connaître la masse P de métal effectivement dissous, l'échantillon soigneusement lavé et séché est pesé au 1/10 de mg. près avant et après l'électrolyse. Suivant le cas nous enlevons 10 à 200 mg. de matière (en général 30 mg) en maintenant constants au cours de l'expérience les autres facteurs de l'électrolyse tels que densité du courant, tension anodique, température, etc... Cependant pour étudier la loi de Faraday en fonction de ces derniers facteurs, nous les faisons également varier dans un large domaine par exemple la densité de courant de quelques mA/cm^2 à quelques A/cm^2 . Nous utilisons généralement un montage potentiométrique ; un ampèremètre et un coulomètre sont montés en série avec la cellule d'électrolyse et nous mesurons la tension aux bornes de cette dernière à l'aide d'un voltmètre. La superficie de l'anode est d'un à deux cm^2 , celle de la

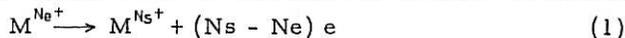
cathode (un cylindre entourant l'anode) est environ 100 fois plus grande. La distance anode-cathode est 2,5 cm. Pour relever la tension anodique U, nous appliquons en général une méthode de coupure décrite en détail par ailleurs (6) qui permet d'éliminer les chutes de potentiel d'origine ohmique. Dans toutes ces expériences la quantité d'électricité Q traversant la cellule électrolytique est évaluée à l'aide d'un coulomètre à eau acidulée; la précision de mesure du nombre N_e est de 3 à 5%.

La dissolution anormale des métaux oxydables tels que l'aluminium persiste cependant car on retrouve souvent pour le nombre N_e des valeurs inférieures à la valence usuelle. En effet, si l'on définit le rendement de la dissolution anodique par le rapport $\rho = \frac{P}{\mathcal{P}}$ où P est le poids du métal effectivement dissous et \mathcal{P} celui calculé d'après la loi de Faraday en choisissant pour N_e la plus petite des valences stables, on trouve parfois des valeurs de ρ supérieures à 1. Au cours du polissage dans les solutions contenant l'ion perchlorique, les valeurs de ρ sont nettement plus élevées que celles trouvées avec d'autres solutions électrolytiques.

En nous plaçant dans les conditions où la couche d'anions adsorbés est particulièrement compacte, avec ClO_4^- par exemple, on peut supposer que certains métaux libèrent des ions de valence N_e inférieure à la valence usuelle N_s .

En accord avec une terminologie déjà utilisée dans la littérature, nous désignerons le nombre d'électrons échangés avec le circuit extérieur $N_e = \frac{A Q}{P F}$ par le terme "valence initiale moyenne". Il s'agit bien d'une valeur "initiale" car la valence avec laquelle l'ion passe en solution à l'interface métal-électrolyte ne préjuge pas de sa stabilité ni des réactions qui peuvent faire passer l'ion métal à une valence supérieure stable. D'autre part, il s'agit d'une valeur "moyenne" car il est possible que le métal se dissolve avec plusieurs valences différentes dont le nombre N_e est la moyenne.

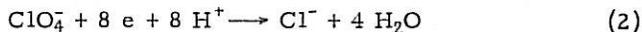
Un ion métallique M possédant une valence N_e instable passe rapidement à l'état stable avec la valence N_s suivant la réaction



Les électrons libérés peuvent alors réduire des anions tels que ClO_4^- . Si ceux-ci garnissent entièrement les pointes où se produit la dissolution du métal on doit s'attendre à ce que tous les électrons libérés réduisent uniquement l'ion perchlorique:



les ions oxygène pouvant se combiner avec les ions de l'hydrogène de la solution pour donner de l'eau, on aura la réaction :



Ainsi, le processus d'oxydation dû à la dissolution d'un ion instable M^{Ne+} , doit entraîner d'après les réactions (1) et (2) l'apparition dans la solution de $\frac{Ns - Ne}{8}$ ions chlore. Comme le perchlorate d'argent est soluble, on peut déceler et doser par gravimétrie les ions Cl^- en les précipitant sous forme de chlorure d'argent par addition de nitrate d'argent. En effectuant l'électrolyse dans les solutions perchloriques avec une anode insoluble ou bien avec une anode d'un métal donnant $Ne = Ns$, nous n'avons trouvé aucune trace de chlore dans le compartiment anodique ni dans le compartiment cathodique. Pour connaître la précision de la méthode, on introduit des quantités connues de chlorure de sodium dans les solutions neuves et on précipite les ions Cl^- par addition d'une solution de nitrate d'argent (M/10). Malgré une légère perte en ions chlore, la précision du dosage est de l'ordre de 2,5% (6, 7).

Dans la plupart des solutions utilisées, l'ion peut être introduit indifféremment sous forme d'acide perchlorique ou de perchlorate (16). Comme solvant nous utilisons de l'acide ou de l'anhydride acétique, différents alcools ou même de l'acétate d'éthyle. Avant toute détermination de Ne, nous nous assurons que l'anode n'est pas attaquée par la solution employée.

Dans certaines solutions de polissage électrolytique utilisées dans cette étude on opère souvent avec un dégagement d'oxygène à l'anode. Pour appliquer la loi de Faraday, il est alors nécessaire de connaître la quantité d'électricité utilisée pour le dégagement de l'oxygène et par conséquent de mesurer le volume de ce dernier. A cet effet, on le compare avec celui que l'on obtient lorsqu'il ne se produit pas d'autre réaction à l'anode. Par exemple lorsqu'on opère avec l'acide orthophosphorique et une électrode insoluble en platine, la densité de courant utilisée étant toujours supérieure à quelques dizaines de mA/cm², on sait que toute l'électricité ayant traversé la cellule a servi au dégagement gazeux. On vérifie d'abord que le gaz est de l'oxygène, puis on mesure son volume à l'aide d'une éprouvette graduée placée sur le compartiment anodique. Celui-ci doit être séparé du compartiment cathodique pour éviter les erreurs qui pourraient être causées par le dégagement gazeux provenant de la cathode et c'est pour cela que l'on utilise un tube en U de 4 cm de diamètre, les branches étant écartées de 12 cm, chacune d'elles ayant 13 cm de longueur.

Le degré de pureté du métal n'influence pas sensiblement la valeur de Ne. L'aluminium est de type raffiné (procédé Gadeau de pureté 99,998). Le beryllium (pureté 99,2), le magnésium (pureté 99,98) et le zinc (pureté 99,997) proviennent de chez Johnson Matthey. L'uranium provient du C.E.A., le cerium et le lanthane nous ont été fournis par M. Trombe, Directeur du Laboratoire des Terres rares du C.N.R.S. Les alliages ont été préparés avec le concours de M. Talbot du Laboratoire de M. le Professeur G. Chaudron. La plupart des métaux étudiés ont été analysés spectroscopiquement.

II - DISSOLUTION SANS DÉGAGEMENT GAZEUX AVEC
UNE VALENCE INITIALE MOYENNE $N_e = N_s$

Avant d'aborder les solutions à base d'ions perchloriques, nous examinerons le cas particulièrement simple du polissage à haute température dans les sels fondus. Nous avons surtout utilisé le mélange eutectique ClNa-ClK fondant à 661° (48 % mole de ClK) qui reste très stable aux températures élevées. Les expériences se font au dessus de 700° car aux températures inférieures il se forme fréquemment sur l'anode une croûte de sel qui entraîne une augmentation apparente de N_e .

Nous avons trouvé $N_e = 1$ pour l'or, $N_e = 2$ pour le platine, le palladium, le germanium et le nickel, $N_e = 4,0$ pour le tungstène; nous n'avons pas constaté de dégagement gazeux à l'anode. Dans de larges limites, ces valeurs sont indépendantes de la température, de la densité du courant, et de la tension anodique U . Cette dernière est pratiquement proportionnelle à la tension V aux bornes de la cellule électrolytique tant que V n'atteint pas 2 volts. Pour les fortes densités de courant la tension anodique reste constante, l'accroissement de V au delà de 2 volts étant dû principalement à la chute de potentiel dans l'électrolyte.

Sur le tableau ci-dessous nous donnons à titre d'exemple les valeurs de V , I et N_e obtenues à 750° au cours de la dissolution d'une anode en or de superficie $0,5 \text{ cm}^2$ dans le mélange ClK-ClNa.

TABLEAU n° 1

| | | | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| V volts | 1 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 | 2,3 | 2,4 |
| I Ampères | 0,015 | 0,050 | 0,150 | 0,300 | 0,500 | 0,900 | 1,600 | 2,000 |
| N_e | 1,06 | 1,07 | 1,05 | 1,05 | 1,08 | 1,05 | 1,08 | 1,05 |

On voit que N_e ne dépend pratiquement pas de la densité de courant.

Avec d'assez nombreux métaux, les solutions à base d'ions ClO_4^- donnent à la température ambiante des résultats analogues à ceux déjà cités.

Pour certains d'entre eux, N_e correspond à la plus faible des valences stables connues ($N_e = N_s$). On ne décèle pas d'ions chlore.

Nous avons trouvé ainsi $N_e = 1$ pour Ag, Hg, In, Ga, Li. $N_e = 2$ pour Pb, Sn, Ni, Co, Cd, Fe, Zr, Mn; $N_e = 3$ pour Mo et Bi. En général la valeur ne dépend ni du pH de la solution, ni de la quantité d'ions ClO_4^- . Ces derniers peuvent être introduits sous forme d'acide perchlorique ou de sel et le solvant peut être un alcool, de l'anhydride ou de l'acide acétique et dans certains cas (dissolution du lithium) de l'acétate d'éthyle; la teneur en ions n'influence la valeur de N_e que dans la mesure où la

présence d'une forte quantité d'eau empêche l'établissement d'une tension anodique stable supérieure à 1 volt.

Cette relation entre la valeur de Ne et la stabilité de la couche anodique explique également les variations de Ne en fonction de la tension V aux bornes des électrodes et du courant I d'électrolyse. En effet Ne ne prend la valeur stable indiquée plus haut qu'à partir d'une tension de quelques volts qui correspond à une tension anodique de 1 ou 2 volts. A titre d'exemple, nous donnons quelques valeurs de Ne en fonction de V et de I pour la dissolution à 25°C du nickel dans une solution de perchlorate de magnésium et d'alcool éthylique (200 g de $\text{ClO}_4)_2\text{Mg}$, $2\text{H}_2\text{O}$ par litre d'alcool à 95°).

TABLEAU n° 2

| | | | | | | | | | | | | |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| V volts | 5 | 6 | 6,2 | 6,4 | 6,6 | 6,8 | 7 | 10 | 20 | 30 | 35 | 40 |
| I Ampères | 250 | 300 | 250 | 200 | 250 | 200 | 200 | 300 | 900 | 1800 | 2500 | 4500 |
| Ne | 2,4 | 2,2 | 2,4 | 2,0 | 1,9 | 2,0 | 1,9 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,0 | 2,1 |

On voit que Ne prend une valeur voisine de 2 à partir de $V = 6,4$ volts qui correspond au début de la zone stable de la courbe courant-tension I - V, la tension anodique U atteignant alors environ 2 volts. Au dessous de cette tension la couche anodique ne semble pas formée et on constate même un léger dégagement gazeux (5),

Le cas de la dissolution du cuivre est plus complexe car Ne varie constamment entre 1 et 2 en fonction de la densité de courant sans qu'il apparaisse des ions Cl^- dans la solution. Ainsi, dans une solution de perchlorate de magnésium et d'alcool, Ne varie de 2 à 1,13 lorsque la tension appliquée a passé de 3 à 26 volts, la densité de courant variant de 0,06 à 1 A/cm². On remarque que la dissolution ne s'accompagne pas du polissage de toute la surface, certains endroits étant ternes et même recouverts d'un dépôt de cuivre. On pourrait penser qu'en présence d'une couche d'ions ClO_4^- , le cuivre se dissout avec la valence 1 en subissant immédiatement après une dismutation suivant la réaction $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$.

Lorsque la densité de courant est faible, la majorité du cuivre formé par cette réaction pourrait se déposer sur l'anode, ce qui expliquerait la valeur élevée de Ne ; par contre les fortes densités de courant entraînent une agitation qui gêne le dépôt du cuivre sur l'anode en faisant tendre les valeurs de Ne vers un. Dans ce dernier cas, on retrouve autour de l'anode du cuivre métallique divisé. Signalons que la dissolution du chrome est encore plus complexe car les valeurs de Ne varient de 6 à 3,4 suivant que l'on emploie une solution acide (ClO_4H) ou neutre ($\text{ClO}_4)_2\text{Mg}$ et cette valeur dépend en outre de la tension appliquée.

Certains métaux se dissolvent avec $N_e = N_s$, mais il apparait des ions Cl^- dans la solution. Ainsi on trouve $N_e = 2$ pour le zirconium et le vanadium et $N_e = 3$ pour le molybdène. Les ions formés sont suffisamment réducteurs pour que la réaction (2) donnée au chapitre I puisse se produire. Ainsi au cours de la dissolution du vanadium on constate que le liquide voisin de l'anode change de couleur à mesure que les ions Cl^- apparaissent. C'est donc que l'ion V^{2+} est instable en accord avec les données de la littérature (25) sur la cinétique d'oxydation des ions V^{2+} qui dans les solutions perchloriques passent entièrement à l'état de V^{4+} stable. Le dosage gravimétrique des ions Cl^- confirme que cette oxydation touche tous les ions V^{2+} car on trouve que la dissolution d'un atome gramme de vanadium entraîne la formation d'un quart d'atome gramme de Cl^- . Par contre le dosage des ions Cl^- ne peut être effectué dans le cas du zirconium et du molybdène car le précipité formé par addition d'azotate d'argent à la solution ne contient pas que du chlorure d'argent.

En accord avec la constitution présumée de la double couche anodique, la pureté et la structure du métal sont sans influence, à la précision des mesures près, sur les valeurs de N_e . Une autre conséquence de cet arrangement compact des ions ClO_4^- sur la surface de l'anode devrait être l'application de la loi de Faraday à la dissolution anodique des alliages, chacun des éléments constitutants passant en solution avec la même valence que lorsque le métal se dissout seul en présence d'ions ClO_4^- . Pour vérifier ceci, on peut calculer le poids théorique \mathcal{P}_a d'alliage dissous après passage d'un nombre Q de coulombs et le comparer avec la valeur expérimentale. Pour un alliage binaire on a

$$\mathcal{P}_a = \frac{Q}{F} \frac{A_1 A_2}{x A_2 N_1 + (1-x) A_1 N_2} \quad (3)$$

A_1, N_1 et A_2, N_2 étant les poids atomiques et les valences initiales moyennes respectives des deux éléments de l'alliage et x la proportion en poids du premier métal.

A titre d'exemple, nous donnons sur le tableau ci-dessous les valeurs théoriques et expérimentales de $\frac{\mathcal{P}_a}{Q}$ pour les alliages binaires d'étain et de plomb polis dans une solution d'acide perchlorique et d'anhydride acétique. Conformément aux résultats obtenus pour les deux métaux purs nous avons pris $N_1 = N_2 = 2$ et on voit que l'accord avec l'expérience est excellent.

| Pb Sn % en poids de Sn | \mathcal{P}_a/Q mg/coulomb valeur calculée | \mathcal{P}_a/Q mg/coulomb valeur expérimentale |
|---------------------------|---|---|
| 25 | 0,91 | 0,92 |
| 50 | 0,78 | 0,78 |
| 75 | 0,69 | 0,69 |

Nous avons vérifié également que la modification de la structure électronique de l'alliage n'influence pas le rapport $\frac{Q_0}{Q}$ et donc pas la constitution de la double couche anodique riche en ions ClO_4^- . Des expériences ont été effectuées avec un alliage ferronickel à 76% en poids de Nickel à l'état ordonné (Fe Ni_3) après un recuit prolongé à 450° et à l'état désordonné, après une trempe à partir de 900° . La différence de structure des deux échantillons a été contrôlée par les variations caractéristiques de la conductibilité électrique, et de la perméabilité magnétique. Le polissage électrolytique a donné rigoureusement le même rapport $\frac{Q_0}{Q} = 0,30$ pour les deux états de l'alliage en accord avec la valeur théorique.

III - DISSOLUTION AVEC DÉGAGEMENT GAZEUX ET VALENCE INITIALE MOYENNE STABLE $N_e \geq N_s$

Le polissage électrolytique peut s'effectuer avec des solutions qui créent à l'anode un arrangement moins compact d'anions qu'avec les ions ClO_4^- ; c'est le cas notamment des solutions aqueuses à base d'acide phosphorique. On constate à partir d'une certaine tension qui correspond à l'extrémité du palier de la caractéristique courant-tension $I-V$ (au delà de $\frac{V}{I}$ maximum), un notable dégagement d'oxygène qui entraîne une diminution du rendement ρ de la dissolution anodique ($\rho = \frac{Q}{P}$). Si le dégagement gazeux ne modifie pas la valeur de la valence initiale moyenne, la quantité d'électricité ayant servi au dégagement gazeux doit être égale à $q_{\text{H}} = (1 - \rho)Q$ et ceci peut être soumis à l'expérience car on constate qu'il s'agit d'un dégagement d'oxygène. Son volume peut donc être mesuré comme il a été indiqué au Ch. I et la quantité d'électricité correspondante q_{ex} est comparée à la valeur théorique q_{H} .

Un cas classique de polissage électrolytique dans une solution aqueuse d'acide phosphorique est celui du cuivre. Nous avons constaté que sans dégagement gazeux (en dessous de la tension correspondant à $\frac{V}{I}$ maximum), la dissolution du cuivre s'effectue avec une valence initiale moyenne $N_e = 2$ au lieu de $N_e < 2$ avec les solutions à base de ClO_4^- . Dans le cas de l'acide orthophosphorique ($d = 1,71$ par exemple, N_e est égal à 2 pour une tension aux bornes de la cellule variant entre 0,2 et environ 2 volts. On remarquera que $V = 0,2$ correspond à une tension anodique de l'ordre d'un dixième de volt et qu'une valeur aussi faible suffit dans le cas des solutions phosphoriques pour obtenir une valeur constante de N_e . Au dessus de 2 volts, un dégagement d'oxygène apparaît à l'anode, la tension anodique n'augmente plus et le rendement ρ diminue, si l'on détermine le volume d'oxygène dégagé pendant l'électrolyse en tenant compte de l'étalonnage effectué dans les mêmes conditions avec une électrode en platine (voir Ch. I), on constate que la valence reste constante et égale à deux malgré le dégagement gazeux. A titre d'exemple nous comparons ci-dessous

pour quelques tensions, la quantité d'électricité calculée q_{th} et celle déterminée expérimentalement q_{ex} .

TABLEAU n° 3

| V. volts | I mA | ρ avec Ne = 2 | q_{th} | q_{ex} |
|----------|------|--------------------|----------|----------|
| 2,8 | 9 | 0,702 | 16 | 14 |
| 3,6 | 15 | 0,514 | 35 | 35 |
| 7,5 | 40 | 0,250 | 95 | 97 |
| 15 | 90 | 0,116 | 74 | 70 |

Des études systématiques dans l'acide orthophosphorique ($d = 1,71$) montrent que de nombreux métaux : Fe, Ni, Co, Cd, In se comportent comme le cuivre ; leur valence initiale moyenne Ne est égale à 2 et le dégagement de l'oxygène se produit à partir de 2 volts environ. Pour d'autres métaux Hg, Ga, V, Cr, Mo, le dégagement gazeux n'apparaît pas avant une dizaine de volts. Nous avons trouvé Ne = 1 pour le mercure, Ne = 3 pour le gallium, Ne = 4 pour le vanadium, Ne = 6 pour le chrome et le molybdène. On notera que pour certains de ces métaux Cu, In, Ga, V, Cr, la valence initiale moyenne Ne est supérieure à la plus faible valence stable, contrairement aux résultats obtenus avec les solutions à base d'ions ClO_4^- où la valeur de Ne est égale à la plus faible des valences usuelles.

Enfin, dans les solutions de polissage à forte teneur en acide phosphorique, on trouve que le zinc présente une valence Ne = 2, l'aluminium Ne = 3 et l'uranium Ne = 6. Comme nous le verrons plus loin, tous ces métaux oxydables présentent dans les solutions à base de ClO_4^- des valeurs de Ne bien plus faibles. Remarquons que le polissage dans le chlorure ferrique $Cl_3Fe, 4H_2O$ fondu avec son eau de cristallisation montre que l'or et le germanium passent en solution respectivement à l'état tri et tétravalent au lieu de mono et bivalent dans l'eutectique $ClNa, ClK$ à $750^\circ C$.

Enfin signalons que dans ce dernier bain le tungstène passe en solution à l'état tétravalent, alors que l'on obtient Ne = 6 au cours du polissage, à température ordinaire, dans une solution aqueuse de potasse.

Le comportement du zinc en présence de dégagement gazeux est assez curieux. Dans une solution d'acide orthophosphorique ($d = 1,71$), la dissolution anodique au dessous d'environ 4,5 volts ne produit pratiquement pas de dégagement gazeux et on trouve Ne = 2. Au delà, la dissolution du zinc est tout d'abord analogue à celle du cuivre, c'est-à-dire que l'oxygène dégagé à l'anode correspond à la diminution du rendement calculé avec Ne = 2. Mais comme l'indique le tableau ci-dessous, au dessus de 70 volts, la quantité d'oxygène dégagé est supérieure à la valeur calculée et le rendement augmente. S'il n'y a pas de réaction secondaire, ceci pourrait s'expliquer par une valeur de Ne inférieure à 2, c'est-à-dire par une modification dans la structure

de la double couche qui se rapprocherait davantage de celle créée par les ions ClO_4^- .

TABLEAU n° 4

| | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|--------------------------------|------|
| V volts | 6 | 11,5 | 13 | 70 | 92 | 98 | instable $V \neq 100$ volts | |
| I mA | 20 | 40 | 46 | 750 | 1200 | 1800 | 2000 | 2400 |
| ρ pour Ne=2 | 0,71 | 0,60 | 0,55 | 0,53 | 0,65 | 0,68 | 0,76 | 0,79 |
| q_{th} | 28 | 65 | 60 | 94 | 72 | 65 | 48 | 43 |
| q_{ex} | 26 | 68 | 58 | 99 | 90 | 95 | 76 | 70 |

Un autre cas intéressant est le polissage de l'argent dans une solution aqueuse de CNK (5 à 35 gr par litre d'eau). Il s'effectue pour une tension anodique voisine de zéro par rapport à une électrode au calomel et s'accompagne d'oscillations périodiques du courant d'électrolyse qui sont dues à des changements souvent visibles à l'oeil nu de la composition chimique de la couche anodique. Au dessous et au dessus de la tension de polissage, la couche anodique change également de composition. Malgré tout, on a $Ne = 1$ et ceci même pour une tension supérieure à celle du polissage lorsque se produit un dégagement gazeux qui fait diminuer le rendement. A partir d'une tension de quelques volts le rendement tend vers une valeur constante qui ne dépend plus de l'élévation de la densité de courant (voir tableau 5) (3). Ce résultat pourrait indiquer que cette dernière n'influence plus la structure de la double couche, c'est-à-dire que celle-ci est indépendante du nombre de points actifs où se produit la dissolution du métal.

TABLEAU n° 5

| | | | | | | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| V volts | 0,5 | 1 | 2 | 2,5 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 18 | 23 |
| ρ | 0,93 | 0,93 | 0,96 | 0,98 | 0,90 | 0,90 | 0,75 | 0,77 | 0,75 | 0,74 | 0,76 |
| V volts | 27 | 30 | | | | | | | | | |
| ρ | 0,74 | 0,76 | | | | | | | | | |

Cette caractéristique du rendement anodique se retrouve avec certains bains de polissage dits de type industriel à fort pouvoir de pénétration et polissant avec un fort dégagement gazeux. Par exemple (17), dans un bain usuel phosphorique-chromique (300 gr/l d'anhydride chromique dans l'acide phosphorique ($d = 1,71$)) qui polit vers 80°C de nombreux métaux usuels, on constate à l'anode un dégagement gazeux à toutes les tensions de dissolution du métal; le rendement est indépendant de la densité de courant et de la tension. Mais comme l'indique le tableau ci-dessous qui se rapporte à la dissolution du nickel, le rendement (calculé avec $Ne = 2$) augmente avec la superficie

de l'anode. Ceci pourrait s'expliquer par une diminution du dégagement gazeux par unité de surface.

TABLEAU n° 6

| | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| superficie anodique (cm ²) | 0,4 | 1 | 2,2 | 11 | 18 | 50 | 103 |
| rendement anodique | 0,23 | 0,26 | 0,31 | 0,35 | 0,38 | 0,43 | 0,44 |

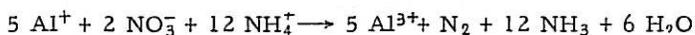
IV - DISSOLUTION ANODIQUE ANORMALE DE L'ALUMINIUM

Il semble que ce soit au sujet de la dissolution anodique de l'aluminium que l'on ait signalé pour la première fois une anomalie dans l'application de la loi de Faraday. En effet en 1857, Wöhler et Buff (38) constatent qu'au cours de la dissolution anodique de l'aluminium dans des solutions aqueuses de ClNa il apparaît de l'hydrogène à l'anode et ils trouvent $N_e = 2,3$ au lieu de la valeur stable $N_s = 3$. Ces auteurs supposent l'existence d'ions aluminium de valence inférieure à 3 mais ne les décèlent pas en faisant l'électrolyse avec des compartiments séparés. En 1908 Turrentine (36) confirme pour l'aluminium la présence d'un dégagement d'hydrogène à l'anode et d'une valeur $N_e < 3$ dans une solution aqueuse de ClNa. Alors que dans le cas du magnésium, cet auteur avait pu expliquer quantitativement le dégagement d'hydrogène en supposant la dissolution du métal à l'état monovalent suivie de la décomposition de l'eau par ce dernier, il n'arrive pas à la même conclusion pour l'aluminium monovalent car il envisageait la décomposition de l'eau simultanément par le monochlorure et le dichlorure d'aluminium.

L'anomalie de la dissolution anodique de l'aluminium est également signalée en 1921 (34) avec une solution de chlorure de lithium et d'acétone qui donne $N_e = 2,25$. Cependant, une valence inférieure à 3 est contestée par M. Del Boca (4) qui, constatant une anomalie similaire dans l'ammoniac liquide, suppose une dissolution partielle sans échange d'électrons, le transport de ce métal vers la cathode s'effectuant par cathaphorèse. Cependant, ces dernières années on a pu décèler des halogénures d'aluminium de valence 1 dont l'existence à très haute température a été prouvée; ces composés ont reçu des applications dans la métallurgie de l'aluminium (20, 23, 24, 28).

Depuis 1950, la dissolution anormale de l'aluminium a fait l'objet de plusieurs publications de A.W. Davidson, J. Kleinberg et autres de l'Université de Kansas, U.S.A. La dissolution anodique dans l'ammoniac liquide rendu conducteur par un mélange de nitrate et de chlorure en proportion variable, s'effectue avec une valence initiale moyenne inférieure à 3 qui passe par un minimum d'environ 1,5 pour certaines proportions du mélange. De l'azote apparaît au dessus du compartiment anodique. Les chercheurs sus-mentionnés (2, 14) sup-

posent que l'aluminium passe en solution simultanément avec les valences 1 et 3 et qu'il réduit les ions nitrate suivant la réaction



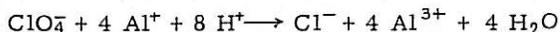
Ces auteurs ont également confirmé la dissolution anormale de l'aluminium dans des solutions variées : acide acétique anhydre et acétate (12), mélanges d'iodure de sodium, de pyridine et de différents corps organiques (31), solutions aqueuses de certains sels (33). Il ne semble pas qu'une étude systématique ait été faite en fonction de la concentration des bains ni de la densité du courant d'électrolyse. Les valeurs de Ne qui varient entre 3 et 1,8 dépendent de ces deux variables. D'autre part ces travaux ne comportent aucune indication sur l'état de surface du métal et sur la valeur de la tension anodique.

L'aluminium se polit aussi bien dans les solutions acide perchlorique-anhydride acétique ou alcools que dans les mélanges de perchlorates et d'alcools. Dans les conditions de polissage et en absence de tout dégagement gazeux à l'anode, on trouve pour Ne une valeur bien plus faible que celle indiquée dans la littérature. Nous avons constaté que dans une large mesure la valeur de Ne est indépendante de la tension V appliquée aux bornes de la cellule et de la densité du courant I et qu'elle ne varie pas avec la superficie de l'anode. On trouve des ions Cl^- dans le bain et si nous supposons que l'aluminium passe en solution simultanément avec les valences 1 et 3 on calcule à partir de Ne les proportions x et y d'ion Al^+ et Al^{3+} .

Avec $\text{Ne} = 1,3$, on a $\text{Al} \rightarrow x \text{ Al}^+ + y \text{ Al}^{3+} + 1,3 e$. Ce qui permet d'écrire :

$$\begin{cases} x + 3y = 1,3 \\ x + y = 1 \end{cases} \quad \text{d'où } x = 0,85 \text{ et } y = 0,15$$

D'après les réactions (1) et (2) indiquées dans le 1^{er} chapitre la réduction de ClO_4^- par les ions Al^+ s'écrit :



Un ion Al^+ correspond à $1/4$ de Cl^- ; après dissolution d'un atome gramme d'aluminium, c'est-à-dire de 0,85 ion Al^+ on doit donc obtenir $\frac{0,85}{4}$ ions g de Cl^- . Le dosage de Cl^- confirme ce résultat. Nous indiquerons dans le tableau n° 7 les valeurs comparées de Ne obtenues par la méthode coulométrique et par dosage gravimétrique du chlore. Bien que l'on ait vérifié que Ne ne dépend pas de la superficie de l'anode, les nombres donnés se rapportent à une électrode protégée de superficie 2 cm² environ, ils concernent un bain de perchlorate de magnésium (200 gr.) $(\text{ClO}_4)_2 \text{ Mg}$, 2 H₂O et d'alcool éthylique à 95° (1000 cc). Plusieurs mesures ont été effectuées pour chaque tension V aux bornes de la cellule ; I est la valeur moyenne du courant au cours de l'électrolyse

TABLEAU n° 7

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-------------------|------|------|------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| V en volts | 40 | 35 | 30 | 25 | 20 | 15 | 10 | 8 | 5 | 3 | 2,5 | 2 | 1,2 | 1,0 |
| I en amp. | $\frac{1,2}{1,5}$ | 1,0 | 0,8 | 0,6 | $\frac{0,4}{0,5}$ | 0,3 | 0,2 | 0,15 | 0,10 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,01 | 0,01 |
| Ne coulom. | 1,43 | 1,40 | 1,26 | 1,20 | 1,20 | 1,21 | 1,20 | 1,18 | 1,17 | 1,23 | 1,8 | 1,9 | 1,9 | 2,4 |
| Ne gravim. | 1,42 | 1,50 | 1,20 | 1,26 | 1,25 | 1,25 | 1,17 | 1,23 | 1,17 | 1,31 | 1,6 | 2,2 | 3 | 3 |

Les résultats montrent que pour les valeurs de Ne égales à $1,25 \pm 0,05$, l'accord entre les mesures coulométriques et gravimétriques est satisfaisant. Le dosage gravimétrique devient imprécis aux fortes densités de courant, Ne augmente, la tension anodique diminue ou devient instable et on décèle souvent un léger dégagement gazeux à l'anode, de l'hydrogène en particulier. Aux faibles tensions, notamment en dessous de $V = 3$ volts, c'est-à-dire à une tension anodique inférieure à 2 volts, Ne augmente nettement. Par conséquent Ne est indépendant de la tension et du courant dès que la première atteint une valeur suffisante. Ce résultat est particulièrement net lorsque l'on fait varier la température car celle-ci ne fait pas varier Ne à condition qu'il y ait polissage ; or, la tension devient très élevée aux basses températures. Par exemple dans la solution de perchlorate déjà citée, la tension anodique maximum V_m et le courant correspondant I_m varient comme indiqué sur le tableau n° 8 et Ne garde la valeur constante $1,25 \pm 0,05$ au moins entre 75° et -10°C où la dissolution entraîne un bon polissage.

TABLEAU n° 8

| | | | | | | | | |
|----------------|-----|-----|-----|-----|----|----|----|-----|
| t en °C | -60 | -50 | -30 | -20 | 0 | 20 | 45 | 75 |
| V_m en volts | 150 | 130 | 120 | 90 | 55 | 30 | 30 | 23 |
| I_m en mA | 2 | 8 | 12 | 25 | 40 | 75 | 75 | 300 |
| U_m en volts | 140 | 100 | 80 | 60 | 35 | 23 | 21 | 13 |

La concentration en ions perchloriques est aussi sans influence sur Ne à condition toutefois que la solution en contienne un minimum (1% en poids) nécessaire à l'obtention d'une tension anodique stable à peine de quelques volts. Le tableau n° 9 donne des résultats qui concernent des solutions perchlorate de magnésium-alcool éthylique. Le poids de perchlorate est exprimé par rapport au mélange. La tension anodique maximum que l'on peut obtenir dépend de la concentration en perchlorate. Elle atteint 60 volts pour 36% de perchlorate

et ne dépasse pas 10 volts pour 2%. Cependant comme l'indique le tableau ci-dessous la valeur de Ne reste pratiquement constante

TABLEAU N° 9

| | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| perchlorate en % | 36 | 20 | 11 | 7,5 | 6 | 5 | 3,5 | 2 |
| Ne | 1,25 | 1,22 | 1,22 | 1,25 | 1,22 | 1,22 | 1,25 | 1,20 |

On peut donc admettre qu'il y a dans tous ces bains suffisamment d'ions perchloriques pour garnir en ions adsorbés les points du métal où a lieu la dissolution et que leur accumulation dans la double couche tout en faisant augmenter la tension anodique n'influence pas le mécanisme du passage des ions métal dans la solution. Par contre la teneur en eau influence beaucoup la valeur de Ne. Par exemple avec les solutions de perchlorate de magnésium, si l'on réduit cette teneur, on atteint sans difficultés Ne # 1,2. Pour obtenir des valeurs encore plus faibles, nous avons utilisé du perchlorate de magnésium appelé commercialement "anhydre" et nous l'avons encore desséché au préalable en le chauffant dans une atmosphère sèche. Les mesures sont délicates car au cours de l'électrolyse la solution absorbe l'eau atmosphérique, mais on obtient cependant Ne = 1,10 soit 5% de Al³⁺, avec une solution contenant 20 g/l de perchlorate de magnésium par litre d'alcool éthylique absolu (tableau n° 10). On remarquera que le polissage est meilleur pour une tension de 15 ou 20 volts.

TABLEAU n° 10

| | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|
| V en volts | 30 | 20 | 15 | 10 | 5 |
| I en mA | 400 | 270 | 200 | 80 | 50 |
| Ne | 1,12 | 1,09 | 1,09 | 1,12 | 1,15 |

Lorsque les solutions sont riches en eau, la variation de Ne est plus accentuée. On peut distinguer trois zones. Dans la première, la teneur en eau est faible, les valeurs de Ne ne dépassent pas 1,4 et sont indépendantes de la tension et du courant (tableau n° 7). C'est dans cette zone que se trouvent les bains de composition optimum pour le polissage électrolytique de l'aluminium et de nombreux autres métaux. La 2^e zone plus riche en eau est caractérisée par des valeurs de Ne variant entre 1,4 et 2,5, d'autant plus faibles que la tension anodique est plus élevée ; cette dernière ne dépasse cependant guère dix volts. Dans la 3^e zone, encore plus riche, Ne prend une valeur stable 2,5 ; la tension anodique est inférieure à 1 volt et l'on constate à l'anode un dégagement d'hydrogène.

A titre d'exemple nous citons sur le tableau ci-dessous des mesures effectuées en ajoutant de l'eau dans un mélange anhydride acétique (pureté 98%) - acide perchlorique (d = 1,61).



Fig. 1. - Alliage Al - Ni (15,5 % en poids de nickel) poli électrolytiquement + G = 140 - Mélange de 2 phases.

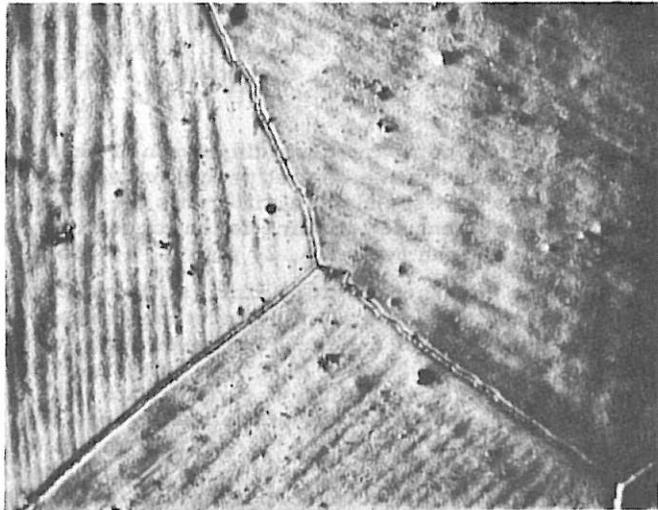


Fig. 2. - Alliage Al - Ni (79,6 % en poids de nickel) poli électrolytiquement + G = 750 - Une seule phase : composé défini du type Al - Ni.

TABLEAU n° 11

| Volume d'eau ajoutée en cc | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 80 | 130 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ne | 1,25/1,30 | 1,30/1,35 | 1,35/1,40 | 1,6/2,2 | 2,2/2,4 | 2,5/2,6 | 2,5/2,6 | 2,5/2,6 |
| N° du bain | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |

Les mélanges n° 1, 2 et 3 correspondant à l'addition de 0, 10 et 20 cc d'eau se placent dans la 1ère zone; signalons que Ne croit légèrement avec la dilution. Le mélange n° 4 est un exemple type de la 2ème zone; les variations de Ne en fonction de la tension V et du courant I sont indiquées sur le tableau n° 12. On voit que les résultats ne sont pas rigoureusement reproductibles.

TABLEAU n° 12

| | | | | | | | | |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| V en volts | 0,4 | 0,7 | 2 | 2 | 5 | 5 | 7 | 7 |
| I en ampères | 0,2 | 0,2 | 0,5 | 0,5 | 1,2 | 1,2 | 2,0 | 2,0 |
| Ne | 2,2 | 2,3 | 2,1 | 2,2 | 1,9 | 1,7 | 1,7 | 1,6 |

La valeur de Ne ne dépend pas du pH de la solution. Elle ne varie pas, par exemple si l'on ajoute de la soude (36°B) ou bien de l'acide perchlorique ($d = 1,6$) à une solution de 200 g. de $\text{ClO}_4 \text{Na}$ par litre d'alcool éthylique à 95°. Il est évident que l'on prend soin d'agiter violemment le bain jusqu'au voisinage immédiat de l'anode.

Par ailleurs, si l'on compare deux diagrammes ternaires (acide perchlorique - anhydride acétique - eau et perchlorate de magnésium - alcool éthylique - eau) correspondant à différents pH on constate que les valeurs de Ne se placent de la même façon et que l'on retrouve les zones dues à la teneur en eau (voir fig. 2, p. 691, 17 bis).

De même qu'avec les métaux déjà étudiés, la valeur de Ne est indépendante de la structure de l'aluminium et se conserve lorsqu'il entre dans la composition d'un alliage. Par exemple, les 2 alliages Al-Ni respectivement à 15,5% et à 79,7% en poids de nickel donnent lieu, après polissage dans une solution perchlorate de magnésium anhydre-alcool éthylique absolu a des rendements très voisins de 1 (0,98 et 0,97) en appliquant la formule (3) relative aux alliages binaires avec $N_1 = 1,2$ pour Al et $N_2 = 2$ pour Ni. Comme l'indiquent les figures 1 et 2 l'alliage à 79,7% correspondrait à une phase unique, ce qui ne serait pas le cas de l'alliage à 15,5%.

Sur le tableau 14 nous avons indiqué les potentiels électrochimiques de ces 2 alliages et de leurs 2 constituants, relevés par rapport à une électrode au calomel dans la solution même après 5 minutes de

TABLEAU n° 13

| | | | | | | | |
|------------------------------------|------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Volume ajouté à 200 cc de solution | 0 | 1ccClO ₄ H | 6ccClO ₄ H | 11ccClO ₄ H | 16ccClO ₄ H | 21ccClO ₄ H | 51ccClO ₄ H |
| Ne | 1,25 | 1,25 | 1,30 | 1,30 | 1,17 | 1,25 | 1,25 |
| Volume ajouté à 200 cc de solution | | 1ccNaOH | 5ccNaOH | 10ccNaOH | | | |
| Ne | | 1,25 | 1,25 | 1,25 | | | |

polissage et disparition complète de la couche d'ions ClO₄⁻ adsorbée à l'anode. On voit que celui de l'alliage riche en nickel se rapproche du potentiel de ce métal et que par contre la valence initiale moyenne Ne = 1,2 de l'aluminium ne varie pas.

TABLEAU n° 14

| | | | | |
|--------------------------------|------|-------------|-------------|----|
| Tension électrochimique en mV. | -600 | -430 | -80 | -5 |
| Nature de l'électrode | Al | Al Ni 15,5% | Al Ni 79,7% | Ni |

V - DISSOLUTION ANODIQUE ANORMALE D'AUTRES MÉTAUX

Nous montrerons ici que d'autres métaux également passent en solution avec une valence initiale moyenne instable, en général inférieure à la plus faible des valences usuelles.

Béryllium - Ce métal se polit assez bien dans les solutions perchlorate de magnésium-alcool éthylique. On trouve Ne = 1 et des ions Cl⁻ dans le compartiment anodique. Comme pour l'aluminium, Ne est indépendant de la teneur en perchlorate tout au moins pour les concentrations de (ClO₄)₂ Mg, 2H₂O dépassant 10 g. par litre de solution; il dépend par contre de la teneur en eau. Pour les fortes dilutions, Ne devient instable en fonction de la tension et de la densité du courant et il est supérieur à un; le polissage ne s'effectue plus.

Si nous supposons que le métal se dissout à l'état de Be⁺ et passe complètement à l'état de Be²⁺ on doit trouver $\frac{1}{8}$ Cl⁻ par atome g. de métal dissout suivant la réaction: $8 \text{Be}^+ + \text{ClO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + 8 \text{Be}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$. De nombreux dosages gravimétriques donnent en moyenne 0,116 Cl⁻ au lieu de 0,125. Cette légère différence peut s'expliquer par un lent processus de dismutation $2 \text{Be}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+} + \text{Be}^0$ récemment signalé dans les solutions aqueuses de ClNa (26).

L'existence de l'ion Be^+ signalée dans le cas du polissage électrolytique a été confirmée dans d'autres cas mais avec des valeurs fractionnaires de Ne. Ainsi, le beryllium dissous dans un mélange de pyridine et de nitro-benzène rendu conducteur par le chlorure de lithium donne $\text{Ne} = 1,6$ (31). On a montré tout récemment (26) que dans une solution aqueuse de ClNa , le beryllium se dissout partiellement à l'état Be^+ , la valeur de Ne étant voisine de 1,2. On constate en effet un dégagement d'hydrogène à l'anode et la mesure de la quantité de gaz dégagée prouve que l'oxydation du beryllium entraîne une réduction de l'eau suivant la réaction: $2 \text{Be}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2(\text{Be OH})^+$.

Magnésium - En 1908, Turrentine (36) a montré que le magnésium se dissolvait avec une valence initiale moyenne inférieure à 2 en dégageant de l'hydrogène suivant la réaction : $2 \text{Mg}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2(\text{Mg OH})^+$.

Des preuves de la dissolution du magnésium à l'état d'ion Mg^+ ont été apportées dans le cas des solutions d'iodure de sodium dans la pyridine et la benzophénone (32) ; on trouve $\text{Ne} = 1,63$. Des valeurs plus basses de Ne ont pu être obtenues dans un certain nombre de cas et en particulier avec les solutions aqueuses de sulfate de magnésium qui ont permis d'atteindre $\text{Ne} = 1,33$ pour une concentration en sel de 115 g. par litre d'eau. On constate alors à l'anode un dégagement d'hydrogène dont la mesure précise vérifie la réduction de l'eau par l'ion Mg^+ suivant la réaction proposée par Turrentine. Si l'on ajoute un oxydant dans le compartiment anodique, l'importance du dégagement d'hydrogène diminue et le corps oxydant est réduit. Il semble que la durée de vie du magnésium monovalent soit appréciable car en plaçant une paroi semi-perméable entre l'anode et l'oxydant, on constate que ce dernier est encore réduit. Enfin, c'est dans le cas du magnésium qu'il a été montré (30) que la faible valence initiale moyenne ne peut être expliquée par une sorte d'activation anodique entraînant une dissolution chimique du métal sans courant puisque l'électrolyse avec courant intermittent de $\frac{1}{60}$ seconde de période ne change pas la valeur de Ne.

Nous avons trouvé que le magnésium se polit bien dans une solution de perchlorate de magnésium et d'alcool éthylique, avec une valence initiale moyenne particulièrement faible $\text{Ne} = 1,2$. On trouve des ions Cl dans le compartiment anodique et le dosage gravimétrique montre que la dissolution d'un atome gramme de magnésium correspond à 0,1 atome gramme de Cl^- .

Si nous supposons que le magnésium passe en solution simultanément avec les valences 1 et 2, on trouve avec $\text{Ne} = 1,2$ qu'un atome-gramme de métal dissous correspond à 0,8 ion Mg^+ . Ceux-ci réduisent les ions ClO_4^- suivant la réaction : $8 \text{Mg}^+ + \text{ClO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + 8 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ autrement dit 0,8 Mg^+ donnent $\frac{0,8}{8} = 0,1$ atome-gramme de chlore en accord avec le résultat précité. Comme pour les autres métaux qui se polissent dans les solutions à base de ClO_4^- , la valeur de Ne est indépendante dans de larges limites de l'intensité I du courant d'électrolyse et de la tension V aux bornes ; l'accord entre les mesures coulométriques et gravimétriques est excellent dans tout ce domaine.

Le tableau ci-dessous se rapporte à des mesures effectuées dans une solution $(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}, 2\text{H}_2\text{O}$ - alcool éthylique

TABLEAU n° 15

| V volts | I ampères | Ne coulométrique | Ne gravimétrique |
|---------|-----------|------------------|------------------|
| 30 | 0,2/0,6 | 1,15 | 1,15 |
| 20 | 0,1/0,7 | 1,25 | 1,25 |
| 10 | 0,3 | 1,20 | 1,20 |
| 5 | 0,2 | 1,20 | 1,20 |

Zinc - Nous n'avons pas trouvé d'indications sur la dissolution anodique du zinc avec une valence initiale moyenne inférieure à 2. Ce métal se polit bien dans les solutions neutres de divers perchlorates et en particulier dans le mélange perchlorate de magnésium - alcool éthylique. Sa caractéristique courant-tension I-V présente alors un palier très net et un maximum de V/I très prononcé. On constate que Ne est toujours inférieur à 2 et que des ions Cl^- apparaissent dans le compartiment anodique. Les méthodes coulométriques et gravimétriques montrent cependant qu'au delà du maximum de V/I , on a $\text{Ne} = 1,4$ tandis qu'au dessous il a une valeur un peu plus élevée $\text{Ne} = 1,5$. Comme pour les autres métaux présentant une dissolution anodique anormale, on constate que Ne est indépendant de la superficie de l'anode. A titre d'exemple, nous avons groupé sur le tableau 16 des valeurs de Ne obtenues avec des échantillons de zinc de différentes superficies polis en se plaçant à l'extrémité de droite du palier.

TABLEAU n° 16

| S cm^2 | V max volts | I/S A/cm^2 | Ne |
|-----------------|-------------|------------------------------|------|
| 2 | 24 | 0,35 | 1,51 |
| 4 | 20 | 0,25 | 1,54 |
| 6 | 20 | 0,25 | 1,50 |
| 10 | 18 | 0,20 | 1,48 |

Lanthane - Nous avons poli le lanthane dans des solutions de perchlorate de magnésium et d'alcool éthylique, mais le métal est légèrement attaqué par le bain, il s'oxyde assez rapidement à l'air et la précision des mesures est faible. On trouve $\text{Ne} = 1,7 \pm 0,2$, ce qui laisse supposer l'existence d'ions La^+ et La^{3+} et Cl^- qui apparaît dans la solution correspond bien aux résultats coulométriques.

Uranium - L'uranium peut être poli aussi bien dans les bains acéto-perchloriques que perchlorate-alcool. Dans tous les cas de polissage, nous avons trouvé $Ne = 1,4$. Nous n'avons pu doser les ions Cl^- car le précipité formé après addition de nitrate d'argent ne comprend pas que du chlorure d'argent.

La valeur de Ne permet de supposer l'existence de l'ion U^+ instable, mais il est difficile de connaître ses transformations car il existe plusieurs valences stables de l'uranium.

Cérium - Comme le lanthane, le cérium ne se polit que dans les solutions perchlorate de magnésium-alcool et l'on trouve $Ne = 1,6 \pm 0,2$. Il y a apparition d'ions Cl^- . Il existe probablement un ion Ce^+ instable, mais on se heurte aux mêmes difficultés que celles rencontrées dans l'étude de l'uranium.

Titane - Ce métal ne se polit que dans les solutions acéto-perchloriques et l'on trouve $Ne = 1,5$ ce qui indiquerait la présence d'ions Ti^+ . Comme l'uranium et le cérium, le titane possède plusieurs valences stables. Cependant, le dosage des ions Cl^- est cette fois possible et nous avons trouvé que pour un atome-gramme de titane dissout il se forme environ 0,3 ion Cl^- . Si l'on suppose que ce métal se dissout simultanément à l'état Ti^{2+} stable et Ti^+ instable, la réduction des ions ClO_4^- provient uniquement de l'oxydation $Ti^+ \rightarrow Ti^{2+} + e$. Pour un atome-gramme de titane dissout, on devrait avoir 0,5/8 Cl^- , or, on trouve 0,3 Cl^- . Mais on sait que le titane à l'état divalent est instable en solution et si l'on admet que tous les ions Ti^{2+} passent à l'état Ti^{4+} stable et que les électrons libérés servent uniquement à la réduction des ions perchloriques, il doit se former un supplément de 1/4 d'ions Cl^- par atome-gramme de titane dissout, soit au total 0,31. Ainsi les ions Ti^+ et Ti^{2+} passent entièrement à l'état Ti^{4+} .

VI - DISCUSSION DES RÉSULTATS

Si nous nous limitons ici aux résultats obtenus au cours du polissage électrolytique, la loi de Faraday permet de distinguer deux genres de dissolution anodique. Le premier a surtout été constaté avec les solutions aqueuses d'acide phosphorique, et l'ion métal passe en solution avec une valence stable, même en présence d'un dégagement d'oxygène. Nous avons pu déceler ainsi les ions, Ag^+ , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zr^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{4+} , Fe^{2+} , Ga^{3+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Zn^{2+} , U^{6+} , V^{4+} , Al^{3+} .

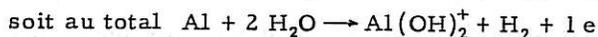
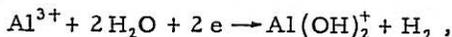
Nous avons observé un autre genre de dissolution avec quelques sels fondus et avec toutes les solutions de polissage électrolytique contenant des ions perchloriques. On constate qu'à partir d'une certaine concentration en ClO_4^- , la double couche anodique n'est plus perturbée et on en déduit qu'un fort champ électrique dû à l'adsorption de ces anions pourrait s'établir aux points où le métal passe en solution. La loi de Faraday montre que certains métaux se dissolvent avec la même valence que précédemment; nous avons retrouvé les ions Ag^+ , Hg^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , ainsi que d'autres également stables: Pb^{2+} , Bi^{3+} , S_n^{2+} , L_i^{1+} . D'autres se dissolvent avec une valence usuelle plus faible cependant que celle trouvée avec les solutions précédemment mentionnées. Nous avons ainsi trouvé au cours du polissage dans les sels

fondu, les ions Au^+ et Ge^{2+} et W^{4+} tandis que dans les solutions perchloriques on décèle les ions Cu^+ , In^+ et Ga^+ , sans qu'il y ait de Cl^- . Il n'en est pas de même pour certains métaux oxydables, et l'apparition de chlore indiquerait que la valence initiale moyenne n'est pas stable. Ainsi le vanadium et le beryllium passent en solutions sous forme d'ions V^{2+} et Be^+ et se transforment entièrement en V^{4+} et Be^{2+} . Les autres métaux oxydables se dissolvent avec au moins deux valences dont une au moins est instable. Il s'agit des ions Al^+ , Zn^+ , Mg^+ , La^+ , Ce^+ , Ti^+ , U^+ et le dosage gravimétrique indique que certains d'entre eux s'oxydent pour donner un seul ion stable, tel que : Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , La^{3+} .

Il est important de remarquer que les valeurs de N_e trouvées par la méthode coulométrique et confirmées par le dosage gravimétrique des ions chlore ne constituent que de fortes présomptions de l'existence d'ions de valence instable. Aussi est-il nécessaire d'examiner avec soin tout autre hypothèse susceptible d'expliquer les faits (35).

Attaque chimique - Sans aucun courant provenant d'une source extérieure, les solutions utilisées n'attaquent pas le métal et celui-ci peut séjourner des heures dans le bain sans que l'on constate la moindre variation de poids. La constitution de la double couche n'est pas la même sans courant et au cours du polissage anodique. Aussi peut-on se demander si elle ne protège pas le métal dans le premier cas et si par contre elle ne favorise pas une attaque chimique des métaux oxydables au cours de leur polissage anodique. Il ne semble pas car nous avons vu que la valeur de N_e reste indépendante, dans une très large limite, de l'intensité I du courant d'électrolyse. Elle ne dépend ni des coupures périodiques de ce courant, ni de la durée de la dissolution et nous n'avons jamais constaté $N_e < 1$. Enfin, l'hypothèse d'une attaque chimique ne peut expliquer l'accord entre les mesures coulométriques et celles obtenues par le dosage des ions Cl^- qui apparaissent dans la solution après la dissolution des métaux oxydables.

Formation de complexes - On pourrait supposer que les métaux se dissolvent toujours avec une valence stable, mais que les ions provenant des métaux oxydables s'engagent dans des complexes dont la charge est inférieure à la valence usuelle de l'ion métallique. Par exemple, on a envisagé pour l'aluminium (5) (25 bis) la formation d'un complexe hydroxydé $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et les réactions intervenant à l'anode seraient :



La dissolution d'un atome d'aluminium ne nécessiterait donc qu'une charge électrique, ce qui donnerait une valence initiale moyenne $N_e = 1$. Les nombres fractionnaires $N_e > 1$ signifieraient qu'une partie des ions Al^{3+} n'a pas été engagée dans le complexe $\text{Al}(\text{OH})_2^+$.

Remarquons tout de suite que la formation d'un tel complexe nécessite une couche anodique riche en eau ou tout au moins un solvant contenant le groupement (OH). Or, nous avons trouvé que N_e diminue lorsque la teneur en eau devient plus faible. D'autre part, N_e prend

des valeurs voisines si dans les solutions de perchlorate de magnésium desséché on remplace l'alcool éthylique par l'acétate d'éthyle évitant ainsi la présence du groupement (OH). Enfin, si ce groupement provenait de l'eau, on devrait constater un dégagement d'hydrogène à l'anode ce qui est également contraire à l'expérience.

Les complexes hydroxydés du type $Al(OH)_2^+$ sont étudiés, depuis longtemps et on sait que leur équilibre dépend essentiellement de la concentration des ions H^+ dans la solution (15). La valeur de Ne devrait donc dépendre du pH du bain de polissage, or nous avons vu qu'il n'en est rien (Tableau n° 13).

D'une façon plus générale l'hypothèse de la formation des complexes ne semble pouvoir expliquer le parfait accord entre la valeur de Ne trouvé par la coulométrie et par le dosage des ions Cl^- .

Réactions simultanées à l'électrode - Dès le début de cette étude, nous avons supposé que la dissolution du métal s'effectue par un mécanisme dit "passage direct" sans intervention d'un processus chimique dans le phénomène initial; l'extraction des ions-métal s'effectuerait uniquement sous l'influence du champ électrique créé par l'adsorption des anions. Avec cette hypothèse il est légitime d'admettre que le courant d'électrolyse I traversant la cellule se confond avec le courant de dissolution I_α .

Mais on peut supposer aussi un mécanisme qui, par opposition au premier, est appelé "passage indirect" du métal en solution. On admet cette fois que l'acte initial de l'électrolyse comporte la décharge sur l'électrode de l'anion, puis l'attaque du métal par le radical formé, ce qui conduit à un sel. Comme ce dernier se dissocie, on retrouve l'anion dans la solution et finalement le bilan de la réaction est le même que dans le premier cas.

Il aura varié si, en adoptant le mécanisme du passage indirect, nous supposons qu'avec les métaux oxydables l'anion est partiellement réduit après s'être déchargé (par exemple Cl^- provenant de ClO_4^-). Une réduction de ce genre doit se traduire par un courant cathodique I_β qui diminuerait le courant total $I = I_\alpha - I_\beta$. La quantité d'électricité mesurée serait donc plus faible que celle réellement utilisée pour la dissolution du métal qui est proportionnelle à I_α . La loi de Faraday donnerait donc $\frac{I}{I_\alpha} = \frac{Ne}{Ns}$ et l'anomalie $Ne < Ns$ ne serait qu'apparente. La formation d'ions Cl^- au cours de la dissolution pourrait donc s'expliquer parfaitement par la réduction des ions ClO_4^- déchargés à l'anode.

La théorie de la surtension (1) permet de distinguer entre les deux mécanismes de dissolution indiqués ci-dessus car le passage direct entraîne une relation linéaire entre $\log(I_\alpha - I)$ et la tension anodique U (rapportée à une électrode de référence qui ne débite pas), tandis qu'avec le mécanisme de passage indirect, on doit trouver une relation linéaire entre $\log\left(\frac{I_\alpha - I}{I}\right)$ et cette tension.

L'égalité $\frac{I}{I_\alpha} = \frac{Ne}{Ns}$, donne $I_\alpha - I = I\left(\frac{Ns}{Ne} - 1\right)$ et $\frac{I_\alpha - I}{I} = \frac{Ns}{Ne} - 1$. Or,

nous avons montré que la valeur de N_e reste constante en fonction du courant I qui est susceptible de varier de quelques milliampères à quelques ampères, la tension anodique U débarrassée de la chute de potentiel d'origine ohmique (d'après la méthode indiquée en (6)) passant d'un volt à plusieurs dizaines de volts. Le mécanisme de passage indirect est donc peu probable car la tension (qui est proportionnelle à $\log \left(\frac{N_s}{N_e} - 1 \right)$) devrait rester rigoureusement constante dans tout cet intervalle.

On peut encore opposer à l'hypothèse des réactions simultanées à l'électrode un certain nombre de faits; présence d'ions réducteurs à une certaine distance de l'anode, variation de N_e avec la teneur en eau, dissolution avec 2 valences différentes de certains métaux peu oxydables, etc. Cette hypothèse est également en contradiction avec le fait que l'aluminium conserve sa valence initiale moyenne lorsqu'il entre dans un alliage à forte teneur en nickel. Nous avons montré que la tension électrochimique est alors très voisine de celle du Nickel et s'écarte beaucoup de celle de l'aluminium (voir tableau 14). Or, il est bien connu (13) que le rapport $\frac{I_\beta}{I_\alpha}$ et par conséquent $\frac{N_s}{N_e}$ doit diminuer considérablement puisque l'on admet (13) que I_β est déjà 100 fois moindre que I_α lorsque la tension de l'électrode dépasse la tension d'équilibre ($I_\alpha = I_\beta$) de $\frac{0,12}{N_s}$ volts.

Si l'on admet l'existence des ions de valence instable, il est nécessaire d'expliquer pourquoi ce phénomène caractérise essentiellement les métaux oxydables ayant une valence stable supérieure à un. Certains auteurs (32) supposent qu'ils possèdent des ions de différentes valences qui peuvent s'éloigner un peu de la surface du métal pour rencontrer des accepteurs d'électrons. Il est difficile d'admettre que la sortie des ions puisse s'effectuer sans un champ électrique susceptible de fournir l'énergie nécessaire à l'extraction de l'ion métal du réseau cristallin. La nécessité d'un champ accélérateur est renforcée par le fait que la proportion d'ion instable passant en solutionne dépend pas de la variation de la résistivité du métal ou de l'alliage, c'est-à-dire du degré de dissociation de leurs électrons.

L'étroite relation entre la valence N_e et le champ électrique H à l'interface (avec $\frac{\partial H}{\partial N_e} \geq 0$) permet d'envisager le calcul de H en fonction de différents paramètres de la double couche. Supposons (3 bis) en première approximation que les anions anhydres ClO_4^- dont les centres se trouvent à une distance a de la surface du métal constituent une charge uniforme σ . Si K_1 , est la constante diélectrique de ce milieu M_1 , on trouve que le champ H normal à la surface est $H_1 = \frac{4\pi}{K_1} (\sigma + d\delta)$

Où δ est la densité en volume et d l'épaisseur de la couche M_2 contiguë à M_1 . Le milieu M_2 contient entre autres éléments des ions ClO_4^- également susceptibles de s'adsorber et possède une constante diélectrique K_2 .

La tension anodique U due à ces deux milieux M_1 et M_2 est :

$$U = \frac{2 \pi \delta d^2}{K_2} + \frac{4 \pi a}{K_1} (\sigma + d\delta)$$

Or nous avons trouvé que la valence Ne garde une valeur constante dans un large domaine de tension et de courant dès que l'adsorption des anions devient stable.

Comme on doit avoir $\frac{\partial H_1}{\partial Ne} \geq 0$, il est légitime d'admettre que $\frac{\sigma + d\delta}{K_1}$ garde également une valeur constante. La distance a ne pouvant pas varier (1,4 Å pour ClO_4^- (11)) puisque dès l'établissement d'une adsorption stable elle doit être voisine du rayon de l'anion anhydre, seul le premier terme de U est susceptible de croître considérablement et pour les fortes valeurs de la tension anodique on aurait $U \simeq \frac{2 \pi d^2 \delta}{K_2}$

Cette expression traduit assez bien les faits expérimentaux car la tension anodique augmente indépendamment de Ne à la fois avec la concentration des ions dans la couche anodique (c'est-à-dire avec l'épaisseur d) et l'appauvrissement de cette couche en eau, c'est-à-dire avec $\frac{1}{K_2}$. On vérifie effectivement que la constante diélectrique d'un milieu qui s'enrichit en ion ClO_4^- varie de 80 (Cte diélectrique de l'eau) à une valeur d'environ quelques unités (37).

En réalité la séparation des ions ClO_4^- à l'interface métal-électrolyte en deux milieux bien distincts est tout-à-fait fictive car il est probable que la dissolution du métal s'effectue essentiellement en certains points d'impacts des anions adsorbés. Le nombre de ces points actifs augmente avec la concentration des ions susceptibles d'être adsorbés ainsi que lorsque la teneur en eau diminue. Ces deux facteurs entraînent l'accroissement de la tension anodique mais ne modifient pas le processus de passage des ions métal en un point déterminé de l'impact. Il en est de même du champ électrique en ce point. Or comme la valence Ne ne dépend que de l'intensité de ce champ local, sa valeur ne doit pas non plus être sensible à l'augmentation de la tension anodique, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. AUDUBERT. Les ions en solution. Presse Universitaires, Paris 1955.
- (2) W. E. BENNET, A. W. DAVIDSON et J. KLEINGERG - J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, p. 732.
- (3) Mlle BLUMEAU, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, Juillet 1954.
- (3 bis) Mlle BOUGON, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, Décembre 1955.
- (4) M. C. DELBOCA - Helv. Chim. Acta, 16, 1933, p. 565.
- (5) Ph. BROUILLET - Thèse Paris 1955 : Métaux et Corrosion, Avril 1955, p. 141
- (6) Ph. BROUILLET, I. EPELBOIN et M. FROMENT - J. de Chimie Physique, n° 1, 1956, p. 85.

- (7) Ph. BROUILLET, I. EPELBOIN et M. FROMENT - C.R. Acad. Sc. 239, 1954, p. 1795.
- (8) Ph. BROUILLET et I. EPELBOIN - C.R. Acad. Sc. 238, 1954, p. 2160.
- (9) E. DARMOIS - J. de Chimie Physique 49, C. 151 (1952).
- (10) E. DARMOIS et I. EPELBOIN - Bull. Soc. Franç. Electr. 7e série, t.IV, 1954, p. 344.
- (11) Mme G. DARMOIS-SUTRA - J. de Chim. Phys. Nov. - Déc. 1946.
- (12) A. W. DAVIDSON et F. JIRIK - J. Am. Chem. Soc. 72, 1950, p. 1700.
- (13) P. DELAHAY - New Instrumental Methods in Electrochemistry, New York, 1954.
- (14) A.D.M. ELROY, J. KLEINBERG, et A. W. DAVIDSON - J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, p. 736.
- (15) Encyclopédy of Chemical Technology, U.S.A. (1), 1957, p. 624.
- (16) I. EPELBOIN - J. de Chimie Physique 49, 1952 C. 127 et C. 214.
- (17) I. EPELBOIN - Congrès de l'Aluminium, Paris 1954, 2, p. 49.
- (17 bis) I. EPELBOIN, Z. Für Elektrochemie, 59, 1955, p. 689.
- (18) I. EPELBOIN et M. FROMENT - C.R. Acad. Sc. 238, 1954, p. 2416.
- (19) I. EPELBOIN et M. FROMENT - Archives des sciences, 9, 1956 fasc. colloque Ampère, p. 27.
- (20) L.M. FOSTER, A.S. RUSSEL et C.M. COHRAN - J. Am. Chem. Soc. 72, 1950, p. 2580.
- (21) M. FROMENT - Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, Juillet 1954.
- (22) M. FROMENT - C.R. Acad. Sc., 242, 1956, p. 251.
- (23) P. GROSS, C.S. CAMPBELL, P.J.I. DENTEL et D.I. LEVI - Discussions of the Faraday Soc. n° 4, 1948, p. 206.
- (24) IRMANN - Helv. Chim. Acta, 33, 1950, p. 1449.
- (25) W. R. KING et G. S. GARNER - J. Phys. Chem. 58, 1954, p. 29.
- (25 bis) E. LANGE - Z. Für Elektrochemie, 59, 1955, p. 638.
- (26) B.O. LAUGHLIN, J. KLEINBERG et A.W. DAVIDSON - J. Am. Chem. Soc. 78, 1956, p. 559.
- (27) V.I. MELIK-GAIKASIAN, J. de Chim. Phys. U.R.S.S. 24, 1952, n° 4, p. 560.
- (28) M. HOCH et M.L. JOHNSTON - J. Am. Chem. Soc. 76, 1954, p. 2560.
- (29) Mme PETIT - Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris 1956.
- (30) R.L. PETTY, A.W. DAVIDSON et J. KLEINBERG - J. Am. Chem. Soc. 76, 1954, p. 363.
- (31) M.D. RAUSH, W.E. Mc EWEN et J. KLEINBERG - J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, p. 2093.
- (32) M.D. RAUSH, W.E. Mc EWEN et J. KLEINBERG - J. Am. Chem. Soc. 76, 1954, p. 3622.
- (33) E. RAIJOLA et A.W. DAVIDSON - J. Am. Chem. Soc. 78, 1956, p. 556.
- (34) SBORGI et MARCHETTI - Il Nuovo Cimento, 22, 1921, p. 151.
- (35) A. STEIN - Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1955.
- (36) J.W. TURRENTINE - J. Phys. Chem. 12, 1908, p. 448.
- (37) L. VIET - Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris 1956.
- (38) F. WOHLER et H. BUFF - Justus Liebig's Ann. 103, 1857, p. 218.

INTERVENTIONS

INTERVENTION DE M. LANGE APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN ET FROMENT

Je tenterais plutôt d'expliquer d'abord une fois les intéressants résultats expérimentaux de MM. Epelboin et Froment, en admettant des charges ioniques normales pour les ions traversant la couche double. Je serais tenté d'expliquer le fait, qu'en certaines circonstances on est amené à trouver moins d'électrons circulant dans le circuit extérieur, que ceux auxquels on devrait s'attendre, compte tenu des ions ayant quitté le métal, par l'hypothèse supplémentaire que d'autres réactions d'électrode avec des électrons échangeables peuvent souvent avoir lieu simultanément à la surface d'une électrode réelle. Si M. Epelboin par exemple ne trouve pas d'hydrogène gazeux, j'en conclurais qu'il peut y avoir encore d'autres réactions d'électrode faisant intervenir des électrons.

Il est certain qu'on pourrait alors voir une difficulté dans le fait qu'une autre réaction d'électrode de ce genre devrait nécessairement correspondre à un courant partiel cathodique et qu'il pourrait ne pas être compréhensible comment un courant partiel cathodique pourrait circuler dans la couche limitrophe de diffusion lorsqu'on est en présence d'une forte polarisation (charge) anodique. Mais il suffirait d'admettre qu'une réaction d'équilibre intérieure à la couche de diffusion, du genre $Al^{+3} + 2OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_2^+$, ait lieu et que de cette manière les ions OH négatif puissent très bien, par le processus anodique global, passer dans la solution.

INTERVENTION DE M. EPELBOIN APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. LANGE

Les hypothèses des réactions simultanées à l'électrode et de la formation de complexes du type $Al(OH)_2^+$ ne sont pas confirmées par les faits expérimentaux.

INTERVENTION DE M. VERMILEYA
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

M. Epelboin a montré que, dans un certain nombre de cas, il y a une très forte chute de potentiel à l'électrode qui est en train de se polir anodiquement. Il me semble que la plus simple explication de ce fait est qu'il existe à la surface du métal un film solide. Il est connu par exemple que des champs de l'ordre de 10 volts cm sont nécessaires pour faire progresser des ions à travers de tels films. Par conséquent, un film de 100 Å d'épaisseur demanderait 10 volts pour une mobilité ionique grande. S'il est démontré qu'il n'y a pas de film solide, il est nécessaire alors d'expliquer pourquoi la "couche visqueuse" (ou ce qui existe à la surface) n'est pas dispersée par la diffusion et aussi pourquoi la mobilité ionique dans la couche est si faible qu'il faut un champ électrique considérable pour mouvoir les ions rapidement à travers cette couche.

INTERVENTION DE M. PETIT
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

Il semble bien que le phénomène de production de particules ionisées à valence inférieure (Al^+) peut être considéré comme vérifié, puisque je crois que la réduction du milieu environnant s'effectue à une certaine distance de l'électrode.

On retombe alors sur le problème de la caractérisation d'une particule intermédiaire instable, problème de la cinétique chimique.

Ne peut-on travailler à une température plus basse encore ?

INTERVENTION DE M. FROMENT
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. PETIT

Non seulement on connaît des chlorures d'aluminium où celui-ci a une valence inférieure à 3 mais encore on connaît des composés comme AlO et Al_2O stables vers 1500° C dont on a mesuré aux rayons X le paramètre du réseau.

Précisément, dans le cas de la dissolution anormale de l'aluminium, A. Stein (D.E.S. 1955) a opéré entre - 80° et + 75° C. Comme

le laissait prévoir le mécanisme proposé la valeur de N_e et par conséquent la proportion de Al^+ ne dépend pratiquement pas de la température.

INTERVENTION DE M. BOCKRIS
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

La chose la plus surprenante au sujet de ces mesures est naturellement la valeur des potentiels observés à l'électrode. Il semble nécessaire de confirmer ceux-ci par des méthodes indépendantes d'élimination des erreurs de résistance avant d'aller plus loin dans l'analyse théorique. La relation potentiel-densité de courant est très importante car si les potentiels sont confirmés, quelque sorte de film (même s'il n'est pas un réseau cohérent) doit exister à la surface de l'électrode. Les équations pour la relation $V - I$ à travers de tels films ont été récemment déduites par Dewald (1955). Une comparaison entre les potentiels observés et ceux calculés par la relation doit être importante.

Il semble que, jusqu'à ce que les possibilités d'oxydation ou de réduction simultanées aient été soigneusement examinées (peut-être y aurait-il lieu d'employer des traceurs), l'hypothèse d'un nombre d'ions avec une valence anormale doit attendre une confirmation.

INTERVENTION DE M. DARMOIS
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. BOCKRIS

La conception la plus simple, au sujet de la couche visqueuse dans le polissage anodique par les ions Cl O_4^- , est qu'il s'agit d'une solution très concentrée d'un perchlorate. Cette couche persiste pendant plusieurs secondes après coupure du courant. Après $1/1000$ sec. le potentiel anodique est tombé à quelques millivolts ; ce potentiel tend vers zéro en même temps que la couche visqueuse disparaît.

INTERVENTION DE M. EPELBOIN
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. BOCKRIS

Comme le montre le calcul indiqué à la fin de notre exposé une

concentration d'ions susceptibles d'être adsorbés (par exemple $Cl O_4^-$) créent des fortes tensions anodiques. Il me semble que la couche ainsi formée ne constitue pas nécessairement un réseau et nous pensons que les ions $Cl O_4^-$ adsorbés font intégralement partie de la double couche électrochimique.

Je constate que M. Bockris estime comme nous que l'on ne peut appliquer les théories de la surtension dans le cas qui nous occupe. Quant à la valeur fractionnaire de la valence initiale moyenne, elle n'apparaît qu'avec certains métaux oxydables en présence d'une double couche ayant une teneur en eau déterminée, c'est-à-dire d'une certaine valeur du champ électrique à l'interface métal-électrolyte. Du fait que cette valence initiale moyenne se retrouve lorsque le métal est engagé dans un alliage (voir les alliages à base de Al et Ni) il est douteux que des réactions d'oxydation et de réduction se produisent simultanément.

INTERVENTION DE M. POURBAIX
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

Je voudrais appuyer l'opinion de M. Bockris concernant le fait que la connaissance de valeurs suffisamment précises de la tension d'électrode est indispensable à une interprétation satisfaisante des phénomènes d'extrême intérêt observés par MM. Epelboin et Froment. Je pense que la technique expérimentale à utiliser pour la mesure de ces tensions doit être telle que soit éliminée toute intervention dans ces tensions du "voile" qui existe à proximité du métal lorsque se produit le polissage. Je ne suis pas certain que les méthodes d'interruption peuvent permettre d'obtenir des valeurs satisfaisantes à ce point de vue ; il me semble que l'ancienne méthode de Piontelli, avec siphon postérieur traversant l'électrode est plus prometteuse.

INTERVENTION DE M. EPELBOIN
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. POURBAIX

Nous n'avons pas développé ici les méthodes d'étude de la tension anodique anormalement élevée car elles ont fait l'objet de deux récentes communications assez détaillées (Réunions C. I. T. C. E. 1955-1956) ; cependant la méthode de coupure du courant d'électro-

lyse ne semble pas donner des résultats bien différents de ceux obtenus par la méthode de Piontelli mentionnée par M. Pourbaix.

INTERVENTION DE M. SCHULDINER
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

Il m'apparaît que les constantes de réaction pour les réactions étudiées sont assez élevées pour que la détermination des relations courant-tension par les méthodes normales de courant continu soit virtuellement impossible. On doit pouvoir déterminer la cinétique de tels systèmes par des techniques de pulsation de forts courants.

INTERVENTION DE M. EPELBOIN
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. SCHULDINER

J'estime comme M. Schuldiner qu'il est très difficile d'appliquer à la dissolution anodique les méthodes usuelles en courant continu. C'est pour cela que nous avons établi des méthodes basées sur la coupure du courant d'électrolyse et surtout sur l'emploi d'un courant alternatif de fréquence variable (voir les rapports à la 7e, 8e et 9e réunions du C.I.T.C.E. 1955-1957).

INTERVENTION DE M. BROUILLET
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. SCHULDINER

L'étude de la décroissance du potentiel avec le temps après la coupure du courant permet justement de séparer les contributions dans le potentiel de l'électrode, de la couche adsorbée et de la couche visqueuse. La couche adsorbée responsable des très fortes surtensions ne persiste que de 10^{-3} à 10^{-5} seconde après la coupure tandis que la couche visqueuse qui n'entraîne des variations de tension que de l'ordre de 0,1 volt disparaît progressivement durant un temps de l'ordre de la minute.

INTERVENTION DE M. POURBAIX
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

Dans le cas de polissage électrolytique avec dégagement gazeux, ce gaz comporte-t-il de l'oxygène ? En ce qui concerne le fer et le mercure, pour lesquels les valences correspondant au polissage avec dégagement gazeux sont inférieures à celles qui sont, tout au moins en présence d'eau et à basse température, normalement compatibles avec la formation d'oxygène (2 au lieu de 3 pour le fer ; 1 au lieu de 2 pour le mercure), les bains de polissage utilisés par MM. Epelboin et Froment sont-ils des bains aqueux ou des bains de sels fondus ? Le tableau donné par MM. Epelboin et Froment au sujet de l'ensemble des valences de dissolution a-t-il été entièrement publié, avec indication de la composition et de la température des bains de polissage.

INTERVENTION DE M. EPELBOIN
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. POURBAIX

1. Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe III certains modes de polissage électrolytique entraînent un dégagement d'oxygène à l'anode. C'est notamment le cas du fer et du mercure, dans une solution aqueuse d'acide orthophosphorique, dès que la tension aux bornes dépasse 2 volts pour le fer et une dizaine de volts pour le mercure. Le fer se dissout avec la valence 2 et le mercure avec la valence 1 aussi bien en présence qu'en absence d'oxygène. Il est peu probable que l'on puisse appliquer le thermodynamique classique à un tel milieu.

2. Nous indiquons sur le tableau ci-dessous les différentes valences de certains métaux au cours de polissage électrolytique dans des bains que nous précisons. Les détails complémentaires se trouvent dans le texte ou dans ceux cités en référence.

| | Au | Pt | Pd | Ge | Ni | W | Ag | Hg | In | Ga | Pb | Sn | Co |
|----------------|------------|------------|------------|------------|----------------------|------------|-----|-------------|-------------|-------------|-----|-----|-------------|
| $N_e = N_s$ | 1 Δ | 2 Δ | 2 Δ | 2 Δ | 2 Δ + | 4 Δ | 1 o | 1 + | 1 o | 1 o | 2 + | 2 + | 2 + |
| $N_e \geq N_s$ | 3 \circ | | | 4 \circ | 2 \circ \circ | 6 a | 1 b | 1 \bullet | 2 \bullet | 3 \bullet | | | 2 \bullet |

| | Cd | Fe | Zr | Mn | Mo | Bi | V | Li | Cu | C _r | | | |
|---------------------------------|------------------|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--|--|--|
| N _e = N ₅ | 2+ | 2+ | 2+ | 2 o | 3 □ | 3 o | 2 □ | 1 c | 1/2 _o | 2/6 ₊ | | | |
| N _e ≥ N ₅ | 2 ● | 2 ● | | | 6 ● | 3 d | 4 ● | | 2 ● | 6 ● | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | Al | Be | Mg | Zn | La | U | Ce | Ti | | | | | |
| N _e < N ₅ | 1/3 ₊ | 1 o | 1/2 _o | 1/2 _o | 1/3 _o | 1/2 ₊ | 1/3 _o | 1/2 _□ | | | | | |
| N _e ≥ N ₅ | 3 ● | | | 2 ● | | 6 ● | | | | | | | |

- o (Cl O₄)₂ Mg, 2 H₂ O (200 gr) alcool éthylique 950 1000 cc
 □ anhydride acétique et acide perchlorique (24 %)
 + métal étudié dans les 2 bains ci-dessus
 ● acide phosphorique (d = 1,71)
 ○ Cl₃ Fe , 4 H₂ O fondu dans son eau de cristallisation
 a solution aqueuse de potasse à 20 gr / litre
 b solution aqueuse de C N K (5 à 35 gr / litre).
 c 200 gr de (Cl O₄)₂ Mg anhydre et 1000 cc d'acétate d'éthyle.
 d solution aqueuse de I K (saturé) et 20 cc de Cl H par litre d'eau.

INTERVENTION DE M. AUDUBERT
 APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

M. Audubert demande à M. Epelboin s'il n'a pas eu la curiosité d'étudier sur les polarisations anodiques qu'il a observées d'appliquer l'influence des ultrasons ; en effet, dans le cas de polarisations anodiques du cuivre, du cadmium et du nickel en milieu acide (sulfurique ou phosphorique) l'action de la cavitation par ultrason fait complètement disparaître le palier de la diffusion.

INTERVENTION DE M. EPELBOIN
 APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. AUDUBERT

Nous ne sommes pas équipés pour effectuer de telles études, mais si l'action de la cavitation par ultrasons pouvait faire dispa-

raître complètement la forte tension anodique au cours du polissage en présence d'ions $Cl O_4^-$, il serait intéressant de mesurer la variation de la valence initiale moyenne Ne des métaux qui présentent une diminution anodique anormale Be, Al, Mg, etc... Une agitation mécanique ou électromagnétique bien que faisant varier la tension anodique n'influence pas la valeur de Ne; la couche d'ions adsorbés à l'anode est suffisamment compacte pour ne pas modifier le processus de passage des ions métalliques en un point déterminé de l'impact où se produit la dissolution du métal. Il me semble que toute action qui ne modifie pas sensiblement le degré de polissage de la surface métallique devrait rester sans influence sur la valeur de Ne.

INTERVENTION DE M. VERMILEYA
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

Durant le polissage électrolytique des métaux, il y a un film solide de produit de réaction présent à la surface. Presque toute la différence de potentiel appliquée à la cellule se produit dans ce film. Si la composition de ce film change, la valence apparente de la réaction change aussi. Par exemple, on peut avoir MeY ou Me_2Y . Si la valence de Y est deux, la valence apparente de la réaction est 2 dans le premier cas et 1 dans le second. Il est possible que la composition du film et donc la valence apparente change avec la densité de courant. L'explication des valeurs anormales observées par les auteurs peut être que le film solide a une valence différente.

INTERVENTION DE M. EPELBOIN
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. VERMILEYA

L'hypothèse d'un film solide d'une composition chimique définie (par exemple MeY_0 Me_2Y) me paraît peu probable dans le cas des ions $Cl O_4^-$. D'ailleurs cette hypothèse n'explique pas la dissolution anormale étudiée ici, puisqu'il faudrait supposer qu'à la température ambiante il se forme un composé chimique stable qui contient des ions ayant une valence anormale par exemple $Cl O_4 Be$, $Cl O_4 Al$, etc...

INTERVENTION DE M. LANGE
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. EPELBOIN

L'hypothèse d'une couche de diffusion à une électrode métallique pendant le polissage chimique et électrochimique découle de la possibilité d'expliquer l'enlèvement plus rapide de matière aux "pointes métalliques" qu'aux "creux" situés entre celles-ci. Cette représentation des phénomènes devrait, à l'heure actuelle, être essentiellement correcte pour le polissage chimique.

Par contre, lors du polissage électrochimique on a, sous certaines conditions, enregistré des valeurs de tensions relativement élevées pour des courants inchangés. On explique cela, à l'heure actuelle, par des chutes de potentiel électrique à l'intérieur d'une couche solide, p. ex. d'oxydes ou autre chose d'analogue, existant en plus. L'épaisseur stationnaire de la couche augmente alors, dans certaines conditions, linéairement avec la tension de telle manière qu'il s'établit une densité de courant constante, comme conséquence d'un champ électrique prenant une valeur stationnaire constante.

L'épaisseur stationnaire de la couche solide sur le métal peut varier systématiquement pour différentes intensités de courant, bien que les mêmes tensions galvaniques existent aux limites de phase proprement dites : Métal/couche d'oxyde et couche d'oxyde/électrolyte liquide.

INTERVENTION DE M. EPELBOIN
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. LANGE

L'existence d'un film solide constituant un réseau d'oxyde (T.P. HOAR et J.A.S. MOWART Nature 165 (1950) p. 64) ne me paraît pas un phénomène caractéristique du polissage électrolytique. L'hypothèse de la formation à l'anode d'une couche ayant une teneur en eau plus faible (E. Darmais, I. Epelboin et D. Amine C.R. 230 (1950) p. 386) me semble plus générale. En effet pour expliquer le mécanisme du polissage électrolytique il suffit de supposer qu'un phénomène de diffusion (de l'eau par exemple) prend naissance dans la double couche électrochimique riche en ions ClO_4^- dont une partie est adsorbée à la surface du métal. La formation de

cette couche anhydre au cours du polissage est confirmée par l'étude de l'absorption de la vapeur d'eau de l'atmosphère qui entoure la cellule électrolytique. (Voir Mme Petit D.E.S. 1956 (29)).

L'étude en fonction de la fréquence de l'impédance d'une cellule asymétrique fortement polarisée anodiquement permet de distinguer une telle couche anhydre d'un oxyde constituant un réseau. Dans ce dernier cas on constate, déjà aux fréquences acoustiques, une forte dispersion de l'impédance et la contribution d'une couche d'oxyde à l'impédance ramenée en haute fréquence est négligeable. Il n'en est pas de même dans le cas d'une couche anhydre riche en ion ClO_4^- et nous avons vérifié par des mesures effectuées à 300 MHz que la formation de la double couche anodique riche en ClO_4^- entraîne une variation notable de l'impédance de la cellule de polissage.

Les méthodes aussi différentes que les mesures du potentiel de dissolution de métal et les études aux rayons X indiquent que c'est le polissage en présence des ions ClO_4^- qui donne les surfaces métalliques les plus propres. Or ce polissage peut s'effectuer en absence de toute oscillation de courant et le film d'oxyde devrait se retrouver après l'opération.

Les avis sont bien plus partagés au sujet du degré de pureté des surfaces métalliques polies dans l'acide phosphorique. Mais on ne constate plus les anomalies de la dissolution anodique.

INTERVENTION DE M. BRENET APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

Les essais de détermination de structure de la couche envisagée par M. Epelboin, me semblent devoir être faits par diffraction électronique avant tout. Or pour un tel examen, il faut placer l'échantillon par un diffractographe donc faire le vide sur l'échantillon, mais alors cette opération ne perturbe-t-elle pas totalement cette couche ?? De plus, cela suppose que cette couche est suffisamment ordonnée pour permettre un examen par diffraction électronique ou rayons X, et les résultats obtenus ne semblent pas être des arguments très décisifs dans un sens ou dans un autre sur la nature et la structure de cette couche.

INTERVENTION DE M. EPELBOIN APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. BRENET

Je partage l'opinion de M. Brenet au sujet des rayons X qui, à ma connaissance, n'ont pas encore été appliqués au cours même de

l'électrolyse, mais après. Ceci pourrait expliquer les résultats différents donnés dans la littérature au sujet du degré de pureté du cuivre poli électrolytiquement dans l'acide phosphorique.

INTERVENTION DE Mme LAFORGUE
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

Dans le cas du polissage du cuivre en milieu phosphorique, il est possible de recueillir la couche visqueuse et de l'étudier chimiquement et spectroscopiquement (I. R.).

Le cuivre est partiellement masqué à ses réactifs.

La spectroscopie I.R. met en évidence des OH^- liés au cuivre.

La durée de vie de ce complexe (suivie par spectroscopie I.R. est de l'ordre de quelques dizaines de minutes.

Cette méthode doit pouvoir être étendue à l'étude des autres couches.

Dans le cas de $\text{PO}_4 \text{H}_3 - \text{Cu}$, le cuivre se dissout bien sous valence 2 au niveau du polissage.

Dans le domaine des très faibles surtensions on décèle Cu^+ . (rendement faradique 100 %).

INTERVENTION DE M. EPELBOIN
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A Mme LAFORGUE

1. Les méthodes chimiques et spectroscopiques présentent un inconvénient du fait que la couche anodique recueillie pour l'analyse est susceptible d'évoluer. Cependant, la présence des ions OH^- décelés par Mme Laforgue dans la couche anodique qui se forme au cours du polissage du cuivre dans l'acide phosphorique est comprimée par l'étude de l'impédance de la cellule de polissage en fonction de la fréquence. L'impédance présente une nette dispersion aux fréquences acoustiques, contrairement à ce qui se passe avec les solutions perchloriques. Cette méthode que nous utilisons depuis plusieurs années, présente l'avantage de s'appliquer au cours même de l'électrolyse.

2. Nous n'avons pas trouvé, aux faibles surtensions $N_e = 1$ pour la dissolution anodique du cuivre dans l'acide phosphorique ($d = 1,81$). La précision est alors très mauvaise, le cuivre subissant une attaque chimique.

INTERVENTION DE M. BRENET
APRÈS LA COMMUNICATION DE M. EPELBOIN

Dans la discussion actuelle sur les mécanismes envisagés pour interpréter les résultats des expériences de M. Epelboin, je demande s'il est normal de vouloir établir une continuité entre les raisonnements faits en électrochimie pour le cas des solutions diluées et les raisonnements que l'on peut faire pour des solutions aussi particulières que celles utilisées dans les expériences de polissage électrolytique.

INTERVENTION DE M. BROUILLET
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. BRENET

Nous avons mesuré les potentiels d'électrode par différentes méthodes classiques et l'on trouve toujours des tensions très élevées. La méthode des coupures sur la courbe courant tension, permet d'éliminer la chute ohmique que l'on trouve négligeable.

INTERVENTION DE M. VALENSI
APRÈS LA COMMUNICATION DE M. EPELBOIN

Je suis tout à fait d'accord avec M. Lange qui doute de la possibilité pour l'électron de descendre les lignes de forces d'un champ électrostatique certainement très élevé. Aussi, je souscris parfaitement à son opinion qu'un ion complexe entraînant le métal joue sans doute le rôle principal. D'ailleurs, je me demande, au fond, si cette idée est tellement contraire à ce qu'admet M. Epelboin, compte tenu de sa discussion page 88, où il semble ne pas se satisfaire de l'idée par trop simpliste d'un mécanisme en trois stades effectifs (et non pas seulement formels) : passage des ions Al^{3+} en solution ; abandon de deux électrons supplémentaires ; réduction des ions ClO_4^- par ces électrons. Le désaccord provient peut-être du seul fait que M. Epelboin ne considère pas le terme "complexe" avec la signification plus générale que lui attache M. Lange : il envisage exclusivement une éventuelle complexation par réaction du solvant, telle que génératrice de l'ion $Al(OH)_2^+$. quitte à introduire une hypothèse gratuite, qui pourrait cependant orienter de nouvelles expériences, j'irai donc un peu plus loin que M. Lange, en évoquant d'une manière

plus explicite un autre ion complexe, dans le seul but de montrer qu'il est possible d'interpréter différemment l'effet observé par M. Epelboin. Considérons la réaction du bas de la page 69, soit $ClO_4^- + 8e + 8H^+ \rightarrow Cl^- + 4H_2O$ et supposons la plus ou moins équilibrée à l'interface métal-solution; les électrons appartiennent à la périphérie du métal. Supposons encore qu'au cours de l'attaque anodique, les ions Al^{3+} franchissent normalement la couche double, mais rencontrant les ions Cl^- , ils fournissent l'ion complexe $AlCl_2^+$; ceci a pour effet de déplacer de gauche à droite le précédent équilibre, par suite de l'élimination d'un des produits de la réaction. Au bilan, il y aura bien l'apparence de dissolution du métal avec la valence + 1, en relation stoechiométrique avec la libération d'ion Cl^- dosable. Et alors l'on songerait immédiatement à étudier expérimentalement l'influence des ions chlore préexistants, chose que ne semblent pas avoir faite MM. Epelboin et Froment. Il faut bien considérer, en effet, qu'un phénomène aussi remarquable doit avoir une généralité beaucoup plus grande que les conditions des bains de polissage électrolytique et que, quand bien même les solutions de chlorures métalliques n'offriraient aucun intérêt technique, leur étude serait beaucoup plus fructueuse que celle des solutions de phosphate. Au surplus, puisqu'il s'agit de mécanisme de réaction d'électrode, c'est par les méthodes expérimentales de la cinétique électrochimique qu'il convient d'opérer. Le mieux serait d'imposer une tension fixe d'électrode et d'étudier comment varie la densité du courant qui s'établit avec le rapport de concentrations $\frac{ClO_4^-}{Cl^-}$ préexistant.

Je suis d'accord avec M. Bockris pour exclure, tout au moins en solution aqueuse et à des tensions aussi élevées, le rôle régulateur d'une réaction activée; la vitesse est plutôt ici contrôlée par la diffusion. Mais les concentrations des réactifs n'en influent pas moins, même dans ce cas, sur l'allure observée.

INTERVENTION DE M. EPELBOIN
APRÈS LA COMMUNICATION DE MM. EPELBOIN-FROMENT

RÉPONSE A M. VALENSI

M. Valensi suppose que la réaction $ClO_4^- + 8e + 8H^+ \rightarrow Cl^- + 4H_2O$ est plus ou moins équilibrée à l'interface même du métal, ce qui expliquerait l'accord entre la valence initiale moyenne N_e trouvée par coulométrie et par le dosage du chlore. Comme il s'agit d'une réaction électro-chimique elle doit dépendre de la tension électro-chimique du métal. Nous pouvons faire varier cette dernière en agissant sur la densité du courant ou en utilisant des alliages dont la tension électro-

chimique varie beaucoup avec la proportion des constituants (Voir tableau 14 pour Al et Ni). L'expérience prouve que Ne ne varie pas dans les deux cas et il est donc peu probable que la réaction proposée puisse s'effectuer à la surface même du métal.

On sait que la vitesse de réduction de ClO_4^- en Cl^- est très faible (voir par exemple W. King et G. Garner j. phys. chem. 58 (1954) p.29) ; or d'après l'hypothèse de M. Valensi la réaction doit être instantanée puisqu'elle compense entièrement la perte en ion Cl^- provenant de la dissolution de l'ion Al^{3+} qui s'engage dans le complexe $AlCl_2^+$. Si elle n'est pas instantanée, on doit observer un accroissement de Ne aux fortes densités de courant, puisqu'une partie des ions Al^{3+} ne peut plus entrer dans le complexe, ceci est infirmé par l'expérience.

Il paraît donc plus probable que la réaction des ions ClO_4^- s'effectue suivant $ClO_4^- + 4 Al + 8 H^+ \rightarrow Cl^- + 4 Al^{3+} + 4 H_2O$ et des expériences avec une paroi semi-perméable prouvent que cette réduction a lieu à une certaine distance de la surface du métal.

Le polissage électrolytique est un phénomène très général qui se produit avec la plupart des solutions susceptibles de dissoudre anodiquement un métal sans attaque chimique. Nous l'avons depuis longtemps étudié dans le cas des chlorures métalliques ; ces derniers permettent de polir certains métaux (Pt, Au, Ge, Si etc...) beaucoup plus facilement qu'avec les phosphates. Les résultats obtenus n'appuient pas non plus l'hypothèse de M. Valensi car avec les solutions de chlorure de sodium et de chlorure ferrique on retrouve pour l'aluminium $Ne < 3$. Par contre avec différentes solutions de phosphates ou d'acide phosphorique on a $Ne = 3$ et la composition de la couche anodique montre que dans ce dernier cas le champ électrique à l'interface métal-électrolyte ne peut plus atteindre des valeurs aussi élevées qu'en présence des ions ClO_4^- .

Une quantité relativement importante d'ions Cl^- finit par perturber l'adsorption des ions ClO_4^- , mais il me paraît difficile de tirer des conclusions valables à partir de la variation de la densité du courant car l'importance du phénomène de diffusion et la tension anodique élevée rendent illusoire le maintien d'une tension fixe d'électrode.

INTERVENTION DE M. BROUILLET
APRÈS LA COMMUNICATION DE M. EPELBOIN

RÉPONSE A M. VALENSI

La méthode de coupure élimine la chute ohmique dans la mesure de la tension à l'électrode que cette chute ohmique soit comprise dans une couche solide ou liquide à la surface du métal.

