

## Guide pratique de l'électrolyse des chlorates et perchlorates

Guide de laboratoire à caractère informatif et technique.

Publication initiale : Avril 2019

Dernière modification : 14 Mars 2021

Par Feanor.

### **Avertissement :**

Toutes les informations contenue ici sont à caractère scientifique sont diffusées uniquement dans ce but.

Les auteurs ne sauraient en aucuns cas être tenus responsable de toute forme d'utilisation illégale ou nuisible au bien commun sous toutes ses formes.

(Pour les citoyens européens non-professionnels, pour plus d'information légale, veuillez vous référer au règlement N°98/2013 du Parlement Européen.)



# Sommaire

<a href="#">1 – Principe d’une électrolyse</a>	page 2
<a href="#">2 – Table de solubilité</a>	page 2
<a href="#">3 – Electrodes</a>	page 3
<a href="#">4 – Cellule</a>	page 4
<a href="#">5 – Couvercle</a>	page 5
<a href="#">6 – Saumure</a>	page 6
<a href="#">7 – Alimentation électrique</a>	page 7
<a href="#">8 – Température et acidité</a>	page 9
<a href="#">9 – Mise en service</a>	page 10
<a href="#">10 – Calculs et estimations</a>	page 12
<a href="#">11 – Double-déplacement/métathèse</a>	page 14
<a href="#">12 – Propriétés chimique</a>	page 15
<a href="#">13 – Synthèse du perchlorate</a>	page 15
<a href="#">14 – Synthèse du NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub></a>	page 20

## 1 - Principe d’une électrolyse :

Une électrolyse, consiste à faire passer un courant au travers d’une solution (saumure dans ce cas) d’eau et d’un sel pour transformer de l’énergie électrique en transformation chimique, c’est à dire en modifiant les molécules.

La molécule d’eau H<sub>2</sub>O est cassée, l’hydrogène est perdu sous forme de gaz, et l’oxygène ajouté au sel pour former une nouvelle molécule comme dans l’exemple :  $\text{Na}^+ \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2$

## 2 - Solubilité dans l’eau :

Température	En g/100mL					
	NaCl	KCl	NaClO <sub>3</sub>	KClO <sub>3</sub>	NaClO <sub>4</sub>	KClO <sub>4</sub>
0°C	35.65	28	79.6	3.3	167	0.76
10°C	35.72	31.2	87.6	5.2	183	1.06
20°C	35.89	34.2	95.9	7.3	201	1.68
25°C	-	-	-	8.15	209.6	-
30°C	36.09	37.2	105	10.1	222	2.56
40°C	36.37	40.1	115	13.9	245	3.73
50°C	36.69	42.6	-	-	-	-
60°C	37.04	45.8	137	23.8	288	7.3
70°C	37.46	-	-	-	-	-
80°C	37.93	51.3	167	37.5	306	13.4
90°C	38.47	53.9	184	46	-	17.7
100°C	38.99	56.3	204	56.3	329	22.3

190°C				183		
-------	--	--	--	-----	--	--

### **3 - Electrodes :**

#### **L'Anode (+) :**

Pour résister au potentiel électrique, à la corrosion et à l'oxydation, il faut un matériau qui supporte toutes ces contraintes et il y en a peu. Les quatre principaux utilisés sont :

- **le Platine**, métal très cher et rare, 300 à 500mA/Cm<sup>2</sup>
- **le graphite**, bon marché mais qui se dégrade rapidement et souille la saumure, 30 à 40mA/Cm<sup>2</sup>
- **le PbO2** est ce qui a été le plus utilisé dans le passé pour les perchlorates : il permet de passer du chlorure (NaCl) au perchlorate (NaClO<sub>4</sub>) en une seule étape jusqu'à la fin (l'industrie utilisait environs 4mm d'épaisseur pour une durée de vie de 2 ans → confirmé par l'expérience.)
- **MMO** : (Mixed Metal Oxide) oxides métallique, monobloc ou sur substrat (Titane), qui sont intermédiaire en prix et gardent une bonne durée de vie. 200 à 300mA/Cm<sup>2</sup>  
RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>...

Cette catégorie d'oxydes métallique a été abondamment utilisés dans l'industrie et tendent à être remplacé par du Platine pur.

NB : Le Platine est adapté aux perchlorates mais se dégrade rapidement en dessous de 50g/L de chlorate dans la saumure. Il est donc impératif d'arrêter l'électrolyse à ce moment.

#### **La cathode (-) :**

C'est elle qui libère l'hydrogène. Elle doit simplement résister à la corrosion.

Généralement elle est en titane (le « Grade 1 » est vivement recommandé), ou en acier inoxydable type 304, 316 ou 347.

Le platine pur fonctionne aussi très bien...

Titane : pour certains grades de titanes, (la présence d'aluminium dans l'alliage ?) tend à les plier du côté opposé aux bulles d'hydrogène (création de cavités dans l'alliage ?).

Ne pas utiliser d'épaisseur <1mm, sauf si elles sont maintenue sur les bords.

## 4 - Cellule :

Une cellule est un dispositif qui comporte deux électrodes : l'Anode (+) et la Cathode (-) immergées dans une saumure aqueuse dans un contenant (le scellement total est pratiquement impossible à cause des gaz chlorés très corrosifs).



Pour une application de chlorate/perchlorate :

- Le contenant est généralement en verre ou pyrex (les plastique PE et PP ont une durée de vie de quelques mois seulement. Les polymères sont déconseillés excepté le PTFE)

- Il n'y a pas besoin de membrane de séparation entre les électrodes (utilisé quelques fois en présence d'anode graphite, qui se dégrade rapidement et contamine la solution) peut-être à l'exception du revêtement PbO<sub>2</sub> qui se délite petit à petit.
- Il est souvent nécessaire de prévoir un tube de dégazage pour l'hydrogène gazeux (+Cl<sub>2</sub>).
- Les électrodes doivent être scellées dans de la colle/résine/joint/plastique pour empêcher la solution de remonter par capillarité et attaquer rapidement les connexions (en quelques jours).
- Si possible, le couvercle doit être jointé sur le récipient, autrement, une croûte de sel se forme lentement (rien de catastrophique, beaucoup n'en ont pas, parce que la corrosion du Cl<sub>2</sub> gazeux fini par les détruire, même le silicone). L'avis de l'auteur est de ne pas perdre de temps à essayer.
- Les plastiques/joins doivent supporter la température ET le chlore gazeux de la solution.
- Une cellule d'électrolyse représente un risque réel d'explosion en milieu clos, donc utiliser un tuyau d'extraction, hotte d'aspiration, ou emplacement extérieur en zone sécurisée.

## **5 - Couvercle porte électrode :**

C'est le point critique de la cellule !

Les électrodes doivent être espacées de 0,5 à 5Cm l'une de l'autre et fixées par un système qui empêche la saumure de s'immiscer par capillarité.

Les expériences ont montrées que les matières plaquées sur les électrodes, comme des joints amovible en silicone ne fonctionnaient guère et donc, que le liquide arrivait à s'infiltrer par micro-capillarité.

La saumure attaque un certain nombre de polymères et pratiquement tous les métaux surtout sur l'Anode.

Les pinces sur les anodes s'oxyde rapidement en quelques dizaines d'heures au contact de la saumure.

Il vous faut trouver la bonne colle ou résine pour sceller les électrodes.

**Conclusion après des années de recherches :** seul le PTFE (polytétrafluoroéthylène) pressé contre l'armature en titane permet de résister aux infiltrations liquides+gaz car totalement résistant et de surcroît, légèrement souple.

**Attention :** le plastique PE et le PP ne sont collable par aucune colle commune.

La plupart semblent les coller mais se détachent très facilement.

Seule de très rares colles propriétaires y parviennent (beaucoup utilisent des solvants puissants comme le Xylène, assez toxique).

### **Voici la table des résistances à la saumure de quelques matériaux :**

Matière	Fonctionne	Testé	Observations
---------	------------	-------	--------------

Résine Vinylester + MEKP	Oui	Oui	Meilleur des tests : très bonne adhérence+résistance à la corrosion
Résine acrylique Bi-compos.	Oui	Oui	Bonne adhérence+résistance chimique mais se dégrade et se détache en quelques semaines
Glue T-7000 et E-6000	Oui+Non	Oui	Tiens un temps mais se dégrade et détache
Colle acrylique à solvant	Non	Oui	Dégradation rapide, colle mal le titane et permet l'infiltration
Résine Epoxy	Oui	Oui	Fonctionne plusieurs mois, est dégradé de 1mm/20jours environs, utilisé + de 4 mois imparfaite
Résine Polyester	?	Non	Devrait fonctionner un certain temps
Colle polyuréthane à solvant	Oui	Oui	Peu d'expérience, fonctionne moins d'une semaine
Colle Néoprène	?	Non	Probablement très mauvais
Colle à PVC	Oui	Non	Se décolle en quelques heures
Mastique acrylique (pistolet)	Oui	Non	
Colle à chaud de bricolage	Non	Non	

## **6 - Saumure :**

### **Théorie :**

En théorie, n'importe quel chlorure peut être transformé en chlorate et perchlorate. Dans la pratique des difficultés sont rencontrées pour certains chlorates/perchlorates : solubilité, instabilité, accroche sur la cathode, décomposition rapide...

### **Pratique :**

Pour la plupart des applications, il est commun de partir de sel de table : le chlorure de Sodium, noté NaCl ; en raison de sa solubilité, sa disponibilité, son coût très faible. Une fois le chlorate ou perchlorate de Sodium obtenu, il est généralement transformé en un autre tel le chlorate de potassium par métathèse (double décomposition) selon l'équation :  

$$\text{NaClO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{NaCl}$$
Le KClO<sub>3</sub> faiblement soluble (Voir table partie 2), se précipite et le NaCl reste dissous. Il devient possible de filtrer le KClO<sub>3</sub> obtenu.

### **Additif :**

L'électrolyse a tendance à dégager du chlore, et donc, à former de la soude, NaOH, qui reste dans la saumure et élève le PH. Ceci abaisse le rendement de la cellule qui descend vers 50 % voir 40 %.

De surcroît, un PH élevé accélère la dégradation de l'anode et même de la cathode dans le cas du chlorate de Baryum, par exemple.

Pour palier à ce phénomène, il faut ajouter un additif qui permet une suite de réactions chimique qui vont stabiliser le PH et prolonger la vie des électrodes.

Il en existe un certain nombre de type :

- les chromates : dichromate de sodium/potassium, ...
- les fluorures : NaF, ...
- les persulfates : sodium, potassium et ammonium.

Il est vivement conseillé d'utiliser un persulfate qui est une molécule nettement plus accessible, souvent moins cher, et surtout moins toxique tout en étant nettement plus écologique.

Pour la performance comparative des types d'additifs, aucune information fiable a été trouvée par l'auteur à ce jour. Il semble qu'ils s'équivalent, globalement, seul leur quantité minimale peu varier.

Attention, certains types d'anodes comme celles contenant des oxydes (PbO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>...), sont incompatible avec la présence de fluor qui les dégrade.

Le persulfate semble être le sel le plus universel pour les anodes de laboratoire.

De façon générale des doses de 2 à 4g/litre sont utilisées.

## **7 - Alimentation électrique**

Le contrôle du courant et de la tension est un point fondamental d'une électrolyse.

### **Principe :**

Le courant électrique traverse la saumure en déplaçant des électrons.

La quantité d'électrons qui passent, dont le nombre se compte en coulombs, est directement lié à la quantité d'ions qui seront modifiés.

Concrètement : c'est le COURANT électrique par unité de temps qui déterminera la masse finale de produit, et non la tension.

Pour cela, en toute rigueur, il vous faut connaître la quantité de courant traversant la cellule par unité de temps.

Par chance, nous vivons dans une époque merveilleuse et il est possible de trouver des modules électronique très simple et peu cher qui font ce travail. (Durant le XXe Siècle, c'était beaucoup plus difficile de maîtriser le courant).

Un simple stabilisateur de courant réglable vous maintiendra un courant fixe et fera jouer lui-même la tension pour parvenir à cette tâche.

Il vous faudra juste régler la tension maximum admissible à délivrer en sortie.

### **Exemple :**

La tension pour la plupart des électrodes ne doit pas dépasser les 3,5 à 4V. Mais comme le courant traversant les fils de section modeste développe une chute de tension, on limite généralement la tension maximum de l'alimentation à 5V pour le chlorate. A adapter en fonction de vos connaissances, de la technologie des électrodes et de votre cahier des charges ou priorités.

Une bonne électrolyse de chlorate avec une anode MMO à densité de courant 200mA/Cm<sup>2</sup> se situe entre 3,1 et 3,5V entre électrodes (mesure au multimètre.)

Si vous êtes proche de 4,5V votre anode commence à être en danger. Tentez d'améliorer les paramètres si possible (température, PH, densité de courant, additif.).

Plus la tension sera élevée entre électrode, plus la dégradation naturelle de l'anode sera accélérée.

### **Matériel :**

En 2021 (à actualiser), pour les petites applications peu onéreuses, l'auteur vous conseil un module basé sur un composant type XL4015 qui possède une possibilité de réglage en tension ET en courant. Avec si possible un afficheur LCD courant + tension.

Le courant maximum indiquée est 5A mais dépend de la température du module. Pour une utilisation permanente, sans refroidissement externe (dissipateur, air pulsé ou échangeur d'eau), ne pas dépasser les 3 à 3,5A. (Sous 4,2A le module dure environs 2 semaines par 12°C ambiant).

Un contrôle au doigt permet de savoir si la température d'utilisation est acceptable : tiède/chaud, maximum 40 à 50°C, ou brûlant, type 80/90°C auquel cas, l'électronique ne tiendra pas plus d'un mois.

Pour une utilisation un peu plus avancée, des modules de 20A sont vivement conseillés, comportant des mosfet TO220 montées sur radiateurs aluminium.

Quand à ceux qui ont un peu plus de moyens, (ou qui n'ont pas particulièrement envie de bidouiller), utilisez une alimentation de laboratoire régulée en tension et courant, avec afficheur, tout en un, commode à utiliser et dont les tarifs sont devenus très abordables, même pour du 10A max.

Panne partielle (expérience personnelle sur K3010D) : regardez du côté du ventilateur probablement à changer, ou bien du commutateur 110/220V → dessouder le fil de sortie si vous êtes en 220V.

GOPHERT 5A sans ventilateur → parfait depuis plusieurs années. Ne chauffe pas au courant max à température ambiante, et se met en pause si le boîtier monte vers 45/60°C, comme en plein Soleil.

TOUS les régulateurs de courant, à priori, peuvent être mis en parallèle. Ce qui permet d'augmenter à l'infini le courant sur une cellule, même avec des petits modules.

Aucune destruction de matériel n'est jamais survenue dans cette manipulation avec de nombreux appareils.

En revanche, les inversions de polarité et fusion des connections mal serrées, en ont fumés plusieurs !

### **Câbles :**

La section des câbles est importante. La puissance perdue par effet joule est quelques fois incroyable et la chute de tension n'en sera que plus évidente.

Les câbles vendus avec une alimentation de laboratoire premier prix sont souvent de faible section, type 0,3/0,5mm<sup>2</sup> ce qui donne, sous 10A, des pertes dépassant souvent les 10W par chauffage inutilement.

De plus, cette chauffe peut devenir un problème de sécurité.

Il est donc très important de sur-dimensionner les sections, en utilisant du gros câble, voir même du câble domestique de 2,5mm<sup>2</sup> rigide en cuivre, qui sera garanti jusqu'à 20A.



Raccourcissez les longueurs au maximum et augmentez les sections.

### **Pinces :**

La résistance de contact des pinces est quelques fois assez énorme, et se manifeste par un chauffage palpable au doigt. Pour les applications de moins de 5A, des petites pinces crocodile très commune pourront suffire. Jusqu'à 10A, préférer des pinces plus grosses, si possible en cuivre. Au-delà, il est possible de multiplier les pinces en parallèle.

→ La meilleure solution consiste à boulonner deux plaques de cuivre, ou zinc (voir étain), sur les électrodes. Le trou de passage de la tige fileté/boulon peut traverser les électrodes pour serrer les plaques/lames plus facilement, ou simplement venir pincer l'électrode par le côté. Naturellement, le câble ou fil d'alimentation de l'électrode doit être soudé ou pincé sur ces plaques métallique conductrices et ductile.

Si la connexion s'oxyde (naturellement ou par la saumure), il faut l'enlever, la poncer au papier de verre (toile émeri) puis la remettre en place sur l'électrode propre et lavé.

Si elle tiédit ou devient chaude, il faut la démonter puis vérifier les surfaces de contact.

### **8 - Température et acidité :**

La température agit directement sur le rendement.

Plus la température est élevée, plus le rendement de la cellule sera bon et réciproque.

Malheureusement, plus la température est élevée, plus la durée de vie des électrodes type MMO est courte. (Pas pour le Platine à priori).

Plusieurs entreprises m'ont données des valeurs de 60°C à 100°C en utilisation, pour le même revêtement Ru-Ir mais toutes ont précisées que la température réduisait la durée de vie, mais sans chiffres.

Sachant que les températures industrielles tournent entre 60 et 80°C en électrolyse de chlorate pour ces revêtements, et des durées de vie effectives de l'ordre de 12 à 20 000H ; on peut penser que pour des petites applications les conséquences ne sont guère visibles.

Une autre raison nécessitant une température supérieur à la température ambiante est que le premier élément qui se forme dans l'électrolyse est de l'hypochlorite (agent actif de l'eau de Javel).

Une température >40°C permet de transformer l'hypochlorite en chlorate selon la réaction :



L'acidité agit sur le rendement.

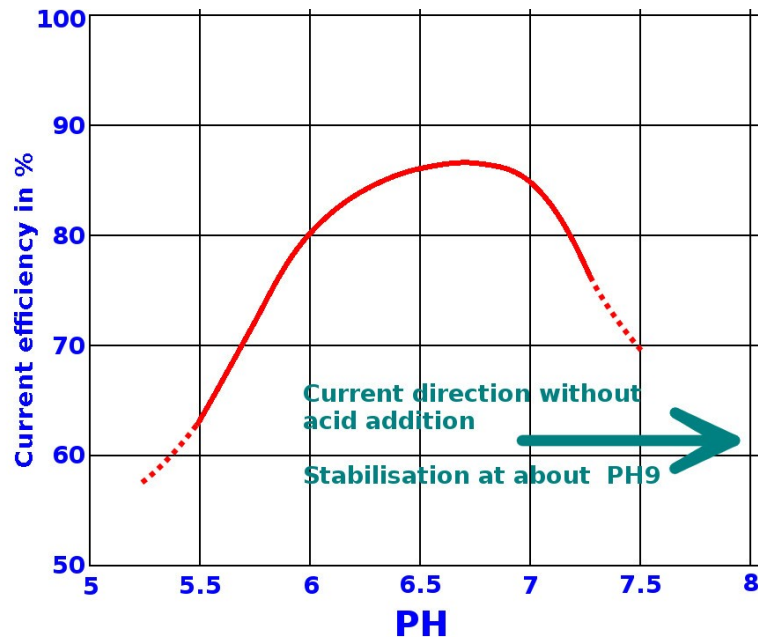
Sans entrer dans les détails chimique, le chlore qui se forme et se libère de la cellule produit autant de soude (NaOH, KOH...) dans la saumure qui va élever le PH et faire chuter le rendement.

Pour palier à cette légère émission de chlore, on utilise les sels additif cités plus haut (persulfate...) et de l'acide chlorhydrique dans l'industrie.

Certains amateurs ajoutent des gouttes d'HCl à la pipette de temps en temps mais l'opération reste

difficile sans autre équipement que du papier PH.

Voici un tableau :



**Conditions : 60°C, magnetite Anode, density : 30mA/Cm<sup>2</sup>, NaCl : 230g/L, 2g/L Sodium Dichromate.**  
**From Journal of Electrochemical Technology 6 (1968) 402**

## **9 - Mise en service**

### **Préparation de la saumure :**

En réalité, il est presque impossible d'atteindre la saturation max à la température théorique indiquée.

On peut utiliser ces valeurs empirique en masse par volume de saumure :

- NaCl : 270g/L soit environs 270g + 860mL d'eau
- KCl : 350g/L soit environs 350g + 830mL d'eau

a) Chauffer à ébullition de l'eau dans un récipient, puis verser le sel et remuer.

b) Une fois le sel dissous, ajouter le persulfate de sodium (ou K ou NH<sub>4</sub>) à raison de 2 g/L de saumure. (2 à 4g selon les sources)

c) Lorsque la saumure est encore chaude, à environs 50/60°C, il faut la verser dans le récipient et placer le couvercle. (Attention au choc thermique pour le verre)

d) Placer le couvercle. Il est préférable qu'un joint soit installé, mais il est surtout important que les gaz d'hydrogène se libèrent par un orifice approprié, à l'abri de toute source de flamme/étincelle (risque d'explosion).

e) Vérifier que la tension max de l'alimentation est sur 6V grand max ; ou bien selon votre expérience pour votre cellule.

Avant la mise en service, il vaut mieux régler la valeur du courant sur 0. Cette valeur ne pourra être lue que lorsque le courant passera à travers la cellule. Ne vous inquiétez pas, les 6V (ou moins) de réglage initial max protégeront d'un courant excessif de toutes façons.

f) Mettre les pinces sur les électrodes ou sur les connexions, (ou si possible, boulonner les fils sur des connecteurs en cuivre).

→ Anode (+) : fil rouge de l'alimentation sur l'électrode recouverte d'un substrat sombre/noir et rugueux pour une anode MMO, ou Platine pour les veinards.

→ Cathode (-) : fil noire de l'alimentation sur l'électrode en titane ou acier inoxydable.

g) Il est important de lancer l'électrolyse à une température > 40°C pour empêcher l'hypochlorite de sodium (ou potassium), de se former et de dégager du chlore. La différence est radicale, le démarrage ne sent presque plus le chlore ainsi, en comparaison d'un démarrage à froid.

h) Une fois lancée, vérifier et ajustez le courant traversant la cellule.

Il est normal, pour un démarrage en de bonnes conditions de partir de 3,5V +/-0,2V puis que la tension augmente (votre régulateur l'adapte) pendant les premières minutes vers 4 à 4,5V.

i) Si le montage est bien réalisé, en mettant le nez sur la sortie d'hydrogène vous ne sentirez presque aucune odeur de chlore. Sinon, c'est qu'il vous reste une marge de progression.

Plus l'odeur de chlore est forte et plus la tension est élevée, moins la cellule se trouve en de bonnes conditions. Dans certains cas, si trop de chlore se dégage les premières heures, la saumure va devenir très basique PH >9/10 et la tension peut monter à plus de 5,5V entre électrodes pour des MMO. Il vaut mieux alors la couper, car vous détruiriez rapidement l'anode autrement, et la recommencer en ajustant le PH avec de l'HCl.

j) Dans les jours qui suivent, vérifier la tension, (le courant sera constant, fixé par le module) le niveau de la saumure qui s'évapore, la température, la connexion des pinces (chauffage?) et la dégradation éventuelle de l'Anode.

k) Ajoutez de l'eau au fur et à mesure de l'évaporation du liquide. L'évaporation est un phénomène normal.

l) Évitez que les cristaux de chlorate peu soluble comme le  $KClO_3$  n'atteignent l'anode, ils pourraient la rayer ou s'y accrocher et détériorer le revêtement (si MMO...)

m) Une fois le temps théorique écoulé pour arriver à la fin du chlorate (voir partie 10 ci-dessous), il faut tester pour savoir s'il y a eu une apparition de perchlorate. Faire tomber une goutte de bleu de méthylène à 1 % (par exemple) dans quelques millilitres de saumure.

Si la saumure reste bleu : pas de perchlorate

Si la saumure devient violette et forme des paillettes : présence de perchlorate.



## 10 - Calculs et estimations

### Électrolyse de chlorate :

6 coulombs/mol (2 coulombs/mol d'oxygène) =  $96\,485 \cdot 6 \text{ mol} / 3600 \text{ Sec} = 160,8 \text{ A/H/mol}$

NaCl → NaClO<sub>3</sub> = 2,752A/H/g de NaCl en saumure = 1,511A/H/gramme final de chlorate

KCl → KClO<sub>3</sub> = 2,157A/H/g de KCl en saumure = 1,312A/H/gramme final de chlorate

Concrètement : si la saumure de NaCl est traversée par 2,75 Ampères pendant 1 heure, 1g de NaCl aura disparu et se sera changé en 1,821g de chlorate de sodium selon le rapport molaire entre le NaCl et NaClO<sub>3</sub>.

### Électrolyse de perchlorate : (en une étape)

8 coulombs/mol =  $96\,485 \cdot 8 \text{ mol} / 3600 \text{ Sec} = 214,4 \text{ A/H/mol}$

NaCl → NaClO<sub>4</sub> = 3,669A/H/g de NaCl en saumure = 1,751A/H/gramme final de perchlorate

KCl → KClO<sub>4</sub> = 2,876A/H/g de KCl en saumure = 1,548A/H/gramme final de perchlorate

(Le perchlorate nécessite une plus grande densité de courant. Il reste plus difficile à synthétiser que

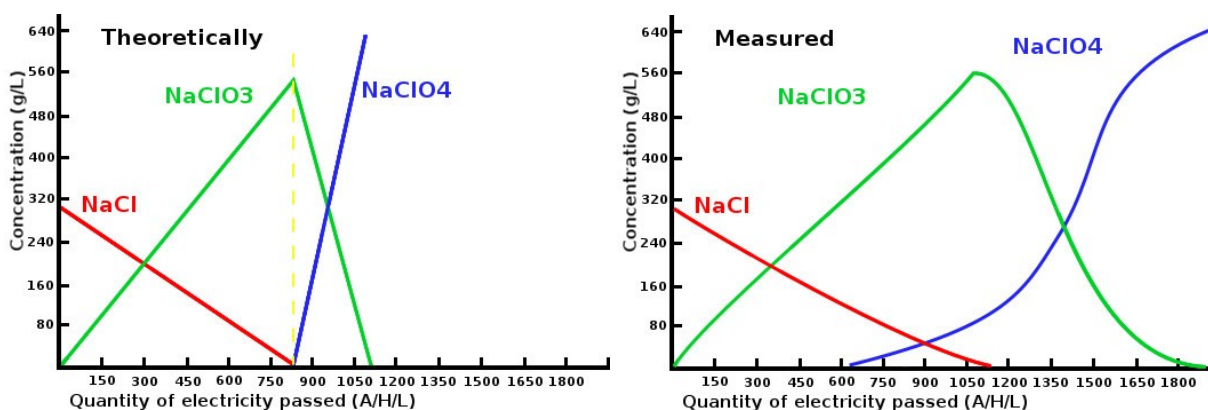
le chlorate pour différentes raisons techniques.)

Pour un calcul réaliste, il faut utiliser le rendement pratique de la cellule.

Une cellule d'amateur sans additif de stabilisation, sans contrôle du PH ni vraiment de la température tourne dans les 50 %.

Une bonne cellule monte à 80 %.

Deux tableaux comparatifs théorique et pratique :



On peut voir que l'apparition du perchlorate n'est pas simultanée à la disparition du NaCl.

Une solution empirique pour obtenir du chlorate est de prolonger l'électrolyse des deux tiers du temps déjà écoulé à l'apparition du violet sous la goutte de bleu de méthylène.

L'élévation légère de la tension peut être un indicateur de formation de perchlorate.

Mais cet indicateur peut être malheureusement dû aussi à d'autres facteurs : oxydation de la cathode, PH qui change, température, connexions oxydées...

### Exemple NaCl :

Par heure				
Courant	Rendement 50 %		Rendement 80 %	
	Consommation NaCl	NaClO3 produit	Consommation NaCl	NaClO3 produit
2A	0,363g	0,662g	0,581g	1,059g
3A	0,545g	0,993g	0,872g	1,588g
4A	0,727g	1,324g	1,163g	2,118g
5A	0,908g	1,655g	1,453g	2,647g
8A	1,453g	2,647g	2,326g	4,236g
10A	1,817g	3,309g	2,907g	5,295g
15A	2,725g	4,964g	4,360g	7,942g
20A	3,634g	6,618g	5,814g	10,589g

25A	4,542g	8,273g	7,267g	13,237g
-----	--------	--------	--------	---------

Note : le rendement baisse sérieusement en fin d'électrolyse, il reste donc toujours un peu de NaCl à la fin si on s'arrête au chlorate. On est proche de 2 % du chlorure initial à rendement de 50 % mais bien d'avantage en rendement de 80 %.

Il faut donc poursuivre l'électrolyse au-delà de ce temps si l'on veut atteindre un taux final très bas en NaCl.

## **11 - Double-déplacement/métathèse**

Il est très commun d'obtenir un autre sel de chlorate/perchlorate par une propriété chimique très intéressante : la métathèse autrement appelée « double décomposition ».

L'opération consiste à partir d'un sel soluble comme le NaCl et d'y ajouter, une fois le chlorate ou perchlorate obtenu, une solution saturée d'un autre sel (ou simplement le sel pur en poudre) comme le KCl afin d'obtenir la précipitation du nouveau chlorate ou perchlorate.

Exemple :  $\text{NaClO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{NaCl}$

Plusieurs raisons justifient cette opération en faveur du sel NaCl :

- La solubilité du NaCl, et encore plus de son chlorate et perchlorate
- La possibilité de filtrer la saumure lorsque celle-ci est souillée par les dépôts de l'anode (graphite PbO<sub>2</sub>, voir MMO) et d'obtenir après la métathèse des cristaux purs
- La non-dangerosité sanitaire et réactive du NaCl, par rapport à d'autres sels (NH<sub>4</sub>Cl...)
- La maîtrise technique de ce type d'électrolyse plus facile que d'autres sels (BaCl...)
- Le faible coût du NaCl
- La facilité de recyclage infinie de la saumure de base
- Obligatoire pour certains perchlorate (KClO<sub>4</sub>) insoluble, donc impossible à obtenir directement

Pour cela, il faut mettre le même nombre de mols de sel désiré que la quantité de sel NaCl initial.

Pour 1 mol de NaCl : 58,44g électrolysée en chlorate, il faut ajouter 1 mol de KCl 74,55g.

Un petit excès peut-être avantageux, du type 1,1mol à ajouter par mol, l'excédent restera dissous dans le liquide filtré.

Ensuite, pour récupérer un maximum de cristaux, il faut refroidir la solution le plus bas possible vers 0°C.

Un congélateur peut être utile puisque les sels dissous abaisseront le points de congélation bien en dessous de 0°C, et que les cristaux de chlorate+perchlorate deviendront de plus en plus insoluble pour la plupart.

### **Exemple Pour 100g de NaCl initial à passer en KClO<sub>3</sub> :**

- 1 - Préparer 127,6g de KCl en poudre.
- 2 - Ajouter cette masse de KCl dans la saumure électrolysée terminée encore chaude.
- 3 - Remuer jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine homogène dans le récipient.

- 4 - Mettre dans un endroit très froid (frigorifère, congélateur...)
- 5 - Filtrer les cristaux blancs dans un filtre adapté : tissu, filtre à café, filtre de laboratoire...
- 6 - Pour les applications colorées, laver une nouvelle fois les cristaux des traces de NaCl au besoin
- 7 - Faire sécher le tout dans un milieu sec ou chaud (soleil, four au minimum, ...)

## **12 - Propriétés chimiques**

### **Propriétés des chlorates :**

Formule : NaClO<sub>3</sub>/KClO<sub>3</sub>

Masse molaire : 106,44(Na) et 122,55g(K)

sels : NaCl : 58,44g et KCl : 74,55g

Densité : 2,54@20°C (Na) et 2,32(K)

Fusion : 248–261°C(Na) et 356°C (K)

Évaporation : 300-400°C(Na) (décomposition) et 400°C (K) (Décomposition)

Solubilité : Na : glycérol, hydrazine, méthanol, et légèrement éthanol acétone et ammoniac.

K : Glycérol, presque insoluble acétone et ammoniac.

Réactivité : attention, oxydants puissants, utilisés en pyrotechnie, mais relativement sensibles aux acides et aux chocs. Ne « jamais » utiliser de soufre car la formation d'acide sulfurique en présence d'humidité peut mener à des explosions spontanées (cause de plusieurs accidents mortels).

### **Propriétés des perchlorates :**

Formule : NaClO<sub>4</sub> et KClO<sub>4</sub>

Masse molaire : 122,44(Na) et 138,55g(K)

sels : NaCl : 58,44g et KCl : 74,55g

Densité : 2,50@20°C (Na) et 2,52(K)

Fusion : 468°C(Na) et 610°C (K) (commence à se décomposer à 400°C)

Évaporation : 482°C(Na) (décomposition) et décomposition vers 400°C (K)

Solubilité : Na : eau, méthanol, éthanol, acétone, éthyl acétate...

K : eau (100 fois moins que le NaClO<sub>4</sub>) et pratiquement aucun autre solvant.

Réactivité : oxydants puissants, plus stables que les chlorates en température + chimiquement. Peuvent être mélangés avec du soufre. Représentent une plus grande sécurité dans les domaines pyrotechniques.

## **13 – Synthèse du perchlorate de sodium**

Comme indiqué plus haut :

NaCl → NaClO<sub>4</sub> = 3,669A/H/g de NaCl en saumure = 1,751A/H/gramme final de perchlorate

**Attention : la synthèse électrochimique du perchlorate est plus difficile que celle du chlorate !**

### **Deux méthodes :**

- 1 – Partir de chlorate de sodium  $\text{NaClO}_3$  déjà dissous en solution à 700/750g/Litre précédemment obtenue par une anode MMO et traiter cette solution pour la passer en perchlorate (conseillée).
- 2 – Partir directement du sel de table  $\text{NaCl}$  pour finir en  $\text{NaClO}_4$  (plus incertaine en réalité).

La voie la plus simple et la moins chère est d'utiliser une anode en Titane pur recouverte de  $\text{PbO}_2$  : dioxyde de plomb.

$\text{PbO}_2$  : il permet de laisser tourner l'électrolyse jusqu'à pratiquement 97/99 % de  $\text{NaClO}_4$  en une étape, contrairement au Platine qui se dégrade fortement en dessous de 50g/L de  $\text{NaClO}_3$ . En outre, le revêtement de  $\text{PbO}_2$  est bon marché contrairement au Platine. Cependant, il est légèrement toxique pour l'environnement, et doit être recyclé ou jeté avec les batteries de véhicules au plomb (utilisées dans les moteurs thermique : voitures, motos, bateaux, avions...)

### **Comportement :**

L'anode en  $\text{PbO}_2$  possède un revêtement de 0,1 à 4mm généralement.

Ce revêtement se dégrade lentement pour se diffuser dans la saumure et produire une contamination marron.

La couleur sombre apparaît vite, ainsi qu'un dépôt marron au fond, il ne faut pas s'inquiéter.

Pour la photo prise ci-dessous le set a fonctionné pendant 5 à 6 mois à  $200\text{mA}/\text{Cm}^2$  pour une épaisseur initiale d'environ 0,2mm, et il reste encore de quoi fonctionner de longs mois. (la résine époxy a dû être ajoutée plusieurs fois pour contrer la dégradation et les infiltrations).



### **Rendement :**

Le  $\text{NaClO}_4$  a un moins bon rendement lors de la synthèse que les principaux chlorates. Cependant, avec une anode en  $\text{PbO}_2$  il est possible d'atteindre les 50 à 60 % sans trop de difficultés, pour une



concentration finale > 90 % du perchlorate possible (3A/Heure/Gramme de perchlorate de sodium final à environs 58 % de rendement de Courant, soit dans les 18KW/H/Kg sous 6V...)

Quatre facteurs sont importants :

- 1 – La température (60-65°C recommandé, mais déjà utilisé à 75-80°C plusieurs semaines sans grosse dégradation visible)
- 2 – L'acidité (garder le PH autour de 6,5 comme pour les chlorates)
- 3 – L'additif (persulfate, Fluorure ou chromate) pour améliorer le rendement voir même « permettre » la formation de perchlorate (voir liste des problèmes plus bas).
- 4 – La concentration de  $\text{ClO}_3$  : en effet, la concentration doit être élevée, pour un bon rendement 700 à 750g/L de  $\text{NaClO}_3$  minimum.

Il est donc conseillé de compléter l'eau de l'évaporation par de la saumure à saturation, en quantité connue, afin de monter la concentration finale à environs 500g/NaCl/Litre d'eau par exemple. (Il est possible avec quelques difficultés, d'atteindre environs 600g de NaCl/L initial pour une solution finale proche de 2Kg de  $\text{NaClO}_4$ /L d'eau restant.)

Un autre facteur qui agit sur le rendement est la densité de courant par unité de surface, il semble qu'un courant important est favorable au rendement, mais pour toute anode, à partir d'un seuil, la durée de vie diminue.

Peut-être est-ce la raison pour laquelle le Platine a un rendement (en courant) un peu meilleur que le  $\text{PbO}_2$  puisque ce métal noble permet de monter à 500mA/ $\text{cm}^2$ .

### **Protocole pour la méthode en une étape :**

- 1 – Préparer le volume maximal d'eau (distillée de préférence) à mettre à chauffer à ébullition.
- 2 – Verser environs 270g de NaCl par Litre d'eau chaude.
- 3 – Laisser refroidir un peu pour atteindre 50 à 60°C, puis ajouter 2 à 4g/L de persulfate de potassium ou sodium (ou un autre composé plus toxique mais probablement plus efficace comme le NaF)
- 4 – Lancer l'électrolyse à 200 à 300mA/ $\text{cm}^2$  (200mA recommandé) dans un récipient de verre ou pyrex de préférence (borosilicate), car la durée de vie de presque tous les plastique est limitée.
- 5 – Vérifier la tension et maintenir le courant constant. La tension est entre 3,5 et 4,5V au démarrage en général.
- 6 – (Facultatif : préparer une autre solution à 270g/L de sel NaCl à dissoudre dans le même volume d'eau froide (sans importance ici) et l'acidifier à l'HCl. Si vous ne connaissez pas votre cellule, utiliser environs 1mL d'HCl pur équivalent pour 100mL qui dépend surtout de la vitesse d'évaporation. Enfin, ajoutez 2 à 4g/L de persulfate dans cette saumure, qui vous évitera que l'électrolyse reste « bloqué » au stade chlorate indéfiniment.).
- 7 – Compléter l'évaporation graduelle par la saumure précédente (facultatif) ou de l'eau acidulée à environs 1 % de HCl pur (à adapter empiriquement), au fur et à mesure des jours.

### **8– Déterminer la fin :**

- La tension entre électrode (toujours différente de celle de alimentation à cause la chute de tension dans les câbles) monte au passage du perchlorate et atteint 4,5 à 5,5V lorsque l'opération est terminée, normalement (cela dépend des formes d'électrodes et de leur distance). Ne pas dépasser les 5,5V la dégradation du  $\text{PbO}_2$  deviendrait très rapide.
- Lorsque le récipient passe de marron à totalement transparent, que la poudre de  $\text{PbO}_2$  en suspension retombe au fond du récipient en moins de 1H sans remuer c'est le signe que votre concentration en  $\text{NaClO}_4$  est très bonne (proche du maximum).
- Test : faire tomber une goutte de bleu de méthylène à 1 % dans quelques mL de saumure.

Cette fois, si vous avez du perchlorate presque pur, vous n'avez « presque aucune » coloration en violet de la saumure mais « uniquement » des paillettes violettes. C'est le signe qu'il n'y a presque plus de chlorate.

– Lorsque l'ajout d'une solution d'HCl à 1 % (ou plus), ne dégage pratiquement plus de bulles de chlore, la concentration de chlorate est très basse.

**9** – Le  $\text{NaClO}_4$  en solution concentrée (100 à 200g/100mL) est visqueux, ne mouille pas, est presque huileux, et se sépare tout seul de la poudre de  $\text{PbO}_2$ . Il n'y a donc pratiquement plus besoin de filtrer la saumure, il suffit de la verser et de garder la partie basse, très concentrée en suspension de  $\text{PbO}_2$  puis filtrer ce reste aisément.



→ Le  $\text{NaClO}_4$  est très hygroscopique et n'existe sous sa forme anhydre (totalement sèche) que s'il a été chauffé au dessus de 130°C environs.

### **Problèmes en mode « Une seule électrolyse » $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaClO}_4$ :**

Expérience de l'auteur : après de nombreux cycles dans des conditions très proches, certains se sont déroulés parfaitement avec des très bonne concentrations pour 58 % de rendement et d'autre... Impossible d'obtenir du perchlorate.

#### **Problème fréquent → L'électrolyse reste bloquée en chlorate.**

**Solution** → Une présence de 2 à 4g/Litre de persulfate dans la saumure de maintien de l'évaporation permet d'éviter ce problème la plupart du temps si les conditions sont stable.

Description du problème : si, arrivé à 60 % du temps théorique pour passer du  $\text{NaCl}$  en  $\text{NaClO}_3$  le test de bleu de méthylène reste négatif : totalement bleu, aucun violet. Alors c'est mauvais signe.

→ Il vous faut remettre le PH à 6 ou 7 avec de l'HCl, et surtout ajouter une nouvelle fois du persulfate : 2 à 4g/litre et bien remuer.

→ Sortir les électrodes et frotter la cathode au besoin pour la décalaminer.

Si le test de bleu de méthylène ne survient toujours pas rapidement, en dessous de 50 % théorique,

stoppez la solution, filtrez le dépôt de  $\text{PbO}_2$ , reprenez le protocole ci-dessus en ajoutant une nouvelle fois du persulfate.

Si au bout de 3 tentatives et en dessous de 40 % du rendement théorique électrique (en courant) vous n'avez toujours pas de violet, alors le problème est ailleurs : votre indication de courant est peut-être fautive, vos calculs sont erronés, ... Vous devriez recommencer à zéro et suivre précisément le protocole, renseignez-vous sur internet.

### **Élimination du chlorate :**

Utilité : pour la plupart des applications, il est important que le perchlorate soit exempt de chlorate résiduel qui, dans certains cas, peut s'avérer très dangereux (compositions de feux d'artifices au soufre, perchlorate d'ammonium...).

Il est souvent nécessaire de détruire les molécules de chlorate par différents moyens :

#### **HCl (acide chlorhydrique) :**

L'attaque du produit brute par un acide fort détruit le chlorate en dégageant du chlore, toxique et dans certains cas explosif.

#### Méthodes « brute » :

N°1 : Mélanger de l'HCl concentré type 30 % avec un volume identique de saumure concentrée et laisser l'acide régir avec le chlorate pendant plusieurs heures. Certains mènent la solution à ébullition pour accélérer la réaction.

N°2 : Verser environs 25 % de la masse du  $\text{NaClO}_4$  brute sec d'HCl (20 à 35 %) et laisser agir plusieurs heures jusqu'à la fin de la réaction.

N°3 : Pour une solution à forte concentration de  $\text{NaClO}_4$  et peu de  $\text{NaClO}_3$  résiduel, n'ajouter de 5 à 10 % d'HCl (concentration 20 à 30%) et laisser le chlore s'évaporer pendant quelques temps, plusieurs jours en général, dans un endroit ventilé et adapté.

→ Faire évaporer l'HCl par chauffage ou sous vide partiel, avec du matériel de laboratoire adapté.

→ Laisser l'acide pour la méthode du  $\text{KClO}_4$  par double décomposition, puis laver les cristaux obtenus par la suite avec de l'eau (un minimum pour ne pas trop dissoudre de produit).

Pour retirer l'acide : voir le paragraphe ci-dessous « neutralisation »

#### **Métabisulfite de sodium :**

(méthode identique, à priori, pour le Sodium Bisulfite/Sodium Sulphite/Sodium Disulfite)

- Ajouter des gouttes d'HCl dans la saumure pour atteindre un PH de 3 ou moindre.
- Ajouter une masse de métabisulfite proportionnelle à la quantité de chlorate. Commencer progressivement, par 5g/Litre dans le cas d'une bonne électrolyse aboutie.
- Chauffer l'ensemble pour accélérer le processus.
- Vérifier la présence de chlorate.

→ Au carmin d'ingido : une goutte de carmin à 1 % en solution dans quelques mL de solution : si la couleur reste bleue, les traces de chlorate sont infinitésimales, si la couleur disparaît en quelques secondes, il faut ajouter du méta/bisulfite.

### **Neutralisation (désacidification) :**

#### Pour les solutions :

Ajouter progressivement du bicarbonate (de sodium ou potassium) en poudre fine, ou bien à de l'hydroxyde de sodium ou potassium.

Vérifier le PH et laisser la solution légèrement basique, >7,5, par sécurité.

#### Pour le KClO<sub>4</sub> en poudre :

Terminer le lavage avec de l'eau froide à 5 % de bicarbonate pour détruire toute trace d'acidité.

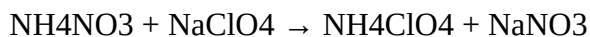
Cette solution doit être en faible quantité, et proche de 0°C pour ne pas trop dissoudre les cristaux.

Une fois le KClO<sub>4</sub> sec, ajouter 0,5 % de bicarbonate de sodium ou potassium, en poudre fine, dans le produit fini pour la conservation, par sécurité.

### **Perchlorate d'ammonium NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> :**

Proposition d'une des méthodes possible, testée, et plus efficace que celle au NH<sub>4</sub>Cl.

A partir de nitrate d'ammonium pur et de perchlorate de sodium pur (anhydre).



Pour 1mol (exemple):

→ 1 mol de NaClO<sub>4</sub> = 122,44g

→ 1 mol de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> = 80,04g

→ 167mL d'eau

Dissoudre les deux poudres anhydre dans de l'eau (distillée), mélanger. Une poudre blanche se précipite.

Mettre au froid, vers 0°C pour optimiser le rendement de précipitation.

Filtrer. Résultat : 83,6 % des cristaux de NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> sont récoltés par cette voie à 0°C (de 77 à 84 % selon la température de 5 à 0°C).

A 0°C, seulement 0,164mol/167mL de NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> sont dissous contre 1,43mol/167mL pour le NaNO<sub>3</sub> à 0°C. Il est donc possible de baisser encore un peu le volume d'eau, mais la contamination en NaNO<sub>3</sub> sera croissante.