HAL
open science

Sur la décomposition de l'eau par les rayons β du radium et par les rayons ultra-violets

Miroslaw Kernbaum

To cite this version:

Miroslaw Kernbaum. Sur la décomposition de l'eau par les rayons β du radium et par les rayons ultra-violets. Radium (Paris), 1909, 6 (8), pp.225-228. 10.1051/radium:0190900608022500 . jpa-00242365

HAL Id: jpa-00242365

https://hal.science/jpa-00242365

Submitted on 4 Feb 2008

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.

MÉMOIRES ORIGINAUX

Sur la décomposition de l'eau par les rayons β du radium et par les rayons ultra-violets

Par Miroslaw KERNBAUM

[Faculté des Sciences de Paris. — Laboratoire de Mme Curie.]

Depuis que la décomposition de l'eau par les sels et les émanations des substances radioactives fut observée, deux façons d'envisager ce phénomène se posaient aux nombreux observateurs. On attribuait la décomposition de l'eau, soit directement au radium, à l'émanation ou à leurs produits de transformations, soit aux divers rayonnements qu'ils émettent : la deuxième manière de voir semble seule capable d'expliquer les résultats des expériences récentes de M. Debierne, qui a pu constater la décomposition sans qu'il y ait contact entre l'eau et le sel actif[1].

Je me suis proposé d'étudier si le dégagement gazeux, provenant de l'eau, et observé par M. Debierne, à l'aide d'un manomètre, a la composition bien connue du mélange tonnant : $2H_2 + O_2$, ou s'il y a une surproduction d'hydrogène analogue à celle qui a été signalée à plusieurs reprises par Sir W. Ramsay dans ses expériences faites avec l'émanation du radium. Ces recherches m'ont amené à un résultat assez inattendu : le gaz qui se dégageait de l'eau distillée soumise à travers le verre à l'action des rayons du radium était de l'hydrogène pur. L'oxygène a été retrouvé, combiné à l'eau sous forme d'eau oxygénée. Pour expliquer ce résultat, j'ai supposé que *les rayons β provoquent un mode anormal de décomposition de l'eau*, jusqu'ici inconnu qui aurait pour formule :

$$2H_2O = H_2O_2 + H_2 \qquad (1)$$

et les dosages de peroxyde de l'hydrogène ont confirmé, dans les limites d'exactitude de l'expérience, cette supposition.

J'ai étendu mes recherches à d'autres rayonnements; elles ont abouti jusqu'à présent à un résultat négatif pour les rayons Röntgen et à un résultat positif, pour les rayons ultra-violets.

Dispositif expérimental.

La figure 1 représente un des appareils, dont je me suis servi au cours de ce travail.

Les quatre robinets, représentés sur ce dessin schématique étant fermés et le mercure ayant été introduit par l'ampoule A dans le tube intérieur du purgeur P, l'appareil était vidé jusqu'au vide cathodique. En ouvrant le robinet R_1 on faisait monter le mercure

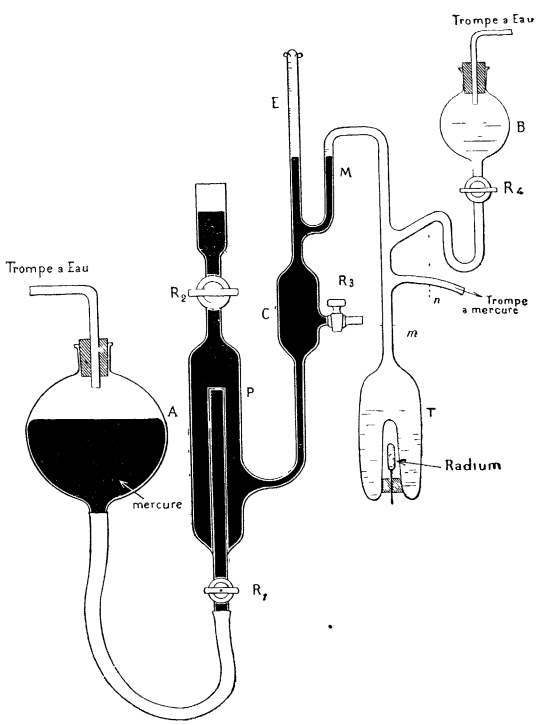

Fig 1.

dans le purgeur et dans le cylindre C. L'eau distillée préalablement bouillie et refroidie dans un vase hermétiquement fermé était introduite ensuite dans l'ampoule B où je la faisais bouillir encore une fois sous pression réduite. On ouvrait ensuite le robinet R_1 et on laissait couler l'eau dans le récipient T. Pour enlever les petites quantités d'air provenant du canal du robinet R_1 et des autres causes accidentelles, j'interposais sur le prolongement du tube qui réunissait l'appareil à la trompe, en plus du flacon à anhydride phosphorique qu'on emploie ordinairement, un ballon de volume considérable, par rapport à celui de l'ap-

1. *Le Radium* 6 (1909), 65.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/radium:0190900608022500

pareil à vider[1]. Un robinet était intercalé entre la trompe et le ballon, un autre entre ce dernier et l'appareil. Le premier ouvert et le second fermé, j'évacuais le ballon, puis j'ouvrais pour un instant le second robinet. Le récipient contenant l'eau était refroidi par la glace fondante pendant cette opération, qui était répétée plusieurs fois; la vapeur d'eau était absorbée entre temps par l'anhydride phosphorique. Quand la jauge de Mac-Leod marquait une pression d'air sec inférieure à 1/100 mm. de mercure, on fermait l'appareil à la lampe à l'endroit marqué par le trait *n*.

Il est évident que la vapeur d'eau remplissait aussi le tube eudiométrique E, gradué et muni d'électrodes en platine. Avant de soumettre l'eau à l'action d'un rayonnement, on faisait remonter le mercure dans les tubes E et M qui servaient de manomètre. Si l'appareil se trouve en équilibre thermique, la différence des niveaux du mercure donne directement la pression du gaz dégagé par l'eau. Cette méthode permet de constater facilement une production de 5 mm³ du gaz, le volume étant mesuré à la pression atmosphérique. La sensibilité de la méthode varie évidemment avec la grandeur de l'espace libre au-dessus de l'eau dans l'appareil, la pression du dégagement gazeux étant inversement proportionnelle au volume libre.

Essais sur les rayons β du radium.

Mme Curie a eu l'obligeance de mettre à ma disposition une préparation de 0,1 gramme environ de chlorure de radium presque pur. Le sel étant renfermé dans une ampoule de verre très mince, les rayons traversaient ce verre, un espace de quelques millimètres d'air et la paroi en verre mince du tube intérieur du récipient T. Une différence de pression était observée au manomètre quelques jours seulement après l'introduction de l'ampoule à radium dans le tube du récipient. On doit supposer néanmoins que le dégagement du gaz commençait immédiatement, mais ne se manifestait pas au manomètre avant d'avoir saturé l'eau. Cette supposition est d'ailleurs confirmée par le fait que, suivant que le volume d'eau exposée dans le récipient à l'action du rayonnement était plus grand (100 cm³) ou plus petit (30 cm³), l'augmentation de pression commençait plus tard ou plus tôt.

La production moyenne du gaz par jour variait de 2 à 6 mm³ suivant l'épaisseur de la paroi intérieure du récipient. Dans un cas où, par erreur, cette paroi était en cristal, le dégagement gazeux, quoique très faible, était encore observable.

Dans l'expérience destinée à fournir des données quantitatives, les rayons agissaient sur 30 cm³ d'eau pendant 41 jours. Après avoir retiré le radium, j'ai fait descendre le mercure dans le cylindre en ouvrant le robinet R_1 et en faisant le vide dans l'ampoule A. Ensuite, j'ai fait passer dans le récipient T le mercure contenu dans l'ampoule B, de manière à refouler le gaz formé dans l'eudiomètre E. Le volume de ce gaz mesuré à la pression atmosphérique était de 165 mm³; ce volume ne changeait point sous l'action de l'étincelle électrique, qui éclatait entre les électrodes. Par le robinet R_5, j'ai ajouté dans l'eudiomètre environ 0,3 cm³ d'air, et l'étincelle électrique provoqua alors une diminution du volume du mélange gazeux de 0,25 cm³ environ. Le gaz recueilli était donc de l'hydrogène pur ne contenant aucune trace appréciable d'oxygène.

Si la réaction suit la formule (1), aux 165 mm³ d'hydrogène dégagé, devrait correspondre environ 0,25 milligramme d'eau oxygénée dissoute dans les 30 cm³ d'eau, ce qui revient à une concentration de 8,34 milligrammes d'H_2O_2 par litre d'eau. Or la moyenne de cinq dosages exécutés à l'aide de différentes solutions de permanganate de potasse très diluées

(1/2000 à 1/5000 de la solution normale.)

est seulement de 5 à 10 pour 100 inférieure au nombre calculé. Cet écart est de l'ordre des erreurs expérimentales pour la mesure d'une concentration aussi faible.

Calcul de l'énergie.

En se basant sur les équations thermochimiques de la décomposition de l'eau oxygénée, établie par Berthelot

$$\underset{\text{dissoute}}{H_2O_2} = H_2O + O + 21\,700 \text{ cal.} \qquad (2)$$

et de la recombinaison du mélange tonnant :

$$H_2 + O = H_2O + 69\,000 \text{ cal.}, \qquad (3)$$

on obtient pour la réaction observée la formule thermochimique :

$$2\,H_2O = H_2O_2 + H_2 - 90\,000 \text{ cal.}, \qquad (1^a)$$

c'est-à-dire une absorption de 45 000 cal. par gramme d'hydrogène produit, ou 0,0162 cal. pour 4 mm³ d'hydrogène formés en moyenne dans une journée. D'après les dernières données, la quantité de chaleur dégagée par un gramme de radium serait de 118 cal. par heure, soit 2832 cal. par jour. Puisque le radium métallique dans la préparation employée doit peser environ 75 milligrammes, le rapport de l'énergie utilisée dans la réaction à l'énergie totale calorifique, dégagée par le sel actif, serait donc de

$$0{,}0162 : 2832 \times 0{,}075 = 1 : 13\,000.$$

Dans une autre expérience où la paroi à travers

1. Cette partie du dispositif n'est pas représentée sur la figure.

laquelle les rayons pénétraient dans l'eau était plus mince et par conséquent où la fraction du rayonnement absorbée dans le verre était plus faible, le même calcul donne une utilisation plus grande de l'énergie totale, à savoir environ 1 : 8700 [1].

M. Debierne [2], en supposant que le gaz dégagé a la composition H_2+O, a évalué l'ordre de grandeur du même rapport à 1 : 10 000.

Essais sur les rayons X.

Il est probable que l'effet décrit est dû entièrement à l'action des rayons β et que les rayons γ n'interviennent pas d'une façon appréciable (si ce n'est qu'en produisant des rayons β secondaires).

J'ai, en effet, entrepris une expérience parallèle pour étudier l'influence des rayons Röntgen sur l'eau. Le dispositif de cet essai était analogue à celui qui a servi pour les expériences sur les rayons du radium.

Dans la figure 1 le récipient T était remplacé par un ballon sphérique en verre mince de 500 cm³. Les rayons X étaient produits par une ampoule de Röntgen, placée contre le ballon et munie d'un osmorégulateur et d'une soupape de Villard. La tension du primaire était de 16 à 32ᵛ, une forte bobine d'induction servait de transformateur. L'eau était exposée à l'action des rayons X pendant 100 heures, mais aucun dégagement n'était observé, bien que la sensibilité de la méthode manométrique eût permis, ainsi que je l'indique plus haut, d'évaluer facilement une formation de 5 millimètres cubes d'hydrogène ou de mélange tonnant. De plus, aucune trace d'eau oxygénée n'a pu être décelée dans l'eau retirée de l'appareil.

Je suis loin de soutenir qu'une action des rayons X sur l'eau, surtout par production des rayons secondaires pendant une exposition plus longue, soit impossible; cependant, vu les conditions de mes expériences, le résultat négatif obtenu dans les cas des rayons X est favorable à la supposition que, dans les essais avec le radium, les rayons β sont les seuls rayons agissants.

Essais sur les rayons ultra-violets.

Dans la figure 1, le récipient T est remplacé par un vase en quartz, contenant 15 centimètres cubes d'eau et mastiquée sur le tube communiquant avec le manomètre, à l'endroit marqué par le trait *m*. Une lampe à mercure en quartz, système Heraëus, actionnée par le courant continu à 110 volts était placée à une distance de 3 centimètres environ.

Après 10 heures d'exposition, j'ai pu déjà observer un dégagement gazeux, provenant de l'eau. Ce dégagement semblait d'abord augmenter à peu près proportionnellement au temps, puis plus lentement. Pendant les 35 dernières heures de l'exposition, dont la durée totale était de 200 heures, je n'ai pu constater aucune augmentation de pression. Or, si l'on suppose que l'intensité des rayons ultra-violets est restée constante pendant toute la durée de l'expérience, ce qui est difficile à vérifier, on doit admettre que, dans les conditions où j'ai opéré, le dégagement gazeux a cessé après avoir atteint un maximum.

En effectuant les mêmes manœuvres que dans les expériences décrites sur les rayons β, je me suis convaincu que le gaz, 0,26 cm³ environ, à la pression ordinaire, était de l'hydrogène.

La production simultanée de l'eau oxygénée a été constatée par les réactions suivantes :

1° Par la coloration bleue d'une solution d'iodure de potasse, amidonnée et additionnée de quelques gouttes de sulfate de fer;

2° Par la coloration jaune de l'acide titanique, dissous dans l'acide sulfurique dilué;

3° Par la décoloration du permanganate de potasse en opérant sur une solution légèrement acidulée par l'acide sulfurique.

Résumé des résultats et conclusions.

Les rayons β du radium et les rayons ultra-violets décomposent l'eau de la même façon anormale. Cette décomposition peut se représenter par la formule :

$$2\,H_2O = H_2O_2 + H_2.$$

On peut donc admettre l'existence d'une cause commune dans ces deux cas. Je suppose que, dans le cas des rayons ultra-violets, c'est l'effet Hertz qui intervient pour produire ce genre de décomposition.

On sait que M. E. Bloch [1] a observé récemment cet effet sur l'eau avec quelques impuretés superficielles.

On a remarqué aussi la production de petites quantité de peroxyde d'hydrogène par simple contact de l'eau avec plusieurs métaux lourds, en particulier avec ceux qui sont sensibles à l'effet Hertz-Hallwachs sous l'action de la lumière.

D'ailleurs, déjà en 1898, M. C. T. R. Wilson [2], pour expliquer la condensation de la vapeur d'eau dans l'oxygène humide sous l'influence des rayons ultra-violets, a supposé que l'eau oxygénée se formait dans les petites gouttelettes.

M. H. Thiele [3] a observé dernièrement la formation directe de peroxyde d'hydrogène sous l'influence des mêmes rayons.

Ces résultats sont aussi en accord avec le fait établi depuis longtemps par des recherches minutieuses

1. Ces nombres sont corrigés d'une erreur qui s'était glissée dans ceux publiés dans ma note des *C. R.*, du 12 juillet 1909.
2. *Loc. cit.*

1. *Le Radium*, **6** (1909), 74.
2. *Philosophical Transactions* **192** (A), 403.
3. *Chem. Centralblatt* (1908), 508.

de Schone[1] à savoir que l'eau oxygénée se trouve dans l'eau de pluie et dans la neige, que sa quantité est plus grande dans le jour que dans la nuit et qu'il ne s'en trouve pas dans la rosée.

Il est vrai que MM. Courmont, Nogier et Rochaix[2], en immergeant une lampe à mercure dans l'eau, n'ont pu constater aucune formation d'ozone au moyen de la réaction bien connue sur l'iodure de potassium, réaction que j'ai employée avec un résultat positif pour trouver de l'eau oxygénée; mais, dans les expériences de ses auteurs, l'exposition n'a duré que quelques minutes et la quantité d'eau oxygénée formée a dû être trop faible pour être décelée.

Les résultats indiqués ne sont pas contraires à ceux de M. R. F. d'Arcy[3], qui a observé la décomposition de l'eau oxygénée dans des solutions concentrées en eau et en oxygène sous l'influence de la lumière solaire. En effet, M. d'Arcy, pour accorder ses résultats avec la supposition citée de M. Wilson, admet lui-même que l'action des rayons ultra-violets peut varier et changer de sens suivant la concentration de la solution et les conditions de l'expérience.

Des essais pour déterminer les courbes de dégagement d'hydrogène en fonction du temps seront exécutés prochainement.

En terminant, je tiens à remercier Mme Curie pour la bienveillance avec laquelle elle a mis les moyens de son laboratoire à ma disposition et tout particulièrement, M. Debierne, pour ses précieux conseils et ses encouragements.

[Reçu le 28 juillet 1909.]