



HAL
open science

Décomposition de l'eau par l'aigrette

Mirosław Kernbaum

► **To cite this version:**

Mirosław Kernbaum. Décomposition de l'eau par l'aigrette. Radium (Paris), 1910, 7 (9), pp.275-278.
10.1051/radium:0191000709027501 . jpa-00242430

HAL Id: jpa-00242430

<https://hal.science/jpa-00242430>

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.

Décomposition de l'eau par l'aigrette.

Par Miroslaw KERNBAUM.

[Faculté des Sciences de Paris. — Laboratoire de M^{me} Curie.]

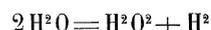
Introduction

On sait que de nombreuses réactions chimiques produites dans les gaz par les rayons ultra-violetes se laissent aussi effectuer par effluve électrique et vice-versa. Ainsi, par exemple, la dissociation de l'acide carbonique sous l'influence de l'effluve, étudiée en 1872 par Thénard¹ fut réalisée en 1907 par MM. Chapman, Chadwick et Ramsbottom² à l'aide de la lumière ultra-violette. C'est à l'effet de l'étincelle électrique dans l'oxygène de l'air qu'on doit la découverte de l'ozone par Schönbein en 1844, et en 1900 M. Lenard³ signala le même phénomène sous l'action du rayonnement ultra-violet.

M. Warburg [en partie en collaboration avec MM. Leithäuser, Pohl et Noda] a étudié de plus près les conditions physiques qui accompagnent des réactions, produites dans les gaz, par les décharges électriques et démontra qu'elles ne suivent plus la loi de Faraday. Ces réactions ne sont donc point assimilables au phénomène de l'électrolyse, mais, étant réversibles, elles ont plusieurs analogies avec les réactions photochimiques⁴.

Dans le *Radium* du mois d'Août 1909, j'ai décrit l'action chimique provoquée sur l'eau distillée par les rayons ultra-violetes, émis par une lampe à mercure en quartz. L'hydrogène seul est mis en liberté et l'oxygène, en se combinant à l'eau, forme de l'eau oxygénée. On peut considérer cette réaction comme une *forme anormale* de décomposition de l'eau, et, puisque la quantité d'hydrogène libéré équivaut bien

à celle de l'eau oxygénée, dissoute dans l'eau, elle peut se représenter par la formule :



Il a été intéressant d'étudier si cette réaction, qui est d'ailleurs limitée à des petites quantités, ne se laissait pas reproduire à l'aide de l'aigrette.

Pour éviter une simple électrolyse on ne pouvait employer dans ces expériences de l'eau liquide mais seulement de la vapeur. Il est vrai que de nombreuses publications ont déjà paru sur la décomposition de la vapeur d'eau par étincelle électrique. Le premier mémoire sur ce sujet de Perrot¹ remonte à un demi-siècle; récemment MM. J.-J. Thomson, Chapman et Lidbury, Holt et Hopkinson² se sont occupés de la question; les deux derniers surtout dans le but de démontrer que la séparation de l'oxygène et de l'hydrogène de la vapeur d'eau, décomposée par étincelle électrique, est due à la différence des vitesses de diffusion de ces deux gaz et non à un effet de l'électrolyse.

Or, si, pendant toutes ces recherches, on n'a pas remarqué de surproduction d'hydrogène accompagnée de la formation d'eau oxygénée, cela s'explique facilement.

Le peroxyde d'hydrogène se décompose à une température qui dépasse 60°, en dégageant son oxygène: on obtenait donc, comme produit définitif de dissociation, les deux gaz dans la proportion normale d'un volume d'oxygène à deux d'hydrogène.

Pour éviter cet inconvénient je me suis servi de vapeur d'eau saturée à la température ordinaire et j'ai réussi à obtenir le résultat prévu, analogue à celui qui a été observé précédemment pour les rayons β du radium et les rayons ultra-violetes.

1. *Ann. Chimie et Physique*, (1861) 161.

2. *Philosoph. Mag.*, 46 (1908) 92. Analysé dans *Le Radium*, Janvier 1909.

1. *C. R.*, 74, 1280 et 75 (1872) 118.

2. *Journ. Chem. Soc.*, (1907) 942.

3. *Ann. de Phys.* IV-4 (1900) 486.

4. Voir dans le *Jahrbuch. d. Radioakt.*, 6 (1909) 181-229, l'article où M. WARBERG passe en revue un certain nombre de travaux, exécutés par lui et ses élèves, sur l'effet de l'effluve électrique.

Dispositif expérimental.

L'appareil que j'ai employé pour ces expériences est représenté sur les figures 1 et 2. La figure 1 reproduit une partie de l'appareil qui m'avait servi

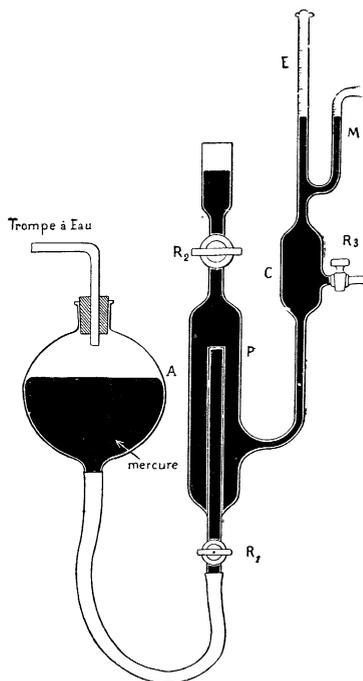


Fig. 1.

dans mes expériences précédentes; la figure 2 est un nouvel appareil qui se fixe sur la partie M de la

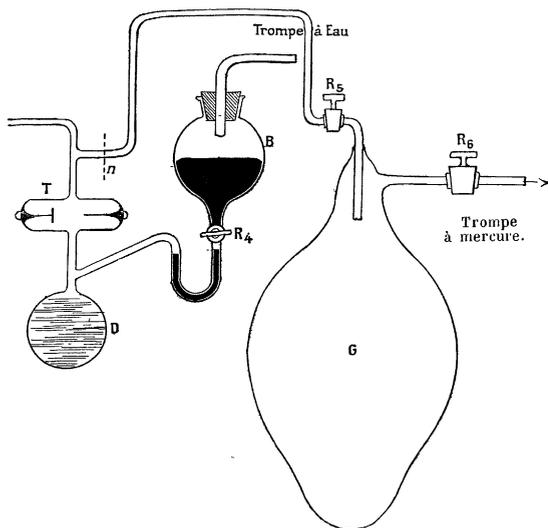


Fig. 2.

figure 1. Il ressemble à celui qui est décrit en détail dans l'article: « Sur la décomposition de l'eau par les rayons β du radium et les rayons ultra-violet »¹.

Pour se débarrasser des gaz, absorbés dans l'eau distillée, on la soumettait à l'ébullition prolongée,

puis on la refroidissait dans un vase hermétiquement fermé. On faisait le vide dans l'appareil, on chauffait bien ses parois pour éviter les traces d'air qui pourraient après être absorbées par l'eau.

Pendant que le mercure remplissait l'ampoule A, le purgeur P et le cylindre C (mais pas les tubes E et M, comme cela est représenté sur le dessin), on faisait couler l'eau de l'ampoule B, où elle avait été bouillie encore une fois sous pression réduite et à la température ordinaire, dans l'ampoule D (du volume de 10 cm³). Pour empêcher tout contact des gaz provenant de la décomposition de la vapeur avec la graisse du robinet R₃, on mettait un peu de mercure dans l'ampoule B et on le faisait descendre dans le tube, coudé en U, qui mène à l'ampoule D.

Il a été très important d'avoir la pleine certitude que l'aigrette se produit dans la vapeur d'eau pure, puisque les moindres traces d'air auraient donné de l'ozone. La méthode, employée ordinairement pour faire un bon vide sur l'eau, consiste à la congeler d'abord dans l'air liquide. J'ai remarqué cependant en congelant l'eau, qui a été préalablement bouillie, de nombreuses petites bulles se former dans la glace. Ces bulles peuvent bien provenir des gaz qui n'étaient pas complètement extraits ou entre temps absorbés dans l'eau, et si petites qu'elles soient, l'air qu'elles contiennent reste enfermé dans la glace pendant que la trompe est en action; il s'échappe sans qu'on puisse le constater facilement, quand la glace commence à fondre.

J'ai donc préféré me servir de la méthode employée précédemment dans les essais sur l'action des autres formes de rayonnement sur l'eau. Le robinet R₅ étant fermé et R₆ ouvert, je faisais le vide dans le ballon G, dont le volume était important par rapport à celui de l'appareil. Un bon vide une fois atteint, j'ouvrais pour un instant le robinet R₃; l'air de l'appareil répandait dans le ballon G, entraînant seulement peu de vapeur. Je remettais alors la trompe en marche, absorbais la vapeur facilement dans le flacon à anhydride phosphorique et refaisais le vide dans le ballon G.

Après avoir répété cette manipulation plusieurs fois, et ayant constaté à la jauge de Mac-Leod que la pression de l'air sec était inférieure à 1/500 de millimètre, on fermait l'appareil à la lampe, à l'endroit marqué sur la figure par le trait *n*. La méthode décrite a deux avantages: elle empêche la diffusion de la vapeur dans la trompe, comme la congélation, et les moindres traces d'air se dégagent encore de l'eau, pendant qu'on fait le vide; elle est donc, en même temps, plus certaine, plus commode à manier et moins coûteuse que la congélation.

L'aigrette jaillissait dans le tube T, entre la pointe, formée d'un fil de platine étiré de 0,1 mm d'épaisseur et un petit disque aussi en platine, de 2 cm.

de diamètre, qui se trouvait à la distance de 5 mm. On réunissait la pointe au pôle négatif d'une forte machine électrostatique de Wimshurst à 10 plateaux ; le disque était mis à la terre, ou en communication avec le pôle positif.

Les tubes E et M servaient de manomètre ; la partie supérieure du tube E étant aussi remplie de vapeur d'eau saturée, ce manomètre marquait la pression indépendamment de la température ambiante, mais l'échauffement de la vapeur et du gaz, provenant de sa décomposition, exerçait une certaine influence et exigeait une correction, d'ailleurs très facile. Cet échauffement ne dépassait jamais 4 à 5°.

Observations.

Le manomètre signalait une augmentation de pression depuis le moment où la machine électrostatique se mettait en marche ; cet accroissement de pression n'était pas proportionnel au temps, mais diminuait visiblement et cessait tout à fait au bout d'un quart d'heure environ. Un état d'équilibre s'établissait alors et l'effet de l'aigrette semblait être nul si l'on prolongeait l'expérience.

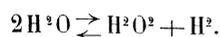
Après avoir arrêté la machine, j'attendais que l'équilibre thermique soit établi dans l'appareil pour pouvoir faire la correction de température et je faisais passer le gaz recueilli dans le tube eudiométrique E, où je mesurais son volume et, en le combinant par étincelle avec oxygène, je m'assurais que c'était de l'hydrogène pur.

L'eau retirée de l'ampoule D ne contenait pas d'eau oxygénée en quantité qui pût être mise en évidence par les réactions chimiques les plus sensibles. Mais si l'on découpait de l'appareil le tube T et le lavait avec de l'eau distillée, en y ajoutant quelques gouttes d'iode de potassium amidonné, on observait de suite l'apparition d'une belle coloration bleue.

Il semble donc que l'eau oxygénée se forme à l'état de vapeur au voisinage de la cathode, et se dépose lentement sur les parois environnantes.

Ces résultats prouvent que la réaction, provoquée par l'aigrette, suit la formule donnée dans l'introduction. Quant à l'état d'équilibre, qui a été aussi observé sous l'action des rayons β et des rayons ultra-violet, je crois qu'il faut l'expliquer par la recombinaison de l'hydrogène à l'eau oxygénée.

La réaction se poursuit donc dans les deux sens sous la forme probable :



Il est évident que cet état d'équilibre, qui peut être défini par la quantité d'hydrogène produit (plus facilement accessible aux dosages que celle de l'eau oxygénée), dépend de la température de la vapeur, de la distance de la pointe au plateau, du voltage, etc.

Mais il est important de prévenir que, dans les mêmes conditions, la quantité d'hydrogène obtenue varie beaucoup, suivant l'état de la pointe.

Pour la pointe fraîchement étirée, j'ai obtenu 525 mm³ d'hydrogène (volume mesuré à la pression atmosphérique) sur 22 cm³ environ qu'occupait la vapeur d'eau saturée, c'est-à-dire à peu près 2,4 pour 100. Dans une deuxième expérience, avec la même pointe qui semblait s'être un peu oxydée, j'ai recueilli seulement 180 mm³ d'hydrogène faisant 0,8 pour 100 du volume qu'occupait la vapeur décomposée, et la troisième expérience, exécutée sans nettoyage de la pointe, dans les mêmes conditions, montra un effet presque négligeable.

Les résultats de ces trois expériences sont reproduits graphiquement sur la figure 5, qui donne des

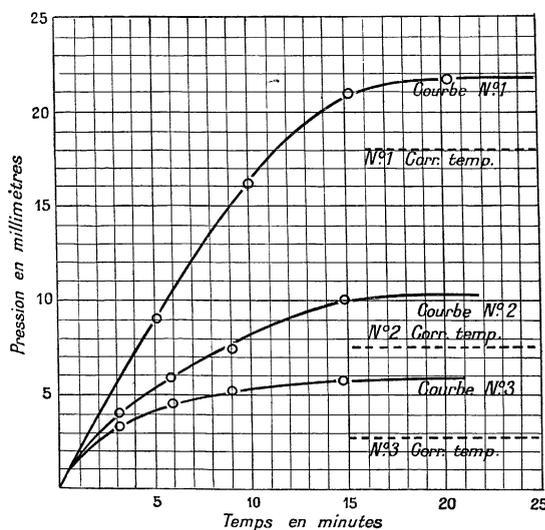


Fig. 5.

courbes de pression du gaz provenant de la décomposition en fonction de temps.

Le volume occupé par la vapeur et l'hydrogène formé restait constant pendant la durée de chaque expérience (sauf une petite correction, due au déplacement du niveau du mercure dans le tube M). La quantité d'hydrogène libéré était donc proportionnelle à l'accroissement de pression et peut être mesurée directement par la courbe, si l'on connaît le volume total du gaz à la pression atmosphérique, qui est indiqué plus haut.

Ces courbes demandent encore une correction de température, puisque, comme je l'explique dans « le dispositif expérimental », l'augmentation de pression marquée par le manomètre pendant le passage du courant est due en partie à l'échauffement par l'aigrette.

J'indique donc sur la figure pour les trois cas la position du manomètre au moment de l'équilibre thermique dans l'appareil et le lecteur peut lui-même

faire la correction de température pour tous les points des courbes. J'ai préféré reproduire ici des points originaux, notés pendant la marche de l'expérience.

Discussion des résultats.

Pour expliquer les résultats obtenus on peut envisager le phénomène de deux façons :

1° La décomposition de la vapeur d'eau se passe sous l'influence de la lumière ultra-violette qui accompagne l'aigrette ;

2° Cette décomposition est un effet d'ionisation, produite dans la vapeur par les électrons, sortant de la pointe.

La première façon de voir a été discutée pour le cas de production de l'ozone et plusieurs réactions chimiques par M. Warburg dans l'article du *Jahrbuch* cité plus haut.

M. Warburg fait ressortir que l'action chimique est concentrée dans la partie lumineuse des tubes à décharge et qu'elle varie avec la luminosité de l'effluve. Mais il constate, d'autre part, qu'il n'a jamais réussi à produire, ni par le rayonnement ultra-violet, accompagnant l'effluve, ni par la décharge dans les tubes de Geissler (ce rayonnement agissant à travers le quartz), une action chimique aussi puissante que par l'effluve électrique, passant directement dans les gaz.

Or l'aigrette dans la vapeur d'eau est très peu lumineuse et, si l'on tient compte de l'analogie avec les rayons β du radium, c'est la deuxième explication qui semble être la plus probable.

M. Bose ¹, qui, parmi plusieurs réactions chimiques produites par les rayons cathodiques, a étudié aussi la décomposition de la vapeur d'eau, a observé d'abord une forte surproduction d'hydrogène, puis, après un certain temps, un dégagement d'oxygène par les parois du tube à essais. Je m'explique cette observation par la formation d'eau oxygénée, qui, se produisant simultanément avec l'hydrogène, se déposait, comme dans mes expériences, sur les parois, et en se décomposant ensuite lentement dégagait son oxygène.

Comme cause probable de la décomposition de l'eau par les rayons ultra-violets, j'ai indiqué l'effet Hertz-Hallwachs produit sur les poussières et les petites impuretés dans l'eau, qui a été observé précédemment par M. E. Bloch ².

Ainsi, on peut risquer la conclusion que la décomposition de l'eau sous la forme anormale représentée par la formule :



se produit généralement comme suite de l'ionisation de l'eau ou de sa vapeur par un rayonnement des corpuscules négatifs. Mais elle n'est accessible à l'observation qu'à la température où l'eau oxygénée ne se décompose pas à son tour.

Je tiens à remercier Mme Curie et M. Debierne de l'intérêt bienveillant qu'ils ont montré pour ces recherches.

[Manuscrit reçu le 28 juillet 1910.]