

Recherches sur les conditions dans lesquelles le peroxyde d'hydrogène se décompose.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXX, n^o 7, pp. 32-55, 1895.)

Depuis la découverte du peroxyde d'hydrogène par Thénard (1818), on sait qu'une solution de cette substance ne peut être conservée indéfiniment. Il s'accomplit, dans son sein, un travail de décomposition d'autant plus actif que la température est plus élevée; la lumière elle-même paraît participer à ce travail en raison de son intensité.

Ces deux agents physiques, chaleur et lumière, sont-ils une cause immédiate ou indirecte de la conversion du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau? Cette question, que l'on a pu se poser depuis longtemps, ne paraît avoir été résolue que récemment. Plusieurs chimistes avaient déjà constaté que si la solution de peroxyde d'hydrogène est exempte de toute matière fixe, elle supporte bien mieux une élévation de la température, quand R. Wolfenstein (*) montra que l'on pouvait même lui faire subir une distillation sous pression réduite, aux environs de 80°, de manière à la débarrasser presque complètement de l'eau dans laquelle elle se trouvait dissoute, sans en détruire une quantité notable.

Il découle nécessairement de cette observation que, tout au moins jusque 80°, la température n'a pas une action directe en rapport avec l'activité de la décomposition qui avait été constatée dans les circonstances ordinaires. La chaleur paraît, par conséquent, se borner à favoriser l'accomplissement d'un acte dont la cause doit se trouver ailleurs, de même qu'elle accélère une saponification ou une hydrolyse, sans en être la cause.

(*) *Berichte der Chem. Gesellschaft*, t. XXVII, p. 3307, 1894.

Les recherches qui ont été faites ont appris aussi qu'en dehors des causes chimiques proprement dites de destruction du peroxyde d'hydrogène, savoir : les phénomènes d'oxydation ou de réduction dus à cette substance et qui sont faciles à concevoir, il en est d'autres, moins bien expliquées, que l'on a qualifiées de *causes catalytiques*. Sous leur influence, le peroxyde d'hydrogène se détruit sans qu'il soit possible de constater une altération chimique des substances dont la présence amène cette destruction. Ainsi, certains métaux, non directement oxydables, tels que le platine ou l'or, certaines substances en poudre ou substances poreuses, telles que le peroxyde de manganèse ou de plomb, le charbon de bois, décomposent le peroxyde d'hydrogène. En outre, les alcalis solubles produisent le même effet sans éprouver eux-mêmes une altération visible, tandis qu'au contraire les solutions acides ralentissent cette décomposition, si elles ne l'arrêtent pas complètement.

La plus grande stabilité d'une solution de peroxyde d'hydrogène, à mesure qu'elle contient moins de matières fixes, s'explique aisément et l'on conçoit qu'une solution absolument pure et, si possible, hors de tout contact avec une matière solide, devra se trouver à son maximum de stabilité.

L'explication de ces phénomènes de *catalyse* a tenté plus d'un chimiste. Néanmoins, si l'on rapproche ce qui a été publié sur cet objet, on ne trouve guère qu'une seule interprétation plausible, et encore n'est-elle pas applicable à tous les cas (*). Elle embrasse seulement ceux où la matière *catalysante* est oxydable ou, mieux encore, susceptible de plusieurs degrés successifs d'oxydation. Elle résout le problème en concevant un cycle de réactions ramenant continuellement la matière catalysante à son état primitif, de sorte qu'il suffirait d'un atome ou d'une molécule de celle-ci pour détruire, à la longue, une quantité quelconque de peroxyde d'hydrogène.

Par exemple, Schöne explique comme il suit l'action de l'iodure de potassium sur le peroxyde d'hydrogène :

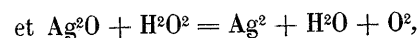
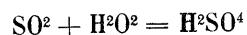
- 1) $2KI + 2H_2O = 2KOH + 2HI$;
- 2) $2KOH + H_2O_2 = K_2O_2 + 2H_2O$;
- 3) $2HI + H_2O_2 = I_2 + 2H_2O$;
- 4) $I_2 + K_2O_2 = 2KI + O_2$.

(*) Voir surtout : ÉM. SCHÖNE, *Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 237, 1878.

La stabilité plus grande de H^2O^2 en présence des acides tiendrait à ce que ceux-ci neutraliseraient les hydrates basiques à mesure de leur formation, et non, comme Schönbein et puis Meissner l'ont pensé, à ce que les acides formeraient une combinaison avec le peroxyde d'hydrogène.

Cependant des observations récentes, dues à G. Tamman (*), font planer un doute sur la théorie de Schöne. D'après ce chimiste, la destruction de H^2O^2 ne serait pas en relation simple avec la quantité d'alcali. Des vases de verre contenant la même proportion de réactifs (KOH , H^2O^2 , aq) ont été, dans le même temps, le siège de décompositions dont la vitesse a varié du simple au décuple et au delà. Tamman conclut de ses expériences que la cause *immédiate* de la destruction de H^2O^2 ne doit pas être cherchée dans les alcalis solubles, mais plutôt dans l'état particulier de la surface du verre des flacons employés. Il en serait donc des alcalis comme de la température ou de l'intensité lumineuse elle-même. Les alcalis favoriseraient la décomposition, mais ne la provoqueraient pas.

En résumé et abstraction faite des cas où il y a, d'une manière évidente, oxydation ou réduction des corps réagissant avec le peroxyde d'hydrogène, cas qui peuvent être exprimés par les réactions typiques suivantes :



nos connaissances sur la catalyse de H^2O^2 ne sont pas beaucoup plus étendues qu'elles ne l'étaient au temps de Thénard.

Cette remarque m'a engagé à faire quelques essais sur les causes physiques possibles de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Mon travail n'est pas achevé, mais comme la manipulation de cette fragile substance ne peut se faire pendant les mois chauds de l'été, j'ai cru pouvoir faire connaître, d'une manière sommaire, les résultats acquis jusqu'à présent, me réservant de les compléter, ainsi qu'il conviendra, pendant l'hiver prochain.

(*) *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. IV, pp. 441-443, 1889.

Direction des recherches nouvelles.

Dans un travail que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie dans la séance du 2 juillet 1892, j'ai montré, en collaboration avec M. Marcel Lucion (*), que la pression osmotique qui se développe dans une solution d'un sel, à la faveur de la concentration, peut exercer une action décomposante sur certains corps en état d'abandonner de l'eau.

Par exemple, l'hydrate de cuivre, de précipitation récente, se résout plus vite en oxyde de cuivre CuO et en eau au sein de solutions plus ou moins concentrées, qu'au sein de l'eau pure. Un milieu à pression osmotique peut, d'après cela, être regardé comme secondant la formation de l'eau; c'est que, dans son sein, l'équilibre chimique d'un système en état de produire de l'eau n'est pas plus possible que dans un milieu où la masse actuellement active de l'eau est trop faible pour faire contre-poids à la réaction qui a l'eau pour produit.

On peut donc se demander si le peroxyde d'hydrogène, dont la conservation se réalise et se conçoit très bien quand il n'est au contact d'aucun corps étranger, ne serait pas sensible à la pression osmotique de la solution d'un corps auquel il se trouverait mêlé. C'est à l'expérience de répondre et c'est un premier point que j'ai essayé de fixer.

Il en est un autre. J'ai constaté dans un travail récent (**), que la tension superficielle du peroxyde d'hydrogène est bien différente de celle de l'eau; elle n'en est environ que la moitié. Cette différence doit s'accuser aussi, mais d'une autre manière, bien entendu, lorsque l'eau ou le peroxyde d'hydrogène se trouvent au contact d'un corps solide. La tendance à mouiller le corps solide doit être plus grande dans l'eau et il est permis de se demander s'il n'y a pas dans cette *tendance* la cause de la formation d'eau aux dépens du peroxyde d'hydrogène, tout comme on conçoit que la pression osmotique peut rompre un équilibre chimique. Si le corps solide est constitué de manière à présenter des courbures accentuées ou des pointes, en un

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXIV, p. 21, 1892.

(**) *Idem*, 3^e série, t. XXIX, pp. 363-384, 1895.

mot, s'il est strié ou en poudre fine, il offrira, comme on sait, un dégagement facile au gaz oxygène résultant de la décomposition de H_2O_2 ; le départ de ce corps de la réaction sera nécessairement favorable à l'achèvement de l'acte chimique.

Peut-être objectera-t-on que les causes invoquées ici sont bien faibles, si tant est qu'elles soient réelles, et qu'elles ne représentent que des *tendances*, et rien au delà. Je ferai remarquer que l'on connaît déjà des cas où le sens d'une réaction se trouve déterminé par une *tendance* plutôt que par une cause tangible. Pour ne pas sortir de notre sujet, je rappellerai que ce qui détermine le peroxyde d'hydrogène lui-même à agir tantôt comme oxydant, tantôt comme réducteur, est affaire de tendance. *En solution acide*, le peroxyde d'hydrogène *réduit* les oxydes supérieurs de plomb ou de manganèse pour en faire des bases que l'acide dévore; *en solution alcaline*, il oxyde les oxydes basiques de plomb ou de manganèse pour les rapprocher de l'état acide que recherchent les alcalis. Lenssen (*) a qualifié, pour ces motifs, le peroxyde d'hydrogène d'*oxydant alcalipathique* et de *réducteur acidipathique*. On accordera, je crois, qu'il est moins malaisé de concevoir la décomposition d'un corps que le renversement de ses fonctions sous l'influence du milieu dans lequel il se trouve.

L'impossibilité d'expliquer les phénomènes de décomposition du peroxyde d'hydrogène par la seule action d'agents chimiques, a d'ailleurs été reconnue dès le principe. Thénard a invoqué l'*électricité*, parce que, selon lui, « ils ne dépendent ni de la chaleur, ni de la lumière (**) »; mais il ne s'est pas expliqué sur ce point. Bayley (***) place à côté de la *catalyse chimique* une action physique ayant son siège à la surface des corps chimiquement indifférents; il ne s'en explique toutefois pas davantage. Plus récemment, Liveing (iv) admet qu'au contact de deux corps, il y a une tendance à la formation d'une combinaison chimique si celle-ci doit avoir pour résultat une diminution de la tension superficielle. Cette manière de voir est

(*) *Jahresbericht*, p. 67, 1860.

(**) *Annales de chimie et de physique*, t. IX, p. 98, 1818.

(***) *Phil. Mag.*, 3^e série, t. VII, p. 126.

(iv) *Beiblätter*, t. XII, p. 171.

contraire à ce que l'on sait aujourd'hui sur la tension superficielle du peroxyde d'hydrogène, car celle-ci étant *plus faible* que la tension de l'eau, on ne conçoit pas, dans les idées de Liveing, la diminution de sa stabilité au contact des métaux.

Il résulte de tout ceci que c'est bien à l'expérience que nous devons demander un complément de renseignements. Je passe donc à la relation des faits que j'ai pu observer; mais, je tiens à le répéter, le travail présent ne doit encore être considéré que comme un travail d'*orientation* qui attend son complément de recherches à venir.

Expériences nouvelles.

Les expériences que j'ai faites peuvent se diviser en deux groupes : 1^o celles qui se rapportent directement à la tension superficielle; elles sont les moins nombreuses; 2^o celles qui sont destinées à nous renseigner sur l'efficacité de la pression osmotique; celles-ci, toutefois, ne sont pas indépendantes d'actions chimiques plus ou moins compliquées.

Le peroxyde d'hydrogène qui m'a servi est celui que j'avais purifié, par distillation, pour l'examen des propriétés physiques que j'ai fait connaître dans deux articles précédents (*). Je ne reviendrai donc pas sur la préparation de ce corps; néanmoins, j'ajouterai qu'ayant acidifié une partie du produit à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour assurer sa conservation, je me suis débarrassé de cet acide en traitant la solution de peroxyde d'hydrogène par du *carbonate d'argent* fraîchement précipité et lavé. La perte en H_2O_2 a été insignifiante.

PREMIER GROUPE D'EXPÉRIENCES.

Première expérience.

J'ai poli la surface intérieure d'une capsule de platine, à l'aide d'une peau dépouillée de son épiderme, de manière à en faire un miroir ne présentant plus à l'œil la moindre strie ou aspérité. Après avoir dégraissé le métal par un lavage soigné à l'alcool et à l'éther,

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXIX, pp. 363-479, 1895.

j'ai versé dans la capsule une solution de peroxyde d'hydrogène à 38 %, qui avait été exposée dans le vide pour chasser les gaz dissous. *Il ne s'est pas dégagé la moindre bulle de gaz.* J'ai chauffé ensuite la capsule et son contenu au bain-marie jusque vers 60° sans qu'il se manifestât davantage une décomposition. A une température plus élevée toutefois, 70° à 80°, il y eut mise en liberté de petites bulles gazeuses.

Cette expérience prouve que, jusque vers 60°, le platine, contrairement à ce que l'on a cru, n'a pas, *par lui-même*, d'action décomposante sur H²O².

Deuxième expérience.

A l'aide d'une fine pointe en acier, j'ai strié légèrement, d'une façon à peine visible, la surface intérieure de la capsule et j'y ai versé de nouveau la solution de H²O². A la température de la salle (12°), quelques rares bulles ont apparu à l'endroit des stries; mais en élevant la température au bain-marie, les stries se sont marquées d'une manière évidente et sont devenues le siège d'un dégagement continu de gaz. Il paraît donc démontré que la cause de la catalyse du peroxyde d'hydrogène réside dans l'état de la surface du métal plutôt que dans sa nature chimique. La décomposition n'est continue que si, par suite de la *courbure* du liquide sur les stries du métal, l'oxygène trouve une issue.

Troisième expérience.

Une solution de H²O² à 70 % environ, contenue, cette fois, dans un vase en verre, a été agitée en y insufflant, à l'aide d'une trompe, un courant d'air émanant d'un tube en verre, en vue de multiplier la surface libre. Si le tube en verre débite de grandes bulles d'air, la décomposition de H²O² se produit lentement; mais si le tube en verre est *capillaire*, la masse de la solution se trouble bientôt et le dégagement d'oxygène devient plus abondant.

Il résulte encore de là que la décomposition de H²O² est achevée quand la matière est contrainte à se courber en surfaces de très petit rayon. La *courbure* est-elle immédiatement la cause de la décomposition ou la favorise-t-elle seulement en facilitant le départ des gaz

dissous? C'est là un point qui reste à élucider. Comme les faits repris sous cette expérience n° 3 seront soumis à un contrôle ultérieur, je ne reproduirai pas aujourd'hui les résultats de la *titration* des liquides.

Quatrième expérience.

Les faits relatés tendent à prouver que réellement la tension qui se développe au contact de H²O² et du platine, ou bien à la surface libre, exerce une action décomposante. On pourrait dire que si le H²O² est amené à devoir se courber suivant un rayon propre à l'eau pure, il y aura production d'eau et par conséquent d'oxygène, de manière à satisfaire aux conditions physiques nouvelles. Mais s'il en est ainsi, il faut que l'accélération de la décomposition due à la présence d'alcalis, ou le retard de la décomposition dû aux acides, ait également son origine dans une variation de la tension superficielle. Pour vérifier cette conclusion, j'ai mesuré la tension superficielle d'une solution alcaline comparativement avec une solution acide.

J'ai préparé une solution A de HCl contenant 9^m89 d'acide pour 100 centimètres cubes; elle avait une densité de 1.043; puis une solution B de même densité d'hydrate de potassium et j'ai mesuré leur hauteur d'ascension dans un même tube capillaire et à la même température (23°); j'ai trouvé comme moyenne de trois séries d'observations :

pour A	0 ^m 03726
» B	0 ^m 03860

La comparaison de ces nombres nous donne immédiatement la valeur relative de la tension superficielle, puisque toutes les autres conditions sont égales. On trouve :

$$\frac{0^m03726}{0^m03860} = 0^m9633,$$

c'est-à-dire que la tension superficielle de la solution acide est de 3.47 % plus faible que celle de la solution alcaline de même densité. Il y a donc, sous le rapport de la tension, une différence physique moins grande entre une solution acide et une solution de H²O²; le

facteur physique devra être moins actif. Il est bien entendu que les actions chimiques possibles entre l'alcali et H^2O^2 , ou entre l'acide et H^2O^2 , s'ajouteront, de leur côté, au facteur physique que je signale.

On sait de longue date, d'autre part, que la tension superficielle de l'eau est diminuée dans une proportion notable par de petites quantités d'alcool ou d'éther; or, ces substances donnent aussi de la stabilité aux solutions de H^2O^2 , ce qui se comprend aisément à présent. Néanmoins, avant de tirer une conclusion générale de ces faits, il convient d'attendre leur confirmation par des recherches complémentaires.

SECOND GROUPE D'EXPÉRIENCES.

J'ai mesuré l'action décomposante exercée par des solutions diverses de sels et d'acides sur le peroxyde d'hydrogène, dans des conditions variées de concentration.

A cet effet, j'ai abandonné dans un thermostat, chaque fois 3 centimètres cubes d'une solution de H^2O^2 avec 5 grammes des diverses solutions, pendant un temps déterminé, et j'ai titré le peroxyde d'hydrogène restant, à l'aide de permanganate de potassium en solution acide.

Pour arriver à des résultats comparables, il est de toute nécessité de faire choix d'abord de vases en verre dont l'action de surface soit autant que possible la même. J'ai donc, par des essais préalables, déterminé la vitesse de décomposition, dans des tubes de verre dur, de solutions contenant la même proportion de H^2O^2 et de sels.

En opérant exactement à la même température et dans le même temps, les résultats devaient être les mêmes si l'action de surface du verre était la même. Sur trente tubes essayés, j'en ai trouvé vingt et un dans lesquels la décomposition s'est faite avec une égalité satisfaisante (les différences comportaient entre ces tubes au plus 0.12 % de la quantité de H^2O^2 à déterminer).

Je me suis trouvé de la sorte en état de comparer *en même temps* vingt et une solutions.

Les sels et les acides ont été choisis nécessairement parmi les substances *passant* pour ne pas réagir chimiquement avec le peroxyde d'hydrogène; les corps oxydables et tous les sels des métaux lourds se trouvèrent donc exclus.

J'ai préparé des solutions *équimoléculaires* contenant par molécule-gramme de sel *sec* 38,5 molécules-grammes d'eau. Cette proportion a été choisie parce que, pour le moins soluble des sels que j'ai employés, le chlorure de baryum, elle représente une solution *saturée* à la température ordinaire (100 grammes de $BaCl^2$ demandent en effet 333^{gr}27 d'eau pour se dissoudre).

On le voit, si toutes les solutions sont équimoléculaires, elles ne se correspondent pourtant pas au point de vue de la saturation et elles représentent un ensemble *varié*, simplifié seulement en ce sens qu'un même poids de solution renfermait le même nombre de molécules.

Un essai m'ayant appris que ces solutions ne détruisent le peroxyde d'hydrogène à la température ordinaire qu'avec une extrême lenteur, j'ai opéré, en premier lieu, à la température constante de 65°. D'autre part, il convient d'opérer sur une solution de H^2O^2 dont la concentration ne soit pas trop forte, sinon les résultats cesseraient d'être comparables. En effet, si la solution est trop riche, la vitesse de réaction devient telle, avec certains sels, que la chaleur résultant de la décomposition de H^2O^2 n'a plus le temps de s'écouler, la température s'élève et l'on ne se trouve plus dans des conditions physiques égales.

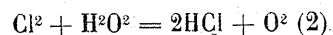
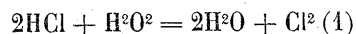
Les tubes contenant les solutions (5 grammes) ont donc été chargés de 5 centimètres cubes d'une solution de H^2O^2 titrant 36,18 %. Ils étaient fermés par un bouchon muni d'un tube *capillaire* livrant passage aux gaz; ils ont été exposés ensemble dans le thermostat, pendant cinq heures sur un support permettant de les manœuvrer en une fois. Comme le titrage des vingt et une solutions exige près de trois heures, la décomposition de H^2O^2 a été arrêtée après cinq heures d'exposition à 65° en plongeant, à la fois, tous les tubes dans de l'eau glacée. A la température de 0°, la décomposition est insensible, même après trois heures.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus comme moyenne de trois séries.

Ce tableau conduit à des conclusions inattendues. On voit d'abord que l'acide chlorhydrique, *au titre employé*, ne donne aucune stabilité au peroxyde d'hydrogène: au contraire, il fait partie des corps les plus délétères; l'acide nitrique aussi détruit rapidement le H^2O^2 . Les acides sulfurique et phosphorique ont une action conservatrice sensiblement égale, *mais qui ne s'écarte pas notablement de l'effet exercé par*

Numéros.	Solutions.	Titre en H ² O ² .	Chute du titre (*)	Numéros.	Solutions.	Titre en H ² O ² .	Chute du titre (*)
1	HCl	6,34	29,84	12	SrCl ²	31,47	4,71
2	HNO ⁵	19,21	16,97	13	BaCl ²	32,29	3,89
3	H ² SO ⁴	33,21	2,97	14	AlCl ³	25,29	10,89
4	H ³ PO ⁴	33,62	2,56	15	Li ² SO ⁴	32,75	3,43
5	LiCl	29,48	6,70	16	Na ² SO ⁴	32,45	3,73
6	NaCl	30,87	5,31	17	MgSO ⁴	31,22	4,96
7	KCl	31,07	5,11	18	KNO ⁵	32,90	3,28
8	RbCl	31,54	4,64	19	NaNO ⁵	32,97	3,21
9	CsCl	31,86	4,32	20	K ² CO ³	—	36,18
10	MgCl ²	28,05	8,13	21	Na ² CO ³	—	36,18
11	CaCl ²	32,29	3,26				

certaines sels. On remarquera que H²SO⁴ et H³PO⁴ sont sans action chimique de réduction ou d'oxydation sur H²O², tandis qu'il n'en est pas de même de HCl ou de HNO⁵. Le premier de ceux-ci réagit suivant les équations



mais sans la formation de la moindre trace d'acide oxygéné du chlore. Je me suis assuré du fait par des essais spéciaux : le nitrate d'argent précipite tout le HCl à l'état de AgCl, même quand l'acide a servi à la destruction de plus de cinq fois son poids de H²O² (**). L'acide nitrique peut être réduit par H²O², mais je n'ai pas encore fait d'essai spécial à cet égard.

(*) Le titre à l'origine était 36,18 (voir plus haut).

(**) Je tenais à m'assurer de ce point parce qu'on peut se demander si la présence de HCl dans une solution de H²O² ne produit pas une substance chlorée *explosible* (voir, à cet égard, mon travail sur la couleur de H²O²).

Si nous comparons à présent l'effet des solutions de sels, nous constatons que ceux-ci, comme les acides, exercent les uns une action relativement conservatrice, les autres une action décomposante. Celle-ci est d'autant plus énergique que les sels dérivent de bases plus faibles et d'acides plus en état d'être oxydés, ou réduits, par le peroxyde d'hydrogène.

En effet, les sulfates de lithium ou de sodium ont produit une chute du titre de 3,45 ou de 3,73 seulement. Le chlorure de magnésium, d'autre part, produit une chute de 8,13; le chlorure d'aluminium, une autre de 10,89, et les carbonates de sodium et de potassium ont tout détruit.

Ces faits tendent à démontrer que le peroxyde d'hydrogène n'est pas une substance neutre, mais qu'il remplit une fonction *acide* vis-à-vis des sels. Il les *hydrolyse* en bases et en acides plus profondément que ne le fait l'eau elle-même, et dans la mesure dictée par les masses en présence ainsi que par la puissance relative des bases et des acides proprement dits.

L'action des sels sur H²O² apparaît donc sous une forme qu'on peut esquisser, à grands traits, de la manière suivante :

Les sels en solution équimoléculaire, qui ne sont pas *démontés* (*hydrolysés*) par le peroxyde d'hydrogène, exercent une action décomposante sensiblement égale (comparez surtout les sulfates et les nitrates); l'espèce chimique ne paraît donc pas jouer un rôle prépondérant. La décomposition a une cause physique, sans doute la *pression osmotique*, si tant est que celle-ci dépende plutôt du nombre de molécules en jeu que du degré de saturation de la solution. Peut-être la tension superficielle joue-t-elle également un rôle; c'est à vérifier.

Si, au contraire, les sels sont *démontés* par H²O², la base et l'acide qui en résultent agissent individuellement sur le peroxyde d'hydrogène restant. La quantité de peroxyde décomposée dans un temps donné sera alors la somme de l'effet de la base et de l'effet de l'acide.

J'ai vérifié la fonction acide de H²O² par les expériences suivantes :

1° Si l'on verse peu à peu une solution de H²O² dans une solution d'un carbonate alcalin, le gaz qui se dégage est de l'oxygène presque pur; mais si l'on fait l'inverse, c'est-à-dire si l'on maintient le H²O² en excès en y versant la solution de carbonate, le gaz qui se dégage donne avec l'eau de baryte un abondant précipité de BaCO³. On arrive, de cette façon, à décomposer presque complètement le carbo-

nate alcalin en CO^2 et en hydrate d'oxyde (ou de peroxyde?) alcalin qui continue à réagir avec H^2O^2 et le détruit. En un mot, l'acide carbonique est déplacé par H^2O^2 .

2° Si à une solution étendue de chlorure ferrique, non basique, dont la couleur est jaune clair, on ajoute une solution de peroxyde d'hydrogène, on voit la couleur se foncer aussitôt et prendre la nuance brune du chlorure basique; puis le dégagement d'oxygène commence et s'accélère avec l'élévation de la température. Il y a donc ici également complément de l'hydrolyse déjà due à l'eau, déplacement d'une partie de HCl dont la quantité est sans aucun doute en rapport avec la masse active de H^2O^2 . Ce point peut se vérifier directement. En effet, si le perchlorure de fer agit surtout par l'hydrate qui se forme et qui demeure dissous, peut-être à l'état colloïdal, la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène ne doit pas être simplement proportionnelle à la masse H^2O^2 . Elle doit se ralentir d'une manière notable quand celle-ci est trop faible pour empêcher l'acide chlorhydrique devenu libre de réagir avec l'hydrate formé, et que l'état colloïdal cesse d'exister.

J'ai donc ajouté à 18 centimètres cubes d'une solution de H^2O^2 , 10 gouttes d'une solution de F^2Cl^6 contenant 254 grammes de chlorure pour 1,000 grammes d'eau, et j'ai déterminé les variations de titre de 15' en 15', à la température de la salle (22°). Voici les nombres obtenus :

Temps.	Titre de H^2O^2 .	Différences ou vitesse de décomposition.
0	35,10	—
15'	30,25	4,85
30'	26,26	3,99
45'	22,94	3,32
60'	20,18	2,76
75'	17,98	2,20
90'	16,15	1,83
105'	14,66	1,49

Le résultat devient évident si l'on relève ces nombres graphiquement. A cet effet, il suffit de marquer sur une horizontale de longueur 35,10 des points distants d'une origine des quantités

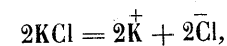
30,25 — 26,26, etc., exprimant les titres successifs de H^2O^2 , puis d'élever, en chacun de ces points, une ordonnée égale aux différences correspondantes.

On obtient ainsi une ligne qui est d'abord droite, ce qui prouve que les différences des titres, c'est-à-dire les quantités de H^2O^2 décomposées dans un même temps, sont *proportionnelles* à la quantité de H^2O^2 restant à décomposer. Mais cette ligne, qui devrait nécessairement passer par le point 35,10 (où le H^2O^2 serait nul), tend à couper l'axe en un point distant de l'origine de 28,50. C'est là que la réaction peut donc être regardée comme arrêtée. Or, $35,10 - 28,50 = 6,60$ nous représentera effectivement le pour cent, ou la masse relative, de H^2O^2 qui n'est plus détruit qu'avec une lenteur extrême, par la proportion du chlorure ferrique employée. Cette expérience prouve que la vitesse de décomposition d'une solution de H^2O^2 par le chlorure ferrique n'est pas proportionnelle *jusqu'à la fin* à la quantité de H^2O^2 en jeu. En un mot, ce n'est pas le sel lui-même qui agit, mais bien les produits de sa réaction chimique avec le peroxyde d'hydrogène.

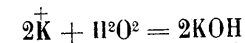
La question de savoir ce qui se passe lorsque le peroxyde d'hydrogène réagit avec un sel pour mettre son acide en liberté, ne peut encore être résolue à présent. Des expériences complémentaires sont d'autant plus nécessaires que le problème touche de près à la constitution des solutions elles-mêmes.

En effet, si véritablement un sel se trouve *ionisé* dans sa solution, il n'est pas impossible que les *ions* réagissent avec le peroxyde d'hydrogène. On aurait alors un *processus* bien différent du cas où le sel conserverait sa structure intégrale.

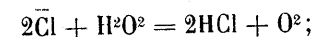
Si nous supposons l'ionisation de KCl , par exemple, nous pourrions écrire :



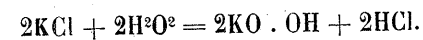
puis



et



tandis que, dans l'autre cas, on aurait



On voit tout de suite que dans le cas de l'ionisation, il n'y a pas production immédiate d'un hydrate de peroxyde; celui-ci se formerait ensuite par l'action ultérieure de H²O². Dans l'autre cas, au contraire, l'apparition de l'oxygène serait due à une réaction secondaire.

Nous avons vu plus haut que la destruction du peroxyde d'hydrogène par certains sels était précédée de la décomposition des sels par le peroxyde d'hydrogène. Pour contrôler ce point, j'ai soumis une solution de peroxyde d'hydrogène à l'action de masses salines de plus en plus grandes et j'ai noté l'abaissement du titre de H²O² comme précédemment.

Cet abaissement nous renseigne sur les événements chimiques précurseurs de la destruction de H²O². En effet, si la *résolution* du sel en ses éléments était complète, quelle que soit sa concentration, l'abaissement du titre devrait varier *proportionnellement* à la quantité de sel (loi des masses), les autres conditions restant égales; mais comme cette *résolution* est moins complète si la proportion de sel l'emporte beaucoup sur la masse décomposante, il y aura à s'attendre à un ralentissement de la décomposition quand la concentration du sel sera plus forte, jusqu'à ce que les causes physiques (tension superficielle, pression osmotique) deviennent prépondérantes à la suite de la concentration. Toute cette allure devra être d'autant plus accentuée qu'un sel décomposable entrera en jeu.

J'ai vérifié ces points, jusqu'à présent, sur quatre sels d'espèce différente. Les solutions de chaque sel étaient entre elles comme 1 : 2 : 4 : 8, et en opérant comme il a été dit plus haut, à la température de 65°.

Voici les résultats des observations :

SELS.	100 centimètres cubes renferment	Titre de H ² O ² après 8 heures.	Chute du titre (*).
	Grammes.		
NaNO ⁵	8,00	31,57	5,43
	16,00	31,22	5,78
	32,00	30,69	6,31
	64,00	28,72	8 28

(*) Le titre de la solution H²O² était 37,00 à l'origine.

KNO ⁵	4,00	31,83	5,17
	8,00	31,56	5,44
	16,00	31,17	5,83
	32,00	31,83	5,17
CaCl ²	2,63	32,70	4,30
	5,25	30,95	6,05
	10,50	27,18	9,82
	21,00	14,91	22,09
SrCl ²	3,75	33,80	3,20
	7,50	33,45	3,55
	15,00	32,22	4,70
	30,00	28,45	8,55

On constate immédiatement l'absence de proportion entre les nombres de la troisième et de la quatrième colonne. Si la concentration passe du simple au double, l'*action destructive* ne suit pas dans le même rapport; pour les volumes moins *résolubles* (NaNO⁵, KNO⁵), elle est considérablement moindre que pour le chlorure de calcium. Enfin, pour chacun de ces sels, la destruction de H²O² se relève considérablement quand la concentration a dépassé une certaine valeur.

Malgré leurs lacunes, ces observations permettent de reconnaître que la décomposition de H²O² est le résultat de facteurs chimiques et physiques entrant en jeu, les uns et les autres, selon les conditions de température et de *masse active* des réactifs. C'est aux expériences que j'ai en vue qu'il appartiendra de faire la part de chacun de ces facteurs.

Conclusions.

Les recherches préliminaires actuelles font voir, je crois :

1° Que la catalyse de peroxyde d'hydrogène se produit en dehors d'actes chimiques, au contact de diverses substances, lorsque des conditions physiques favorables à la formation de l'eau se trouvent réalisées. Ces conditions ont surtout leur expression dans les variations de tension au contact des corps ou dans la pression osmotique. On pourrait formuler le fait en disant que toute substance qui se mouille ou s'imprègne mieux par l'eau que par le peroxyde d'hydro-

gène a le pouvoir de produire une décomposition du peroxyde en eau et en oxygène. Si, par suite de la courbure que doit prendre la matière en certains points, les changements de tension qui en résultent favorisent le dégagement de l'oxygène, ou si celui-ci est facilité par une élévation de la température, la décomposition s'achèvera.

Ces phénomènes de décomposition sont, sans doute, à rapprocher de ceux que l'on a observés quand une surface capillaire de mercure se trouve au contact d'eau acidulée. Si la surface est au repos, il ne se passe aucune action chimique entre l'eau acidulée et le mercure; mais si elle est en voie de grandir, elle subit une oxydation; dans le cas opposé, il y a réduction de l'oxyde formé. Ces phénomènes ont été ramenés à des manifestations électriques; mais il n'en est pas moins vrai qu'ici l'électricité apparaît à la suite d'un changement de la tension du mercure.

2° Une solution de peroxyde d'hydrogène contenant des sels est le siège d'une décomposition d'autant plus active que la température est plus élevée. Les sels, toutefois, n'ont pas, les uns et les autres, une action spécifique, car les uns *s'hydrolysent* plus profondément sous l'action d'une solution de H_2O_2 que sous l'action de l'eau pure, tandis que les autres paraissent demeurer à l'état intégral ou du moins n'éprouver qu'une hydrolyse à peine sensible. Ces derniers, en solution parfaite, constituent un milieu où règne une pression osmotique, en d'autres termes, un milieu qui tend à grandir en absorbant de l'eau. Si, au lieu d'eau, ce milieu reçoit une substance suffisamment *fragile* en état de fournir de l'eau, il peut arriver que cette substance ne se trouve plus en équilibre sous l'influence de la pression osmotique. Alors la vitesse de décomposition devra être la même pour les solutions équimoléculaires et indépendante de la nature spéciale des sels. C'est ce qui se vérifie sensiblement. Il est entendu toutefois que les actions dues à la tension capillaire s'exerceront conjointement avec les précédentes, de sorte que l'on ne pourra constater une égalité complète d'effet que si les solutions équimoléculaires présentent aussi les mêmes variations dans leur tension superficielle, condition qui est à vérifier.

Si, au contraire, le sel est assez faible pour se laisser résoudre en base et en acide, de nouveaux facteurs entreront en jeu pour compliquer le phénomène. La décomposition de H_2O_2 sera colligative de l'action propre à la base et de l'action propre à l'acide.

Les acides oxydables ou réductibles agissent toutefois seuls comme destructeurs, en solution *étendue*. Quant aux bases, il y a lieu de distinguer celles qui forment des solutions proprement dites et celles qui restent à l'état de *pseudo-solutions* (solutions dites colloïdales). Dans le premier cas, leur action est relativement lente; elle paraît de nature chimique en ce sens que l'alcali est d'abord suroxydé et ramené ensuite à son état primitif. Il s'établit un roulement qui ne cesse qu'avec l'épuisement du peroxyde d'hydrogène. Quand la solution de la base est *colloïdale*, c'est-à-dire imparfaite, ce cycle d'opérations s'accomplit sans doute encore, mais il est en outre possible que les causes physiques dues aux variations de tension qui se produisent au contact du colloïde agissent de leur côté. La décomposition plus rapide de H_2O_2 sous l'influence des sels des métaux lourds serait donc à rapprocher de la décomposition rapide due à la présence des oxydes à l'état de suspension, comme cette dernière serait, à son tour, à rapprocher de l'action des matières solides en poudre.

Je termine en répétant que les considérations précédentes n'ont encore qu'un caractère indicatif et qu'elles attendent leur confirmation ou leur infirmation de recherches complémentaires que je me propose d'entreprendre sitôt que les circonstances le permettront.