

2° En combinant d'abord les 12 gr. de carbone (diamant) avec 16 gr. d'oxygène pour former 28 gr. d'oxyde de carbone ( $C^2 + O^2 = C^2O^2$ ), ce qui dégage 25<sup>c</sup>,8, puis en combinant ces 28 gr. d'oxyde de carbone avec 16 gr. d'oxygène pour former 44 gr. d'acide carbonique ( $C^2O^2 + O^2 = C^2O^4$ ), ce qui dégage 68<sup>c</sup>,2 — La somme 68,2 + 25,8 = 94<sup>c</sup>.

3° PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM. *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère (chaleur, électricité, lumière) tend vers la production du corps, ou du système de corps, qui dégage le plus de chaleur.*

Ce principe, que M. Berthelot a conclu de l'étude calorimétrique des phénomènes de combinaison et de décomposition, permettrait, si les déterminations fondamentales étaient assez nombreuses, de prévoir les réactions qui devront s'effectuer dans des conditions bien définies et en tenant compte de la dissociation. On déduit de ce principe, que :

*Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire, et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement si elle dégage de la chaleur.*

Nous pouvons le montrer par quelques exemples :

1° Les déplacements du chlore, du brome, de l'iode, du soufre et de l'oxygène, les uns par les autres, peuvent se prévoir par les résultats inscrits dans le tableau suivant :

H + Cl gaz = HCl gaz dégage	22 <sup>c</sup> ,0	H + Cl gaz = HCl dissous dégage	59 <sup>c</sup> ,5
H + Br gaz = HBr gaz —	15,5	H + Br gaz = HBr — —	55,5
H + I gaz = HI gaz —	-0,8	H + I gaz = HI — —	18,6
H + S gaz = HS gaz —	2,5	H + S gaz = HS — —	4,6
H + O gaz = HO gaz —	29,5	H + O gaz = HO liquide —	54,5

Le chlore, dégageant plus de chaleur que le brome et l'iode, en se combinant avec l'hydrogène, déplacera ces deux éléments dans les hydracides gazeux ou dissous. Par une raison semblable, le brome déplacera l'iode dans l'acide iodhydrique gazeux ou dissous.

Ces nombres permettent également de prévoir que le chlore et le brome déplacent le soufre dans l'acide sulfhydrique gazeux ou dissous. Quant à l'iode, il déplace le soufre dans l'acide sulfhydrique dissous (préparation de l'acide iodhydrique), mais le soufre le déplace dans l'acide iodhydrique gazeux.

2° L'action des hydracides sur les sels formés par les éléments halogènes est, en général, inverse de celles des éléments eux-mêmes. Ainsi l'acide iodhydrique déplace l'acide chlorhydrique des chlorures métalliques et l'acide bromhydrique des bromures ; l'acide bromhydrique déplace aussi l'acide chlorhydrique dans les chlorures.

HI + AgCl = HCl + AgI dégage	15 <sup>c</sup> ,5
HI + AgBr = HBr + AgI —	6,5
HBr + AgCl = HCl + AgBr —	7,0

Ces déplacements sont l'une des conséquences les plus frappantes des principes de la thermochimie. (M. Berthelot.)

## MÉTALLOIDES

### CHAPITRE PREMIER

OXYGÈNE. — AZOTE. — AIR.

#### OXYGÈNE

Equivalent O = 8. — 1 vol.

Poids atomique O = 16.

**49. Historique.** — L'oxygène a été découvert, en 1772-1774, par Priestley en Angleterre, et en 1774 par Scheele en Suède. A partir de 1776, Lavoisier, dans une série de mémoires qui servent encore aujourd'hui de base à la chimie, fit connaître ses propriétés principales et le rôle essentiel qu'il joue dans la respiration et dans la combustion. Comme, en se combinant avec beaucoup de corps, tels que le charbon, le soufre et le phosphore, il donne naissance à des acides, Lavoisier lui a donné le nom d'oxygène (ὄξυς, acide; γεννάω, j'engendre). Mais on connaît aujourd'hui des acides (42) qui ne contiennent pas d'oxygène.

**50. État naturel.** — L'oxygène est de tous les corps le plus répandu dans la nature. Il existe à l'état de mélange avec l'azote dans l'air, dont il forme le cinquième environ. A l'état de combinaison, c'est un des éléments de l'eau, de beaucoup de minéraux, et de la plupart des substances végétales ou animales.

**51. Préparation.** — On peut extraire l'oxygène de l'eau par la pile (4), mais ce procédé est trop coûteux ; on peut l'extraire de l'air par divers procédés, comme nous le verrons (60), mais ordinairement on le retire de composés que l'on trouve dans la nature ou que l'industrie prépare, tels que le bioxyde de manganèse ou le chlorate de potasse, par l'un des procédés suivants :

1° CALCINATION DU BIOXYDE DE MANGANÈSE. — On introduit 200 gr. de bioxyde de manganèse réduit en poudre dans une cornue de grès d'une capacité de 250 centimètres cubes environ, qu'on place dans un fourneau à réverbère (fig. 28) ; le col de la cornue est fermé à l'aide d'un bouchon de liège que traverse un tube recourbé (tube abducteur) destiné à amener le gaz dans une éprouvette placée sur la planchette d'une cuve à eau, ou sur un têt à gaz (fig. 29) au fond d'une terrine pleine

d'eau. On met alors sur la grille quelques charbons incandescents et l'on achève de remplir le fourneau avec des charbons noirs qui, s'allumant peu à peu, échauffent lentement la cornue (un échauffement trop brusque en aurait déterminé la rupture). Dès que la température s'élève, l'air de la cornue se dilate et sort en partie, sous forme de bulles, à travers l'eau de la cuve. La décomposition du bioxyde ne commence que quand la cornue est portée au rouge; on laisse perdre

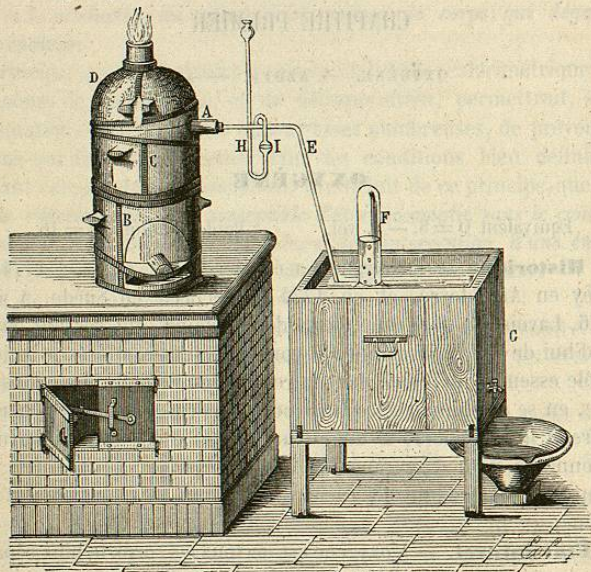
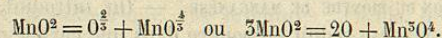


Fig. 28. — Préparation de l'oxygène par la calcination du bioxyde de manganèse.

le premier litre de gaz, qui contient, outre l'air de la cornue, une assez grande quantité d'acide carbonique, dont l'origine nous sera bientôt expliquée; on recueille l'oxygène dès qu'il est assez pur pour rallumer une allumette présentant quelques points en ignition. Dans cette préparation, le bioxyde noir de manganèse, décomposable au rouge vif, abandonne le tiers de son oxygène, et se change en oxyde brun de manganèse indécomposable à cette température. La réaction peut s'exprimer par la formule<sup>1</sup> :



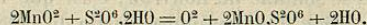
1. Comme l'équivalent du manganèse est 27<sup>gr</sup>,5 et par suite l'équivalent du bioxyde 27<sup>gr</sup>,5 + 16 gr. = 43<sup>gr</sup>,5, il résulte de cette formule qu'avec 5 × 43<sup>gr</sup>,5 = 217<sup>gr</sup>,5 de bioxyde de manganèse pur on obtiendrait 16 gr. d'oxygène, c'est-à-dire près de 1/8 du poids de bioxyde employé; mais le bioxyde ordinaire (manganèse du commerce) contenant des matières étrangères, n'en donne guère que 1/10, soit environ 6 litres, au lieu de 8 litres 1/2 d'oxygène pour 100 grammes de bioxyde employé.

L'oxyde brun,  $\text{Mn}^2\text{O}^3$ , est appelé *oxyde salin*, parce qu'il peut être regardé comme résultant de la combinaison du protoxyde  $\text{MnO}$  basique avec le bioxyde  $\text{MnO}^2$  jouant le rôle d'acide :  $\text{Mn}^2\text{O}^3 = 2\text{MnO}, \text{MnO}^2$ .

*Remarque.* — L'oxygène obtenu par ce procédé n'est jamais parfaitement pur; cela tient à ce que le bioxyde de manganèse, produit naturel, est toujours mêlé à d'autres substances : il contient, en quantités variables, du bioxyde et du sesquioxyde de manganèse *hydratés*, des carbonates de chaux et de baryte, ainsi que des traces d'azotates. La décomposition du carbonate de chaux donne naissance à de l'acide carbonique qui accompagne l'oxygène, surtout dans le commencement. On peut se débarrasser de cet acide en faisant passer le mélange des deux gaz dans un flacon laveur contenant de la potasse. Les azotates, en se décomposant, donnent de l'oxygène mêlé d'un peu d'azote qu'il est impossible d'éliminer. La présence des oxydes hydratés explique la production de la vapeur d'eau dont une partie se condense dans le tube abducteur dès les premiers moments de l'opération, et dont le reste se condense à l'état de brouillard dans les vases où l'on recueille l'oxygène<sup>1</sup>.

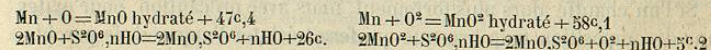
2° DÉCOMPOSITION DU CHLORATE DE POTASSE. — On obtient de l'oxygène plus pur en employant le chlorate de potasse. 50 grammes de ce sel, chauffés à l'aide d'un fourneau, dans une cornue de verre d'environ 100 c.c. (fig. 29), munie d'un tube à dégagement, peuvent fournir 12 litres d'oxygène. Le gaz se rend dans une éprouvette ou dans des flacons placés soit encore sur la cuve à eau, comme dans la figure 28, soit au fond d'une terrine remplie d'eau, sur un *têt à gaz*, petite capsule en terre cuite présentant une échancrure latérale où passe le tube abducteur *c*, et une ouverture centrale *a*, par laquelle le gaz pénètre dans l'éprouvette, ou dans le flacon placé sur le têt. Dès qu'on chauffe, une

1. DÉCOMPOSITION DU BIOXYDE DE MANGANÈSE PAR L'ACIDE SULFURIQUE. — On a quelquefois préparé l'oxygène en soumettant du bioxyde de manganèse à l'action de l'acide sulfurique concentré, dans un ballon de verre que l'on chauffe avec quelques charbons. En présence de l'acide sulfurique, le bioxyde de manganèse, qui ne peut pas jouer le rôle de base, se dédouble, dit-on, en oxygène qui devient libre, et en protoxyde basique qui, s'unissant à l'acide, forme du sulfate de manganèse suivant la formule :



Ce procédé semblerait devoir être plus avantageux que le précédent, puisqu'il doit donner la moitié de l'oxygène contenu dans le bioxyde, au lieu du tiers seulement que donne la calcination, mais en réalité il n'en est rien : le bioxyde de manganèse anhydre est très difficilement attaqué par l'acide sulfurique; les hydrates d'oxyde de manganèse sont seuls décomposés et, comme il en existe toujours dans le bioxyde naturel, on obtient, par l'action de l'acide sulfurique, des quantités d'oxygène variables avec la proportion de ces hydrates dans le produit naturel.

On ne connaît pas la chaleur dégagée dans l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de manganèse naturel, mais la chaleur dégagée dans l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de manganèse hydraté obtenu par voie humide est



petite quantité d'eau mécaniquement interposée entre les cristaux se dégage et vient se condenser dans le col de la cornue, qui doit être incliné de manière que cette eau ne puisse pas retourner en arrière et tomber sur les parties chaudes de la cornue; le sel fond ensuite, se

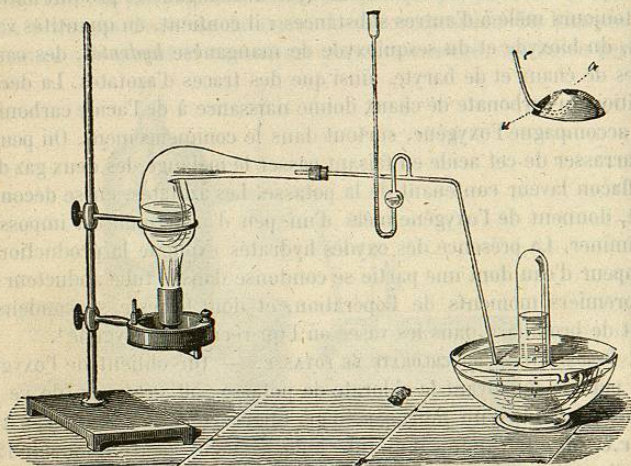
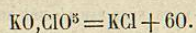
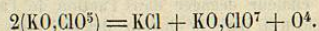


Fig. 29. — Préparation de l'oxygène par la décomposition du chlorate de potasse.

décompose et donne de l'oxygène avec une vive effervescence. Les bulles, en se dégageant très rapidement, projettent ou entraînent une petite quantité de sel qui se dépose en poussière blanche dans le col de la cornue. La réaction, qui dégage  $11^{\circ}$ , peut s'exprimer par la formule



*Remarque.* — Si l'on chauffe doucement le chlorate, on constate que le sel, une fois fondu, laisse dégager seulement le tiers de l'oxygène qu'il contient, puis se solidifie de nouveau; c'est que l'oxygène provenant de la décomposition d'une première partie du chlorate de potasse, au lieu de se dégager, se porte sur la portion du chlorate qui n'est pas encore décomposée et la fait passer à l'état de perchlorate, sel plus stable et moins fusible que le premier. Quand la réaction qui se produit ainsi s'arrête, la moitié du chlorate est passée à l'état de perchlorate, l'autre moitié étant changée en chlorure selon la formule :



Si l'on chauffe alors plus fortement, mais avec précaution, pour éviter une décomposition trop brusque qui ferait éclater l'appareil, le perchlo-

rate, se décomposant à son tour, donne tout son oxygène et laisse pour résidu du chlorure de potassium.

La décomposition du chlorate de potasse se fait plus facilement, et sans formation de perchlorate, quand on ajoute au sel une petite quantité d'oxyde de cuivre, ou son poids d'oxyde brun de manganèse; il n'y a pas altération de l'oxyde dans cette circonstance, c'est une action encore inexplicquée. L'oxyde brun provenant de la calcination du bioxyde naturel doit être préféré à ce dernier, parce qu'il ne contient ni carbonates ni azotates, sels qui, en se décomposant, introduiraient dans l'oxygène un peu d'acide carbonique et d'azote<sup>1</sup>.

Pour obtenir dans les laboratoires de grandes quantités d'oxygène, on chauffe  $1^{\text{kg}}$  de chlorate de potasse avec  $1^{\text{kg}}$  d'oxyde brun de manganèse dans une cornue en fonte formée de deux parties (appareil Salleron, fig. 50). La partie inférieure est une cuvette à fond plat dont le rebord supérieur présente sur son pourtour une rigole circulaire dans laquelle vient s'adapter le bord du dôme ou chapiteau qui porte à sa partie supérieure un large tube à dégagement. Le joint des deux pièces est fait par un lut en plâtre, offrant assez peu de résistance pour céder et éviter toute explosion, dans le cas où le tube à dégagement ne pourrait laisser dégager tout le gaz produit, soit par suite d'obstruction, soit par suite d'une trop grande rapidité dans la décomposition du chlorate de potasse; on recueille le gaz dans un gazomètre. A la fin de l'expérience, on traite le résidu par l'eau, qui dissout le chlorure de potassium et laisse l'oxyde brun de manganèse qui peut servir pour une nouvelle opération.

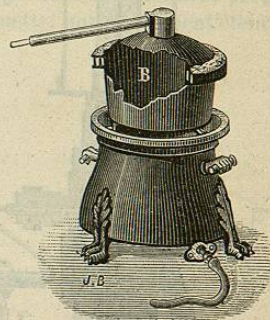


Fig. 50. — Préparation en grand de l'oxygène. Appareil Salleron.

**52. Propriétés physiques.** — L'oxygène est un gaz incolore, inodore et sans saveur; sa densité est de 1,1056; 1 litre de ce gaz à  $0^{\circ}$  pèse donc  $1^{\text{gr}},295 \times 1,1056 = 1^{\text{gr}},450$ . Il est peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que 41 millièmes de son volume à  $0^{\circ}$ ; il faut, par suite, environ 25 litres d'eau pour en dissoudre 1 litre.

Ce gaz était considéré jusqu'à ces dernières années comme permanent, mais il a été liquéfié au mois de décembre 1877, d'abord par M. Cailletet, puis par M. Raoul Pictet. Ce dernier a trouvé que la densité de ce liquide était très voisine de celle de l'eau, comme l'avait prévu M. Dumas

1. Nous verrons plus tard qu'on peut encore extraire l'oxygène d'autres composés, par exemple, en chauffant du bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique (1030), ou en chauffant une dissolution d'hypochlorite de chaux à laquelle on ajoute un peu de chlorure de cobalt (879).

Pour liquéfier les gaz dans les cours, on peut employer l'appareil de M. Cailletet (fig. 51) : l'éprouvette T, préalablement remplie (sur une cuve à mercure ordinaire) du gaz à comprimer, est fixée par un écrou à vis E dans un récepteur en acier B contenant du mercure dans sa partie inférieure. La compression est exercée sur le mercure au moyen

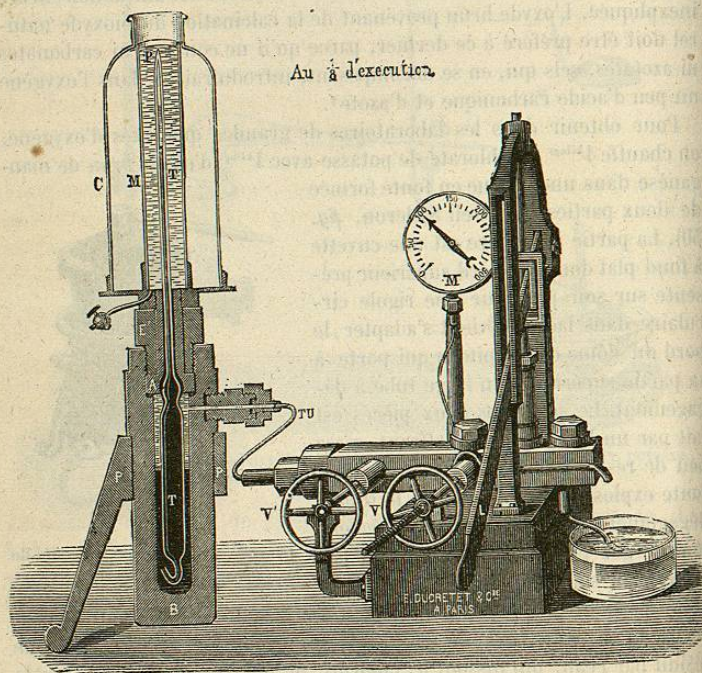


Fig. 51. — Appareil de M. Cailletet pour la liquéfaction des gaz.

de l'eau qui y est refoulée par la presse hydraulique. Le mercure s'élève dans l'éprouvette T, puis dans le tube qui la surmonte, et y détermine la liquéfaction du gaz comprimé.

En comprimant à la pression de 500 atmosphères l'oxygène dans le tube T, refroidi à  $-29^{\circ}$ , et supprimant ensuite brusquement la pression, ce qui produit un froid d'environ  $-200^{\circ}$ , M. Cailletet a vu l'oxygène se condenser en un brouillard résultant de sa liquéfaction. En produisant la détente dans un tube où l'oxygène était refroidi à  $-105^{\circ}$  (par la vaporisation de l'éthylène liquide), il a observé « une ébullition tumultueuse, qui ressemble à la projection d'un liquide dans la partie du tube refroidi ».

MM. Wroblewski et Olszewski ont obtenu depuis l'oxygène liquéfié

sous forme de liquide incolore à  $-156^{\circ}$  sous la pression de  $22^{\text{mm}},5$ , dans un appareil analogue, refroidi par l'évaporation, dans le vide, de l'éthylène liquide. En supprimant brusquement la pression au-dessus de l'oxygène liquéfié, M. Wroblewski et M. Olszewski ont constaté que l'oxygène liquéfié bout sous la pression atmosphérique à  $-181^{\circ}$ .

La vaporisation rapide, dans le vide, de l'oxygène liquéfié abaisse la température vers  $-200^{\circ}$ .

**53. Transformation allotropique.** — Soumis à l'influence d'une série d'étincelles, ou mieux de décharges électriques obscures (effluves), l'oxygène subit une transformation isomérique en absorbant de la chaleur et diminuant de volume. L'oxygène ainsi modifié s'appelle *ozone*. Nous étudierons ses propriétés au § 65.

**54. Propriétés chimiques.** — L'oxygène est éminemment propre à la combustion. Une bougie, ou une allumette, imparfaitement éteinte, c'est-à-dire présentant encore quelques points en *ignition*, se rallume instantanément et avec explosion, quand on la plonge dans une éprouvette (fig. 52) pleine de gaz oxygène. Les propriétés chimiques de l'oxygène peuvent être mises en évidence par les expériences suivantes :

**55. Combustions vives.** — Si dans un ballon à large goulot, plein d'oxygène, on introduit un charbon incandescent, contenu dans une coupelle de terre fixée à l'extrémité d'un fil de fer (fig. 53), on le voit brûler en dégageant une grande chaleur<sup>1</sup> et une vive lumière, se consumer rapidement et enfin s'éteindre peu à peu. Le gaz qui contient alors le flacon est impropre à la combustion, il trouble l'eau de chaux et rougit la teinture de tournesol; c'est de l'acide carbonique  $\text{C}^2\text{O}^4$ .

Le soufre enflammé, placé dans les mêmes conditions, brûle avec une flamme bleuâtre très intense; le produit de la combustion est un gaz d'une odeur suffocante; qui rougit fortement la teinture de tournesol; on l'appelle acide sulfureux; il a pour formule  $\text{S}^2\text{O}^4$ .

Le phosphore allumé brûle dans l'oxygène (fig. 54) avec une lumière

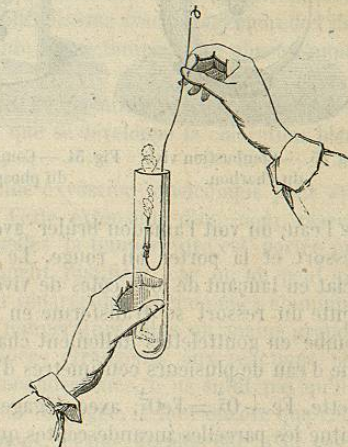


Fig. 52. — Inflammation dans l'oxygène d'une bougie, ou d'une allumette, présentant quelques points en ignition.

1.  $\text{C}^2$  amorphe +  $\text{O}^4 = \text{C}^2\text{O}^4 + 97^{\circ}$   $\text{S}^2 + \text{O}^4 = \text{S}^2\text{O}^4 + 71\text{c},6$   $\text{Ph} + \text{O}^5 = \text{PhO}^5 + 181\text{c},9$ .

éclatante qui éblouit les yeux; le produit est une poussière blanche, acide, soluble dans l'eau et qu'on nomme l'acide phosphorique  $\text{PhO}^3$ .

Les *métalloïdes* ne sont pas les seuls corps susceptibles de brûler avec chaleur et lumière dans le gaz oxygène.

Suspendons à un large bouchon de liège un *fil de fer* ou un ressort de montre enroulé en spirale, et portant à son extrémité libre un petit morceau d'amadou qu'on enflamme; si on le plonge alors dans une cloche (*fig. 55*) pleine d'oxygène et reposant sur une assiette contenant



Fig. 53. — Combustion vive du charbon. Fig. 54. — Combustion vive du phosphore. Fig. 55. — Combustion vive du fer.

de l'eau, on voit l'amadou brûler avec vivacité, échauffer la pointe du ressort et la porter au rouge. Le fer échauffé brûle à son tour avec éclat en lançant de tous côtés de vives étincelles. L'extrémité incandescente du ressort se transforme en oxyde de fer,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , qui fond et tombe en gouttelettes tellement chaudes, qu'elles traversent une couche d'eau de plusieurs centimètres d'épaisseur et s'incrustent dans l'assiette,  $\text{Fe} + \text{O}^2 = \text{FeO}^2$ , avec dégagement de  $44^{\circ},85$ . Cet oxyde constitue les parcelles incandescentes qui jaillissent de toutes parts, quand un forgeron martèle une barre de fer chauffée au rouge blanc.

On chauffe un tube de verre rempli de tournure de zinc, puis on fait arriver par l'une des extrémités un courant d'oxygène, on constate que le zinc s'enflamme et brûle avec éclat dans toute la longueur du tube en donnant de l'oxyde de zinc ( $\text{Zn} + \text{O} = \text{ZnO}$ ) avec dégagement de  $42^{\circ},7$ .

Si l'on introduit, dans un flacon plein d'oxygène, une spirale faite avec un ruban de magnésium à l'extrémité duquel on a fixé un morceau d'amadou qu'on a allumé, il y a combustion avec une flamme éblouissante; le produit est de la magnésie  $\text{Mg} + \text{O} = \text{MgO}$  avec dégagement de  $74^{\circ},9$ .

Tous les métaux, sauf les métaux précieux (or, platine, etc.), peuvent se combiner directement avec l'oxygène en dégageant de la chaleur.

*Remarque.* — Dans les combustions précédentes, le charbon et le fer ont brûlé sans flamme parce qu'ils ne sont pas volatils. Les autres corps, étant volatils, ont brûlé avec flamme. L'éclat de la flamme du phosphore et de la flamme du magnésium tient à ce que les produits de la combustion ( $\text{PhO}^3$  ou  $\text{MgO}$ ) sont des corps solides qui se trouvaient portés dans la flamme au rouge ou au rouge blanc. La flamme du soufre était peu éclairante, parce que l'acide sulfureux produit est gazeux (voir le chapitre sur la *flamme* (467 et suivants)).

**56. Combustions lentes.** — A côté de ces combustions vives, dans lesquelles les corps sont maintenus à l'incandescence, viennent se placer, sous le nom de combustions lentes, les phénomènes d'oxydation qui n'élèvent pas notablement la température des corps. Telle est l'oxydation lente du fer, qui, au contact de l'oxygène ou de l'air humide, donne la rouille  $2\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$  (577); telle est aussi l'oxydation du phosphore, qui dans les mêmes conditions donne de l'acide phosphoreux  $\text{PhO}^2, 3\text{HO} : \text{Ph} + 5\text{O} + 3\text{HO} = \text{PhO}^2, 3\text{HO}$  dissous avec dégagement de  $125^{\circ}$ ; telle est celle du cuivre ou du plomb, à une température plus ou moins élevée.

L'oxygène détermine l'apparition de certaines matières colorantes : c'est sous l'influence de l'oxygène que se développe la coloration bleue de l'indigo, celle du tournesol, etc.

De ce qui précède il résulte qu'une oxydation quelconque peut être désignée par le mot *combustion*. Cette extension d'un nom, réservé d'abord aux oxydations dans lesquelles la température est portée jusqu'à l'incandescence, est parfaitement justifiée; car on ne peut pas trouver un caractère suffisant pour séparer des phénomènes chimiques analogues, dans une élévation de température plus ou moins grande, qui dépend souvent de circonstances étrangères aux réactions chimiques. En effet, pour qu'il y ait incandescence, il ne suffit pas qu'il y ait une grande quantité de chaleur dégagée, il faut encore que cette chaleur se produise très rapidement, et que de plus elle n'ait pas à échauffer un trop grand poids de matière. Si ce poids augmente, si de plus la rapidité de la combustion diminue, l'élévation de la température pourra être très faible ou même insensible. C'est ainsi qu'un morceau de charbon, qui présente un éclat éblouissant quand il brûle dans un jet d'oxygène, est à peine rouge dans l'air où sa combustion est lente, et où la chaleur dégagée est en partie employée à échauffer l'azote mêlé à l'oxygène.

Les corps qui se comportent avec l'oxygène comme le charbon, le soufre, le phosphore, sont appelés par définition, *corps combustibles*; ils sont électro-positifs (5) par rapport à l'oxygène. L'oxygène et les corps qui se comportent comme lui par rapport au phosphore, au soufre, sont dits *comburants*; ils sont électro-négatifs (5) par rapport à ces derniers.

**57. Historique de la combustion.** — Le rôle de l'oxygène dans la combustion n'est connu que depuis la fin du siècle dernier; il a été mis en évidence par Lavoisier, qui, pendant plusieurs années, eut à lutter contre la théorie du *phlogistique*, propagée par Stahl et admise à cette époque par tous les chimistes. Dans cette théorie, tous les corps combustibles étaient considérés comme formés d'un corps non combustible, uni à un fluide inflammable que l'on appelait le *phlogistique*. D'après cela, l'étain contiendrait du phlogistique uni à l'oxyde d'étain; en brûlant à l'air, ce métal perdrait son phlogistique, et l'oxyde obtenu serait l'étain *déphlogistiqué*. — Si cet oxyde d'étain, chauffé avec du charbon, reproduit l'étain métallique, c'est, disait-on, parce qu'il emprunte du phlogistique au charbon qui en est très riche.

Cette théorie ne tenait pas compte d'un fait capital : l'augmentation de poids de l'étain qui s'oxyde, ou la diminution de poids de l'oxyde d'étain qui se réduit. Ce fait avait cependant été remarqué dès 1650 par Jean Rey, médecin du Périgord, mais il était passé inaperçu.

L'introduction de la balance dans les laboratoires devrait mettre en évidence le défaut de la théorie du phlogistique, et conduire à une nouvelle explication des phénomènes de la combustion. Aussi Lavoisier montrait-il, dès 1774, par la calcination de divers métaux, et en particulier de l'étain, en vase clos, que ces corps augmentent de poids en passant à l'état d'oxyde, et que cette augmentation de poids du métal est égale à la perte de poids que subit l'air contenu dans les vases. La même année, un autre chimiste, Bayen, portait un nouveau coup à la théorie de Stahl, en prouvant que l'oxyde de mercure chauffé dans une cornue, reproduit du mercure sans addition de charbon ni d'aucune autre substance capable de fournir du phlogistique.

Restait une dernière difficulté : la combustion est-elle due à l'air lui-même, ou seulement à l'un de ses éléments? Lavoisier résolut cette question en démontrant que la combustion résulte de l'absorption, non pas de l'air, mais d'un gaz particulier, l'*oxygène*, dont il venait de constater l'existence dans l'air. L'oxygène est donc l'agent par excellence des combustions, c'est lui qui s'unit au corps qui brûle, et le *poids du produit de la combustion est égal à la somme des poids du corps combustible et de l'oxygène*. Ainsi fut établie la nouvelle théorie de la combustion, que son auteur devait bientôt compléter par la découverte, non moins importante, du rôle de l'oxygène dans la respiration.

**58. Respiration.** — Lavoisier démontra en effet, en 1777, que la respiration des animaux est un phénomène de combustion lente : le sang abandonne dans les poumons de l'acide carbonique et prend en échange de l'oxygène qui, circulant avec le sang jusque dans les vaisseaux capillaires des divers organes, y détermine l'oxydation des matières à éliminer. Cette combustion lente est l'origine de la chaleur animale.

Quand la respiration est très active, la température du corps reste

constante, et notablement supérieure, en général, à la température ambiante; c'est ce qu'on rencontre dans les animaux à sang chaud. Quand la respiration est lente, la température suit les variations de la température des corps environnants, ainsi qu'on l'observe dans les animaux à sang froid.

Quand l'oxygène se raréfie, la respiration et la circulation se ralentissent. Quand l'oxygène acquiert une grande pression, il peut devenir mortel pour les animaux supérieurs. L'oxygène de l'air est mortel pour les vibrions; il diminue peu à peu l'activité et, par suite, l'énergie d'action des germes d'un grand nombre de maladies virulentes. Ces germes, atténués, peuvent développer des maladies, mais moins dangereuses que les germes ayant toute leur activité et, comme ces maladies en général ne récidivent pas, ces germes atténués peuvent servir de vaccin pour les maladies virulentes qui ne récidivent pas. C'est peut-être grâce à l'existence de ces germes atténués, de ces vaccins dans l'atmosphère des grandes villes, que nous pouvons y vivre, malgré la multiplicité des germes de maladies qui règnent dans les grands centres de population.

**59. Applications.** — Pour résumer les applications de l'oxygène, il faudrait passer en revue tous les corps que nous avons à étudier. Nous verrons, à propos de l'hydrogène et du gaz de l'éclairage, comment on peut l'utiliser pour produire soit de très hautes températures, soit un très bel éclairage; et à propos de l'air, dont il est le principe actif, comment il intervient dans la plupart des phénomènes qui se produisent à la surface du globe. L'oxygène de l'air intervient dans l'industrie, pour la préparation de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, des acides arsénieux et arsénique, pour la préparation du massicot, du minium, du blanc de zinc, etc.

**60. Extraction de l'oxygène de l'air.** — On a naturellement cherché à extraire l'oxygène de l'air, où il se trouve à l'état de simple mélange avec l'azote; mais comme on ne connaît aucun corps capable de s'emparer uniquement de ce dernier gaz, on est obligé, pour extraire l'oxygène, de le faire entrer d'abord dans une combinaison d'où l'on puisse le retirer par la chaleur.

**1° Procédé de Lavoisier.** — Lavoisier a établi que le mercure en ébullition, au contact de l'air, en absorbe peu à peu l'oxygène pour former l'oxyde rouge de mercure ( $\text{Hg} + \text{O} = \text{HgO}$ ). Cet oxyde, chauffé dans une cornue de verre à la température de 500°, a une forte tension de dissociation et donne du mercure, qui se condense dans le col de la cornue, et de l'oxygène qui se dégage; ce procédé serait trop lent.

**2° Procédé de M. Boussingault.** — M. Boussingault a proposé de faire passer de l'air sur de la baryte, qui, chauffée au *rouge sombre* dans un tube de porcelaine, absorbe l'oxygène et se change en bioxyde de baryum. A cette température, le bioxyde de baryum a déjà une tension de