

LES GAZ
DE
L'ATMOSPHERE

HISTOIRE DE LEUR DÉCOUVERTE

PAR

WILLIAM RAMSAY

DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE LONDRES
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT DE FRANCE

TRADUIT DE L'ANGLAIS

PAR

GEORGES CHARPY

DOCTEUR ÈS SCIENCES



PARIS

GEORGES CARRÉ ET C. NAUD, ÉDITEURS
3, RUE RACINE, 3

—
1898

Tous droits réservés.

PR 4349

PRÉFACE

L'accueil amical fait à ce petit livre par le public anglais me fait espérer qu'il ne sera pas sans intérêt pour les amateurs de science français. Les renseignements détaillés qui paraissaient dans les journaux quotidiens sur l'argon, au moment de sa découverte, montraient que l'intérêt porté aux découvertes scientifiques est aussi vif en France qu'en Angleterre; la part prise par les Français, notamment par l'immortel Lavoisier, à la découverte de la constitution de l'air, me fait penser que l'histoire de ces recherches constituera un modeste hommage à la mémoire de ce savant éminent.

Il est toujours difficile, dans l'état actuel de la science, d'expliquer clairement aux personnes qui n'ont pas des connaissances scientifiques complètes, les raisonnements qui nous permettent d'arriver à des conclusions relatives à la nature de la matière, et je sens, mieux que personne, l'imperfection que

présentent à cet égard les derniers chapitres de mon livre. Je tiens à remercier le traducteur, M. Charpy, des efforts qu'il a faits pour exprimer clairement ces considérations, et j'ose espérer que l'argon, cet habitant de notre atmosphère, qui si longtemps garda l'incognito, se présentera sans trop de difficultés à ses amis français.

WILLIAM RAMSAY.

LES GAZ

DE

L'ATMOSPHERE

CHAPITRE PREMIER

Les expériences et les théories de Boyle, Mayow et Hales.

Il faudrait, pour exposer le développement des idées relatives à la nature de l'air atmosphérique, écrire en grande partie une histoire de la Chimie et de la Physique. Cette histoire est attrayante et variée ; dans ses premières périodes elle se rattache aux fables ingénieuses de la mythologie antique, tandis que dans ses derniers développements elle fait ressortir l'avantage des recherches expérimentales précises.

L'esprit humain est enclin à raisonner sur des prémisses insuffisantes, et nous rencontrons beaucoup d'exemples de conclusions incorrectes, basées il est vrai sur l'expérience, mais sur l'expérience incomplète. Souvent des recherches ultérieures ont montré que les raisonnements des savants étaient erronés, non par suite d'un défaut de logique, mais parce que d'importantes prémisses avaient été négligées.

Parmi les erreurs qui égarèrent les plus anciens

observateurs, il en est trois qui apparaissent d'une manière frappante. Ce sont :

Premièrement. *La confusion d'un gaz avec un autre.*
 — Les gaz étant tous transparents, et, pour la plupart, incolores, font moins d'impression sur les sens que les liquides ou les solides. Il était difficile de croire à l'existence matérielle de corps qui ne pouvaient être vus, mais dont l'existence se déduisait du témoignage d'autres sens, dans certains cas, même, du seul sens du toucher, car beaucoup de gaz n'ont ni goût ni odeur. Cette particularité conduisit autrefois à l'idée que l'air possédait une nature semi-spirituelle, que sa matérialité était moindre que celle d'autres corps plus accessibles à nos sens. Nous trouvons un reste de cette manière de voir dans des mots encore usités couramment. Ainsi le mot *πνεω* (je souffle) et *πνευμα* (esprit ou fantôme) sont intimement liés; en latin, nous avons *spiro* (je respire) et *spiritus* (l'esprit humain); en anglais, les mots *ghost* (âme) et *gust* (vent) sont de la même famille; et le même rapprochement se retrouve pour des mots analogues dans beaucoup d'autres langues.

Notre sens de l'odorat est affecté par des traces excessivement petites de gaz et de vapeurs, traces si faibles, qu'elles ne sont appréciables par aucune autre méthode de perception, directe ou indirecte. Un fragment de musc conserve son odeur pénétrante pendant plusieurs années et la balance la plus délicate ne permet pas d'en constater la plus petite fraction de poids.

Nous ne pouvons sentir que les gaz; les liquides ou les solides, introduits dans les narines, irritent les

membranes olfactives mais ne les excitent pas de façon à ébranler le nerf de l'odorat; de plus, le mélange avec l'air d'une très petite trace de vapeur odorante paraît changer complètement ses propriétés.

L'effet produit par l'inhalation d'un air ainsi modifié, quoique parfois agréable, est très différent de la sensation produite par l'air pur et inodore, et de tels mélanges étaient tout naturellement considérés autrefois comme de l'air modifié dans ses propriétés. Mais il tombe sous le sens que de telles modifications sont en nombre presque infini, car les variétés d'odeur sont excessivement nombreuses; c'est peut-être pour cela qu'il semblait inutile d'entreprendre l'étude d'une substance telle que l'air, dont les propriétés se modifiaient d'une manière si inexplicable et si mystérieuse.

Par suite de ces propriétés trompeuses, et pour ainsi dire semi-spirituelles, et aussi à cause de ses modifications inattendues, il fallut longtemps pour arriver à découvrir la véritable nature de l'air. On avait bien observé que « l'air » obtenu par la distillation de matières animales ou végétales, ou par l'action des acides sur le fer ou le zinc, différait de l'air ordinaire en ce qu'il était inflammable; mais de tels « airs » étaient regardés comme de l'air atmosphérique modifié de la même façon que lorsqu'il est parfumé. Quant aux « airs » dégagés par les liquides en fermentation, ou produits par l'action des acides sur les carbonates, ils étaient négligés. Pendant longtemps on ne fit aucune tentative pour les recueillir; et la production d'écume et de bulles était regardée comme une sorte d'ébullition, ainsi que l'indique l'emploi du mot fermentation (*fervere*, bouillir).

Deuxièmement. *Idées erronées concernant le phénomène de la combustion.* — Sachant qu'une bougie allumée s'éteignait dans un espace clos, on expliquait son extinction en disant non que l'air manquait, mais que la flamme ne pouvait s'échapper. En fait, on regardait la flamme comme possédant la même nature que l'air, semi-spirituelle, semi-matérielle. L'air et la flamme ou feu formaient avec la terre et l'eau les quatre principes élémentaires des anciens ; toutes les substances, pierres, métaux, animaux et végétaux, étaient considérées comme partageant les propriétés de ces éléments et même comme formées par des proportions variées de ces derniers, suivant qu'elles étaient froides et sèches (terre), froides et humides (eau), chaudes et humides (air), chaudes et sèches (feu). Nous n'avons pas l'intention d'insister ici sur cette manière de voir des anciens. On trouvera l'exposé de la question dans l'*Histoire de la Chimie*, de KOPP, les *Origines de la Chimie*, de RODWELL, l'*Histoire de la Chimie*, de E. VON MAYER, les *Leçons de philosophie chimique*, de DUMAS, et dans d'autres ouvrages analogues. Néanmoins, nous serons obligé de considérer les derniers développements de ces idées dans la théorie du phlogistique, au moyen de laquelle furent interprétées toutes les transformations chimiques se rapportant à la combustion, depuis le milieu du xvii^e siècle jusqu'à la fin du xviii^e. Avec ces idées erronées sur la nature de la combustion et l'ignorance absolue du rôle joué par l'air dans ce phénomène, la véritable nature de l'air ne pouvait être découverte.

Troisièmement. *L'inobservation des gains ou des*

pertes de poids. — On ne connaissait pas autrefois le principe : rien ne se perd, rien ne se crée. En langage courant, une bougie est détruite quand elle est brûlée, rien de visible ne s'en étant dégagé. Nous savons maintenant que les produits de la combustion sont gazeux et invisibles, et possèdent un poids supérieur à celui de la bougie; mais, faute d'expériences minutieuses, il était admis que la bougie, une fois brûlée, était annihilée. La formation d'un nuage dans un ciel sans nuages, la croissance des végétaux dans la terre, dont, selon toute apparence, ils ne tiraient pas leur substance, le développement des filons métallifères dans les mines, tous ces faits étaient groupés comme des preuves du pouvoir créateur de la nature.

Avec de telles idées, il ne paraissait pas nécessaire de rechercher s'il y avait eu gain ou perte de matière dans les expériences, en déterminant les gains ou les pertes de poids; on ne fit donc à cette époque qu'un petit nombre d'expériences quantitatives et sans leur attribuer d'importance. Par exemple, on avait remarqué depuis longtemps que certains métaux augmentent de poids quand ils sont brûlés et convertis en « chaux », ou, comme nous disons maintenant, en oxydes métalliques; mais cette augmentation de poids paraissait sans conséquence. Quand on la rapportait à la perte supposée de « phlogistique » que l'on admettait dans un métal transformé en chaux, on l'expliquait par l'hypothèse que le phlogistique possédait une propriété opposée à la pesanteur, la « légèreté », et que par suite la chaux pesait plus que le métal, parce que sa formation était accompagnée de la perte d'une substance

qui était repoussée au lieu d'être attirée par la terre.

Parmi les tentatives anciennes pour élucider la nature de l'air, l'une des plus remarquables est due à Robert Boyle, qui publia vers le milieu du xvii^e siècle des *Mémoires pour une histoire générale de l'air*. Boyle était un des savants les plus distingués de son temps et même de tous les temps, et par sa méthode d'investigation philosophique il était fort en avance sur ses contemporains. Il était né au commencement de l'année 1626, en Irlande, où son père, Richard Boyle, avait émigré à l'âge de vingt-deux ans. La mère de Boyle, sœur de sir Geoffrey Fenton, secrétaire principal d'État, pour l'Irlande, mourut pendant qu'il était encore enfant. Elle vécut cependant dans le souvenir de son fils Robert, car il écrivait : « Être le fils de tels parents et non leur aîné était un bonheur que notre Philaretes (lui-même) devrait signaler avec de fortes expressions de gratitude ; sa naissance s'adaptait si bien à ses inclinations que, s'il lui avait été donné de choisir, son choix aurait à peine modifié celui de la Providence ». Dans ces jours de développement rapide, Boyle avait terminé ses études à Eton, vers sa douzième année. Il nous raconte qu'il dévorait avidement les livres et qu'on pouvait à peine le décider à jouer. Il passa sur le continent, avec son frère aîné, les six années de sa vie qui suivirent ; et, à la mort de son frère, qui survint pendant qu'il était à l'étranger, il revint en Angleterre et se fixa dans le Dorsetshire, à Stalbridge, où il avait hérité d'un manoir. Il y passa la plus grande partie de sa vie dans une grande retraite, interrompue seulement de temps en temps par un voyage à Londres. Bien qu'il

vécût à une époque agitée, il évitait la politique. On ne le vit paraître qu'une fois en public ; ce fut pour défendre la Société royale, alors constituée depuis peu, contre les attaques de quelques hommes d'église trop scrupuleux.

Boyle ne concentra pas son attention d'une façon exclusive sur les questions scientifiques ; il s'intéressait profondément à la théologie et publia de nombreux traités sur des sujets religieux. Il écrivait avec la même facilité en anglais, français et latin, et ses livres parurent simultanément dans la première et la dernière de ces langues. Ses recherches sont remarquables par leur étendue et par la hardiesse des conceptions. Mais, tout ingénieux qu'il fût, Boyle ne put approfondir le mystère de l'air atmosphérique. Ses idées à ce sujet sont exposées successivement dans ses *Mémoires pour une théorie générale de l'air*, ouvrage dans lequel il résume également la manière de voir des anciens. Voici ce qu'il dit à ce sujet : « Les écoles enseignent que l'air est un élément chaud et humide et par suite un corps simple et homogène. Plusieurs philosophes modernes ont pourtant renoncé justement à admettre cette pureté élémentaire de l'air, mais bien peu semblent penser que c'est un corps aussi complexe qu'il doit l'être en réalité. L'atmosphère, disent-ils, n'est pas absolument pure, mais elle ne diffère de l'air pur et simple que comme l'eau trouble de l'eau claire. Notre atmosphère, à mon avis, est formée non seulement d'un éther très pur, d'une matière subtile répandue dans tout l'univers, mais en outre d'un grand nombre des innombrables exhalaisons du globe ter-

restre ; et les différents matériaux qui la composent, unis peut-être à certaines émanations des corps célestes, forment ensemble une agrégation confuse de différents effluves. Parmi ces effluves de l'atmosphère, une portion importante doit être de nature saline et flotte inégalement dans ce vaste océan ; elles semblent en effet ne pas être également réparties, mais sont de différentes sortes et en quantités différentes, suivant les lieux et les saisons.

« ...On parle souvent d'un nitre volatil contenu dans l'air comme du seul sel dont ce fluide soit imprégné. Il est vrai que l'air, en beaucoup d'endroits, semble contenir des corpuscules de nature nitreuse ; mais je ne crois pas prouvé par l'expérience qu'il contienne un nitre volatil. Dans toutes mes expériences sur le salpêtre, j'ai trouvé qu'il était impossible de vaporiser ce corps par une chaleur modérée ; quant au gaz nitreux qui s'en dégage par une chaleur intense, il a des propriétés toutes différentes de celles du nitre brut ou de la variété volatile supposée dans l'air, car il est excessivement corrosif (1). »

Boyle procède ensuite à l'énumération des effluves émis par les volcans, ainsi que par la décomposition des animaux et des végétaux, et propose des essais pour reconnaître la présence de ces substances. Il attribue le noircissement du chlorure d'argent à ce qu'il réagit sur certains sels qui ne sont présents dans l'air qu'à certains moments, et attire l'attention sur l'odeur

(1) *Memoirs for a General History of the air; Shaw's abridgment of Boyle's works.* Edition 1725, vol. III, p. 126.

sulfureuse produite par le « tonnerre ». Plus loin (p. 61) il écrit :

« La plupart des hommes sont tellement habitués à juger de toutes choses d'après leurs sens que, parce que l'air est invisible, ils ne lui attribuent, que peu d'importance et le considèrent comme presque rien. Ce fluide est regardé, même par les savants, comme un réceptacle des corps visibles, sur lesquels il n'exerce même pas d'action que par ses qualités manifestes, la chaleur et l'humidité ; cependant, pour ma part, je lui attribue d'autres facultés, parmi lesquelles des propriétés génératrices, maturatrices et corruptrices ; et cela, non seulement par rapport aux animaux et aux corps de texture légère, mais même par rapport aux sels et aux minéraux. »

En un autre endroit (p. 17), il dit :

« Je pense que l'air atmosphérique se compose de trois sortes de corpuscules : la première comprend ces innombrables particules qui, sous forme de vapeurs ou d'exhalaisons sèches, s'élèvent de la terre, de l'eau, des minéraux, des végétaux, des animaux, etc. ; en un mot toutes les substances qui sont dégagées par la chaleur céleste ou souterraine et qui se diffusent dans l'atmosphère. La seconde espèce est peut-être encore plus subtile, elle comprend ces atomes excessivement ténus qui sont les effluves magnétiques de la terre, ainsi que d'autres particules innombrables envoyées par les corps lumineux célestes et qui, par leur impulsion, nous donnent la sensation de lumière. La troisième sorte constitue sa propriété essentielle et caractéristique ; ce sont les parties constamment élastiques. »

Boyle décrit aussi les expériences destinées à « produire ce qui semble être de l'air » ; il indique la production, par l'action de l'huile de vitriol sur la limaille de fer, d'un « air » (qu'on sait maintenant être de l'hydrogène) qui présente la propriété d'être élastique ; il ne signale pourtant pas son inflammabilité. Il obtint plus tard l'acide carbonique par la fermentation des raisins et probablement aussi l'acide chlorhydrique à l'état gazeux en brisant dans un récipient vide une ampoule contenant un peu « de bon esprit de sel ».

Les passages suivants montrent bien le résultat d'un raisonnement pénétrant appliqué cependant à des observations imparfaites.

« En raison de sa grande subtilité et de ce qu'il est, à l'état ordinaire, dépourvu à la fois de goût et d'odeur, l'air semble tout à fait incapable de constituer un menstrue (ou dissolvant) ; cependant il peut avoir sur certains corps, spécialement aptes à subir son action, un pouvoir dissolvant ou au moins consumant. Car l'air a un grand avantage sur les corps qui lui sont opposés, par suite de la masse considérable sous laquelle il peut intervenir.

« ... Ainsi nous trouvons que le cuivre se rouille quand il a été longtemps exposé à l'air (1). »

Boyle, un peu plus loin, décrit la production d'une « efflorescence de nature vitriolique » sur la marcassite (ou sulfure de fer) qui a été longtemps au contact de l'air ; et il indique que le « minéral de l'alun, privé de son sel, le reproduit après quelque temps d'exposition à l'air, comme l'indiquait le savant *Agricola* ».

(1) *Suspicious about some hidden qualities of the air. — Ibid., p. 77.*

Pour interpréter ces phénomènes, ainsi que ceux de la combustion, il dit (p. 81) :

« La difficulté que l'on éprouve à entretenir la flamme ou le feu, même pendant un temps très court, en l'absence de l'air, fait soupçonner qu'il peut y avoir dans l'atmosphère une substance spéciale, de nature solaire, ou astrale, ou autre, en raison de laquelle l'air est si nécessaire à la flamme... Il semble aussi, par la rapidité avec laquelle se dépense cette substance impalpable, quelle qu'elle soit, qu'elle n'existe qu'en faible proportion dans l'air qu'elle imprègne de sa vertu ; car, après l'extinction de la flamme, l'air contenu dans le récipient n'était pas visiblement modifié, et, autant que je pus juger par différents moyens, l'air avait conservé toute, ou au moins la plus grande partie de son élasticité ; c'est ce que je considère comme sa propriété la plus spéciale et la plus caractéristique. Cette persistance de l'élasticité de l'air, jointe à la nécessité d'employer de l'air frais pour entretenir la vie des animaux, suggère fortement l'idée que l'air contient une substance pour ainsi dire vitale ; peut-être est-ce un nitre volatil, ou plutôt une substance anonyme, d'origine sidérale ou souterraine ; il n'est pas improbable que cette substance présente une certaine parenté avec celle qui est si nécessaire au maintien des autres flammes. »

Dans la partie expérimentale de son travail, Boyle décrit la transformation des composés cuivreux en composés cuivriques, par oxydation, avec le changement de couleur, du brun au bleu ou au vert, en solution ammoniacale ou chlorhydrique ; il va jusqu'à prouver que deux *onces* de marcassite, brisée en petits frag-

ments, et placée dans un récipient « parfaitement accessible à de l'air qui semblait très pur », se transforment en moins de sept semaines et gagnent plus de douze *grains* par oxydation.

Dans ses *Mémoires pour une histoire générale de l'air*, Boyle trace un programme de recherches dont il n'indique cependant nulle part l'exécution. Il propose (p. 23) :

« 1^o De produire de l'air par fermentation dans des récipients bien clos ;

« De produire de l'air par fermentation dans des verres scellés ;

« De séparer l'air des liquides par ébullition, de séparer l'air des liquides par la machine pneumatique ;

« De produire l'air par corrosion, spécialement avec du vinaigre ;

« De séparer l'air par les animaux et les dissolvants sulfureux ;

« De produire l'air dans un récipient vide par des lentilles et des fers chauds ;

« De produire l'air au moyen de la poudre et des autres corps nitreux.

« 2^o D'examiner les substances gazeuses produites, et leur action sur la vie des animaux et des poissons, la flamme, le feu, la lueur du bois incandescent ;

« D'examiner ces substances d'après leur élasticité et la conservation de cette propriété ;

« D'examiner de même le poids et l'influence sur la vaporisation des liquides. »

On conviendra que, si Boyle avait effectué avec succès de telles expériences, notre connaissance de la

véritable nature de l'air aurait été avancée de près d'un siècle. Plusieurs de ces expériences furent faites en réalité par John Mayow, son contemporain, dont nous allons examiner maintenant les travaux et les théories.

John Mayow était né à Londres, en 1643, dans la paroisse de Saint-Dunstan. Sa famille était originaire de Bree, en Cornouailles. Il entra au Wadham College, à Oxford, dès l'âge de quinze ans, le 5 avril 1658, et fut peu de temps après admis au noviciat au « All soul's College ». Le 30 mai 1665, après sept ans d'études, il prit le grade de bachelier ès arts; en 1670, il devint docteur en droit; mais, ne se sentant pas de goût pour être homme de loi, il étudia la médecine et devint médecin pratiquant à Bath, où il habitait pendant la saison mondaine. A l'âge de vingt-cinq ans, il écrivit deux essais sur la *Respiration*, dans lesquels il attribuait le mouvement des poumons à l'action des muscles intercostaux. Ces *Tractatus duo* furent publiés en 1668. Quelques années plus tard, il produisit le traité qui a établi sa renommée; il est intitulé : *Tractatus quinque medico-physici, quorum primus agit de sal nitro et spiritu nitro-aereo; secundus, de respiratione; tertius, de respiratione foetus in utero et ovo; quartus, de motu musculari, et spiritibus animalibus; ultimus, de rachitide; studio Joh. Mayow, L. L. D. et Medici, nec non Coll. omn. anim. in Univ. Oxon. Socii. Oxonii e Theatro Sheldoniano, An. Dom. MDCLXXIV*. L'ouvrage était dédié à M. Henry Coventry. Il fut inséré sous une forme abrégée dans les *Philosophical Transactions* de la Société Royale, peu de temps après sa publication,

mais fit peu de bruit, car la renommée de Newton et de Boyle effaçait les travaux des chercheurs moins connus. Mayow ne vécut pas assez pour forcer l'attention de ses contemporains à se porter sur ses découvertes, car il mourut en octobre 1679, cinq ans après la publication de ses traités; il avait trente-sept ans. On sait peu de chose sur la vie privée de Mayow, si ce n'est qu'il s'était marié peu de temps avant sa mort. Son œuvre scientifique montre que, s'il avait vécu, son extraordinaire génie aurait atteint la connaissance de la vraie nature de l'air et de son rôle dans la combustion et la respiration; ces vues auraient pu être adoptées plus d'un siècle avant que Lavoisier, mieux préparé à ce travail, et possesseur d'une renommée scientifique qui, dès le début, força l'attention, imposât de semblables doctrines au monde savant. Mayow était contemporain de Boyle et il eut fréquemment recours aux expériences de Boyle pour appuyer les théories qu'il proposait. Il est curieux de noter que Boyle, qui semble avoir lu le travail de Mayow, ne paraît pas avoir été favorablement impressionné par ses conclusions. A cinquante-deux ans, Boyle avait sans doute établi ses propres opinions et ne tenait pas à les voir modifier par les spéculations, si bien fondées qu'elles fussent, d'un tout jeune homme. Quelques années après la mort de Mayow, les idées d'un de ses contemporains, Becher, sur la nature de la combustion, furent développées et précisées par Stahl et universellement adoptées.

Lorsque les théories de Lavoisier eurent renversé ces fausses conceptions, l'attention fut de nouveau appelée sur l'œuvre de Mayow par Blumenbach dans

ses *Institutiones Physiologicæ*; plus tard, en 1790, par J. Beddoes qui écrivit un exposé des travaux de Mayow sous le titre : *Chemical Experiments and Opinions extracted from a work published in the last century*; enfin, par Johann Andreas Scherer, dans un ouvrage publié à Vienne en 1793, et par le D^r Yeats, en 1798. Scherer donne une analyse soignée de l'œuvre de Mayow, en changeant quelque peu l'ordre des paragraphes, et paraphrase en allemand le texte latin qu'il reproduit en entier.

Le traité de Yeats se rapporte plus spécialement au côté médical de l'œuvre de Mayow, quoique de longs développements soient relatifs à la partie purement chimique. Dans l'exposé suivant des recherches de Mayow, on a puisé dans ces deux ouvrages, aussi bien que dans ses propres « Traités ».

Les contributions de Mayow à la chimie de l'atmosphère peuvent être classées de la façon suivante :

1^o L'atmosphère est formée par les particules de deux sortes de gaz, au moins; les unes, appelées particules « nitro-aériennes », sont nécessaires à l'entretien de la vie et de la combustion des corps inflammables; les autres, qui subsistent quand le premier constituant a disparu, sont incapables d'entretenir la vie ou la combustion. La portion qui est nécessaire à la vie est introduite dans le sang par la respiration. Elle est la principale cause du mouvement chez les animaux et les plantes.

2^o Ces particules « nitro-aériennes » existent aussi dans le salpêtre ou nitre; pour le montrer, on peut mélanger des substances inflammables, soufre ou

charbon, avec du nitre, ce qui forme de la poudre à canon, remplir un tube de cette poudre, et, après l'avoir allumée, plonger sous l'eau l'extrémité ouverte du tube. Le soufre et le charbon sont consumés aussi complètement que s'ils brûlaient dans l'air. Une telle combustion peut cependant être attribuée à un constituant « sulfureux » du salpêtre; par « sulfureux » il faut entendre ici combustible, les substances capables de brûler étant regardées comme contenant un « soufre » qui leur donnait cette propriété.

On peut voir que le nitre ne contient pas de « soufre » en l'exposant à l'action de la chaleur; il ne subit alors aucun changement, si ce n'est qu'il fond. En outre, le nitre est composé d'« esprit de nitre » ou acide nitrique et d'alcali pur, et aucune de ces substances ne contient un soufre combustible; par suite, les particules d'air « nitro-aériennes » doivent exister dans le nitre et en quantité notable. Mais il est probable que ces particules sont contenues dans l'esprit de nitre, parce que, comme on le verra plus loin, elles n'existent pas dans l'alcali.

Une difficulté se présente à Mayow. Comment se fait-il qu'une quantité de gaz aussi grande que celle qui est nécessaire à la combustion soit contenue dans un fragment relativement petit de salpêtre? Il essaye de voir si une solution de salpêtre dégage des bulles de gaz quand elle est placée dans le vide et trouve qu'elle en émet moins que l'eau pure. Il prépare aussi le salpêtre en mélangeant, dans le vide, l'acide nitrique et l'alcali; une vive effervescence se produit, et le sel desséché est du salpêtre ordinaire. Par suite, le salpêtre ne contient pas d'air élastique. Mayow est ainsi

conduit à établir une différence entre l'air et les particules d'air.

Le résidu laissé après que « l'air comburant » ou *spiritus igneo-aerius* a été séparé de l'air ordinaire par respiration ou combustion se trouve être plus léger que l'air comburant lui-même; en effet, une souris meurt plus vite dans un récipient clos, si on la place à la partie supérieure, et une chandelle s'éteint plus rapidement. Ici la conclusion est exacte, quoique la raison donnée soit fautive; c'est la température de l'air expiré qui le fait monter à la partie supérieure, et non le fait qu'il est plus léger que l'oxygène.

L'antimoine métallique augmente de poids quand il est échauffé par une lentille et brûlé; Mayow remarque que, si cette augmentation de poids n'est pas due à l'absorption des particules nitro-aériennes et au feu, il est difficile d'expliquer d'où elle provient.

La raison pour laquelle les substances brûlent plus vivement dans le nitre que dans l'air est le rapprochement des particules d'air comburant; celles-ci d'ailleurs sont évidemment fournies par l'acide nitrique, car l'alcali, mélangé au soufre et enflammé, ne produit aucune combustion.

3° Tous les acides contiennent des particules d'air comburant, car les acides présentent entre eux une grande similitude. Voici ce qui le démontre : l'antimoine, transformé en « chaux » par l'action des rayons du soleil concentrés au moyen d'une lentille, donne la même chaux que lorsqu'il est à plusieurs reprises traité par l'acide nitrique et converti en « bezoard », c'est-à-dire en oxyde d'antimoine. La rouille de fer, obtenue

au moyen du sulfure de fer, semble être formée par l'union des particules d'air comburant avec le « soufre » métallique du fer.

Il a été admis jusqu'ici que l'acide sulfurique est un composant du soufre commun; mais cela n'est pas vraisemblable, car le soufre a un goût douceâtre et non acide. De plus, en mélangeant de l'alcali et du soufre, on obtient une substance toute différente d'un vitriol (ou sulfate), et aucune effervescence ne se produit pendant cette préparation. Enfin, le soufre est précipité du « foie de soufre » (persulfure de potassium) par l'acide sulfurique; donc, s'il y avait de l'acide sulfurique dans le soufre, il empêcherait l'union du soufre avec l'alcali.

Il faut noter que l'acide sulfurique volatil est formé, dans la combustion du soufre, de la façon suivante : « La flamme du soufre brûlant, consiste, comme toute autre flamme, en un mouvement violent des particules de soufre et des particules nitro-aériennes; par suite, les particules de soufre, d'abord solides, deviennent subtiles et acides et forment probablement l'« esprit de soufre » ordinaire (acide sulfurique). S'il n'en est pas ainsi, je ne vois pas comment cet acide peut être produit; car, ainsi qu'on l'a montré, il est très improbable qu'il existe dans la masse du soufre avant sa combustion. Un changement analogue, selon toute probabilité, se produit dans la pyrite, quand elle est convertie en vitriol vert, parce que la pyrite donne du soufre par distillation, et le vitriol vert donne par distillation de l'acide sulfurique, en laissant du colcothar rouge (oxyde de fer). »

De même, le nitre paraît être un sel triple; l'union

de la partie comburante de l'air avec une substance de nature saline existant dans les matériaux terrestres forme l'acide nitrique; et ce corps, ajouté aux sels terreux (alcali), produit le nitre ordinaire. « J'ai essayé de montrer que tous les acides sont formés de certaines particules salines rendues fluides par les particules nitro-aériennes. »

4° Boyle a montré qu'une flamme s'éteint plus rapidement dans un espace vide que dans un récipient clos contenant de l'air; cela tient probablement à ce qu'elle peut s'alimenter dans l'air plutôt qu'à l'étouffement produit par ses propres vapeurs; en effet, dans le récipient vide, il y a évidemment plus d'espace pour ces vapeurs nuisibles que dans le vase rempli d'air, et cependant la flamme s'y éteint plus rapidement. En outre, aucune substance combustible ne peut être enflammée dans le vide, au moyen d'une lentille. Mais il ne faut pas conclure de là que cet air comburant constitue la totalité de l'air ordinaire, car une chandelle s'éteint dans l'air confiné dans une cloche, alors qu'elle contient encore une notable quantité d'air.

Tandis que la poudre à canon brûle sous l'influence des particules nitro-aériennes qu'elle contient, et ne demande aucun aliment à l'air extérieur, la combustion des végétaux est produite, en partie par les particules nitro-aériennes qu'ils contiennent, en partie par celles de l'air environnant.

L'air qui a produit une combustion perd en partie son élasticité (c'est-à-dire qu'il diminue de volume), ainsi qu'on peut le voir en faisant brûler une chandelle dans de l'air confiné au-dessus de l'eau. Cela doit être

attribué, en partie à la perte d'élasticité, en partie à l'absorption de l'air comburant. La perte de volume atteint environ 3 p. 100 de la quantité d'air employée.

Tout cela est excessivement clair et en accord avec les idées modernes, mais il y a dans l'esprit de Mayow une certaine confusion en ce qui concerne la flamme et la chaleur, puisqu'il imagine que la diminution de volume de l'air dans lequel ont brûlé des substances combustibles est due à la perte d'une certaine quantité de chaleur; et, comme on savait qu'une élévation de température produit une augmentation de volume de l'air, de même une perte de chaleur pouvait, dans son idée, produire l'effet opposé. Les particules d'air comburant sont apparemment regardées comme une sorte de composé de la chaleur avec la matière (et cela est vrai dans un certain sens), que séparent la combustion et la respiration. La perte de volume est expliquée par la séparation de ces deux parties de l'air et l'accroissement de poids par l'union de la partie matérielle avec le corps combustible, tel que l'antimoine.

Telles sont, en résumé, les idées de Mayow sur la nature de l'air atmosphérique. Mais l'historique en serait incomplet si l'on ne signalait le fait qu'il a préparé un gaz par l'action de l'acide nitrique sur le fer : ce gaz, l'oxyde nitrique, introduit dans de l'air ordinaire, confiné sur l'eau, produit une diminution de volume; Mayow trouve qu'une nouvelle addition d'oxyde nitrique ne produit plus de diminution dans le volume de l'air. En poussant un peu plus loin, il eût pu reconnaître là un moyen d'analyser l'air et de le priver complètement d'oxygène. Il va jusqu'à supposer qu'il se

forme un composé de l'oxyde nitrique avec l'oxygène, mais la solubilité des gaz dans l'eau ne semble pas lui avoir paru importante. Il note cependant que la combinaison des deux gaz est accompagnée d'une élévation de température, et comparable en cela à la combustion.

Cela nous entraînerait trop loin de considérer en détail les théories de Mayow sur la fermentation et la respiration. Il suffira de dire qu'il regarde la chaleur animale comme due à l'absorption des particules d'air comburant par l'animal, et remarque que le pouls est excité par la respiration. Cette idée est en contradiction avec celles de ses contemporains, pour lesquels le but de la respiration était de refroidir le sang.

Il est impossible de ne pas être frappé par la clarté et la justesse des raisonnements de Mayow. Tout ce qui lui manquait était la découverte de l'oxygène et de l'acide carbonique, ainsi que l'identification du premier avec l'air comburant, du second avec l'un des produits de la combustion. Mais ces découvertes ne furent faites qu'un siècle après sa mort. S'il eût vécu, il n'est pas douteux, qu'à moins d'être découragé par le peu de crédit qu'obtinrent ses idées, il eût continué à travailler dans le champ fertile dont il avait déjà su tirer une si riche moisson.

Avant de quitter le xvii^e siècle, il nous faut citer le nom de Jean Rey, médecin français qui écrivit en 1630 un ouvrage sur l'augmentation de poids du plomb et de l'étain quand on les calcine. Tandis que Rey montre une certaine tendance vers les méthodes modernes d'expérimentation, il reste enchaîné dans les liens de

la scolastique du moyen âge. En discutant le poids de l'air et du feu, il trouve moyen de considérer la question de savoir si le vide peut exister. Ses paroles sont si étranges, qu'elles méritent d'être citées : « Car il est tant certain que dans les barres de la nature, le vuide, qui est rien ne sçaurait trouver lieu. Il n'est point de puissance en icelle qui de rien aye peu faire l'univers ; il n'en est point aussi qui le puisse réduire à rien ; cela requiert mesure vertu. Or l'affaire irait autrement s'il se pouvait trouver du vuide. Car pouvant estre ici, il pourrait estre là ; pouvant estre ici et là, et pourquoy non ailleurs ? Et pourquoy non par tout ? Ainsi pourrait l'univers s'en aller à néant de par ses propres forces : mais à celui seul qui l'a peu faire est deue la gloire de le pouvoir anéantir. » Et, puisque l'air ne peut être attiré par un vide, il doit descendre en vertu de son poids, quand il remplit une cavité. Et enfin, puisque l'air a un poids, l'étain et le plomb augmentent de poids quand ils se combinent avec l'air. On conviendra que cela est très inférieur aux spéculations et aux déductions de Boyle et de Mayow.

Nous arrivons maintenant, en poursuivant l'histoire de notre sujet, à l'œuvre de Stephen Hales et de Joseph Priestley. Ces deux philosophes étaient essentiellement expérimentateurs. Tous deux découvrirent des gaz et les préparèrent dans un état de plus ou moins grande pureté ; mais Hales n'avait aucune théorie pour lui servir de guide dans ses recherches ; il conclut de ses recherches que l'air possédait une « nature chaotique », car il n'arriva pas à reconnaître que les diffé-

rents gaz étaient des substances différentes, mais les considéra tous comme de l'air modifié. Priestley, d'autre part, était un adepte de la théorie du phlogistique et l'employa pour interpréter toutes ses expériences.

Hales était un pasteur de campagne, qui s'occupait de botanique, et entreprit des expériences sur l'air, en vue d'élucider le mécanisme de la croissance et du développement des plantes. Priestley était également un ecclésiastique qui occupait à des expériences les loisirs que lui laissaient la composition de ses sermons et la rédaction de pamphlets critiques sur les doctrines controversées. Tous deux possédaient le don expérimental, et tous deux l'employèrent dans un but futile.

Le principal ouvrage de Hales est intitulé : *Statical essays, containing vegetables statics; or an account of statical experiments on the sap in vegetables, being an essay towards a natural history of vegetation; of use to those who are curious in the culture and improvement of gardening, etc... Also a specimen of an attempt to analyse the air by a great variety of chymistatistical experiments, which were read at several meetings before the Royal Society. By Stephen Hales, D.D., F.R.S. Rector of Farringdon, Hampshire, and Minister of Teddington, Middlesex.*

Dans son « Introduction », Hales expose sa méthode de recherche. La détermination des poids et des volumes était, à cette époque, particulièrement nécessaire. Par suite du manque de données numériques, les recherches expérimentales gardaient souvent alors un caractère un peu vague, et parfois on en déduisait des conclu-

sions inexactes. Aussi est-ce avec un sentiment de satisfaction que nous lisons (vol. I, p. 2) : « Puisque nous sommes assurés que la sagesse du Créateur a observé les plus exactes proportions de *nombre*, de *poids* et de *mesure* dans la création de toutes choses, la manière la plus convenable d'arriver à connaître la nature de ces parties de la création qui fait l'objet de nos observations, doit, en toute raison, consister à compter, à peser et à mesurer. Nous sommes grandement encouragés à poursuivre cette méthode de recherche de la nature des choses, par le succès qui a suivi toute les tentatives de ce genre. Car Dieu a compris dans une mesure la poussière de la terre et pesé dans une balance les montagnes et les collines. »

D'une série d'expériences sur l'ascension de la sève dans les végétaux, dont beaucoup sont très ingénieuses, bien adaptées à leur but, et encore regardées comme classiques par les botanistes, Hales conclut qu'une certaine quantité d'air est absorbée par les plantes. En vue de déterminer la quantité de cet air et sa composition, il a recours au procédé de la distillation ; car Hales remarque « que ces expériences montrent que l'élasticité n'est pas une propriété invariable de l'air ; il serait en effet impossible de confiner d'aussi grandes quantités d'air, à l'état élastique, dans la substance des animaux et des végétaux, sans séparer leurs différentes parties par une forte explosion ». (Préface, p. VIII.)

Concluant de là que l'air absorbé par les plantes et les animaux peut être retrouvé dans la distillation, Hales s'occupa de distiller un grand nombre de substances d'origine animale et végétale, telles que du sang

de pourceau, du suif, de la corne de cerf, des écailles d'huîtres, du bois de chêne, du blé, des pois, de l'ambre, du tabac, de l'huile d'anis, du miel, de la cire d'abeilles, du sucre, du charbon de Newcastle, de la terre, de la craie, des pyrites, un mélange de sel et de cendres d'os, de nitre et de cendres d'os, du tartre, de l'eau-forte, et nombre d'autres substances. Dans chaque cas, il recueillit sur l'eau « l'air » dégagé, et rassembla des données numériques indiquant la proportion d'air fournie par un poids déterminé de la substance employée. Il essaya même de comparer le poids de l'air ordinaire avec celui de l'air fourni par la distillation du tartre ; mais son expérience ne le conduisit à aucune conclusion positive, par suite de l'imperfection de ses appareils. Il trouva cependant que la compressibilité ou « l'élasticité » de l'air du tartre était la même que celle de l'air ordinaire.

Hales ne semble pas avoir fait d'expériences spéciales sur les propriétés de ces différents airs, en cherchant s'ils entretenaient les combustions, s'ils étaient eux-mêmes combustibles, etc. Nous voyons, d'après sa liste, qu'il a eu entre les mains différents hydrocarbures, de l'acide carbonique, probablement de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniac (ces deux derniers gaz, cependant, devaient se dissoudre dans l'eau à mesure qu'ils se formaient), des oxydes d'azote, peut-être du chlore, et, comme il essaya le minium ou plomb rouge, de l'oxygène plus ou moins pur. Il ne faut pas oublier que, dans tous les cas, ces gaz étaient mélangés avec l'air primitivement contenu dans la cornue. Il essaya ensuite de produire de « l'air » par la fermenta-

tion du blé, du raisin et d'autres fruits; cet « air » devrait donc être de l'acide carbonique plus ou moins pur.

Il est curieux de noter ici qu'il devança Lord Kelvin en imaginant un plomb de sonde qui enregistrerait la profondeur de la mer par la compression de l'air; la distance à laquelle l'air avait été refoulé dans le tube était indiquée par l'introduction d'un peu de mélasse. Il parvint à effectuer des sondages au moyen de son appareil.

Une autre série d'expériences sur la génération de « l'air » fut effectuée par l'action des acides sur les métaux. L'eau régale et l'or, l'eau régale et l'antimoine, l'eau-forte et le fer, l'huile de vitriol et le fer, lui donnèrent des gaz qui diminuaient de volume en restant au contact de l'eau. Ceci est dû, dans le cas des oxydes d'azote, à leur réaction avec l'oxygène de l'air accidentellement présent dans le récipient; mais, dans le dernier cas, Hales remarqua que le gaz absorbé par l'eau froide était dégagé de nouveau par élévation de température, ce que l'on conçoit maintenant puisque c'était de l'hydrogène. Ces expériences le conduisirent à étudier l'action de certains mélanges sur l'air ordinaire. Ainsi, un mélange d'esprit de corne de cerf (ou d'ammoniac) avec des tournures de fer absorba $1 \frac{1}{2}$ pouce cube d'air, et, avec des tournures de cuivre, deux fois plus. Enfin, un mélange de tournure de fer et de soufre absorba, en deux jours, jusqu'à 19 pouces cubes d'air.

Mais il est désappointant de voir que, après avoir accumulé tous ces faits d'expérience, Hales fut incapable d'en faire usage. L'idée préconçue de l'unité et de l'identité de tous ces « airs » était trop enracinée pour

qu'il pût la renverser. A la vérité, il théorise un peu quelquefois, par exemple quand il remarque (p. 285) : « Si le feu était une sorte de corps particulier, inhérent au soufre (c'est-à-dire aux matières combustibles de toutes sortes), comme M. Homberg, M. Lèmery et quelques autres l'imaginent, de tels corps sulfureux, en brûlant, se raréfieraient et se disperseraient complètement dans l'air ambiant ; or, on trouve, d'après les expériences précédentes, que le combustible sulfureux attire et condense une partie considérable de l'air environnant ; c'est là un argument pour que le feu ne soit pas une propriété particulière inhérente au soufre ; et aussi pour que la chaleur du feu soit due principalement à l'action et à la réaction vibratoire énergique entre les propriétés élastiques de l'air qui le repoussent et l'acide du soufre qui l'attire énergiquement, puisque l'analyse du soufre montre qu'il contient une huile inflammable, un sel acide, une terre très fine et un peu de métal. »

Nous en avons dit assez pour donner une idée précise des recherches de Stephen Hales. Il suffira de reproduire ses conclusions en propres termes (p. 314) :

« Ainsi, en résumé, nous voyons que l'air abonde en substances animales, végétales et minérales ; si toutes les parties de la matière possédaient un énergique pouvoir attractif, toute la nature se réduirait immédiatement à une masse cohérente inactive ; il était donc absolument nécessaire, pour mouvoir et animer cette vaste masse de matière attractive, qu'elle fût partout mélangée avec une notable proportion de particules élastiques fortement répulsives, qui agitent la masse

totale, par l'action continuelle qui s'exerce entre elles et les particules attractives ; et, puisqu'un grand nombre de ces particules élastiques est continuellement réduit par le pouvoir des substances attractives, de l'état élastique à l'état fixe, il était nécessaire que ces particules eussent la propriété de recouvrer leur état élastique aussitôt qu'elles étaient dégagées de cette masse dans laquelle elles avaient été fixées, pour qu'ainsi ce beau système des choses fût maintenu dans un cycle continu de production et de dissolution des corps animaux et végétaux.

« L'air joue un rôle important dans la croissance et la production des animaux et des végétaux, d'abord en activant leurs différents sucs, pendant qu'il est à l'état élastique, et aussi en contribuant grandement, lorsqu'il est à l'état fixe, à l'union et à la solide liaison des différents constituants de ces corps : l'eau, le sel, le soufre et la terre. Ce lien d'union, conjointement avec l'air extérieur, est également un agent puissant dans la dissolution et la corruption de ces mêmes corps, car il intervient dans tout mélange en fermentation ; l'action et la réaction des particules aériennes et sulfureuses sont assez grandes pour produire, dans certains mélanges en fermentation, une température qui les brûle, et dans d'autres une flamme soudaine ; et cela, comme nous le voyons par les mêmes actions et réactions des mêmes principes, dans le combustible et l'air ambiant, qui servent à produire et à entretenir les feux ordinaires pour la cuisine.

« Quoique l'élasticité de l'air soit assez grande pour produire de prodigieuses pressions, sans que cette

élasticité soit perdue, nous trouvons dans les expériences précédentes une preuve évidente que cette élasticité peut être facilement et abondamment détruite ; l'air est ainsi ramené à un état fixe par l'attraction énergique des particules sulfureuses acides qui proviennent soit du feu soit de la fermentation ; par suite, l'élasticité n'est pas une *propriété essentielle et immuable* des particules d'air ; elles sont au contraire, comme nous le voyons, facilement ramenées de l'état élastique à l'état fixe, par l'attraction énergique des particules sulfureuses, acides et salines qui abondent dans l'air. Par suite, il est raisonnable de conclure que notre atmosphère est un *Chaos* comprenant non seulement des particules élastiques, mais aussi des particules d'air non élastiques, qui y flottent en abondance, aussi bien que ces particules sulfureuses, salines, aqueuses et terreuses, qui ne peuvent, d'aucune façon, être amenées à un état élastique permanent, comme les particules qui constituent l'air véritable et permanent. Puisque, par conséquent, l'air se trouve si manifestement en abondance dans presque tous les corps naturels ; puisque nous voyons que c'est un principe si énergique et si actif dans toutes les opérations chimiques ; puisque les parties qui le composent ont une nature si durable que les plus violentes actions du feu et de la fermentation ne peuvent produire une altération de leur texture qui empêche de les reconstituer, par le feu ou la fermentation, sous un état élastique primitif ; sauf peut-être dans le cas de la vitrification, où, avec le sel et le nitre végétal dans lesquels il est incorporé, il peut arriver qu'une partie de cet air, ainsi que d'autres prin-

cipes chimiques, soient fixés d'une façon immuable; puisque tels sont les faits, ne pouvons-nous pas, avec de bonnes raisons, ranger ce *Proteus*, tantôt fixe, tantôt volatil, parmi les principes chimiques et le regarder comme un principe très actif, aussi bien que l'acide du soufre, malgré qu'il ait été jusqu'ici négligé et rejeté par les chimistes, comme n'ayant pas droit à cette dénomination ? »

Cette citation nous montre quelle faible influence avaient eu, sur les penseurs de cette époque, les raisonnements pénétrants et les expériences bien conçues de Mayow. Tandis que Hales cite fréquemment les œuvres de Boyle et de Newton, il se réfère à peine à Mayow, et n'adopte aucune de ses conclusions. On aurait pu penser qu'après avoir préparé tant de gaz avec des appareils bien adaptés à leur but, et après avoir observé que certaines substances introduites dans l'air produisaient une contraction, Hales aurait conclu que ces « airs » étaient des espèces de matière essentiellement différentes. Mais ce « Proteus » était trop fort pour lui; et il laissa finalement le sujet dans le même état de « Chaos » où il l'avait trouvé.

CHAPITRE II

L'air fixe et l'air méphitique. — Leur découverte par Black et par Rutherford.

Avant d'exposer l'histoire des découvertes de Black, de Rutherford et de Priestley, il est bon de donner un aperçu d'une théorie qui eut pour but d'expliquer les phénomènes de la combustion, ainsi que la conversion des métaux en « chaux » et la réduction de ces « chaux » à l'état de régules ou état métallique. Comme la plupart des théories, elle se développa lentement. On la trouve en germe dans les écrits de Johann Baptist van Helmont de Brabant, seigneur de Mérode, Royenbach, Oorshot et Pellines, qui naquit à Bruxelles en 1577. Van Helmont adopta une conception fantastique de Paracelse, l'*archæus*, sorte de démon, qui, au moyen de la fermentation, attache ensemble toutes les particules de matière. Croyant que l'eau était le véritable principe et l'origine de toutes choses (car il était parvenu à produire un saule pesant 164 livres avec de l'eau seule, la terre dans laquelle il avait poussé n'ayant pas subi de variation de poids appréciable), il imagina que cette eau était transformée par un *ferment* ou principe existant dans la semence et exhalant une odeur qui attirait l'*archæus*. L'eau, sous l'action de ce ferment, produisait une vapeur

à laquelle van Helmont donnait le nom de « gaz ». Un « gaz » était une substance intermédiaire entre l'esprit et la matière, et le mot était probablement dérivé de *Geist*, qui signifie esprit en allemand. Un autre mot, introduit par van Helmont pour indiquer le principe vital des étoiles, était *Blas*, qu'il faut probablement rattacher au mot *blasen*, souffler, et à l'anglais *blast*.

Il est curieux de noter que l'idée de l'*archæus* survécut fort longtemps, sous le nom de « principe vital », dans la conception d'après laquelle toutes les substances organiques devaient nécessairement leur origine à la vie elle-même et non aux transformations physiques et chimiques ordinaires.

Van Helmont était familier avec les différentes sortes de gaz, d'après son Traité « de Flatibus ». Son gaz *Sylvestre* se dégageait des liqueurs en fermentation et il reconnut sa formation dans la combustion du charbon ainsi que sa présence dans la grotte du Chien, à Naples. Il connaissait aussi des gaz combustibles auxquels il donnait les noms de *gas pingue*, *gas siccum* et *gas fuliginosum*.

Ces principes de van Helmont suggérèrent probablement à ses successeurs, Becker et Stahl, l'idée d'un principe inhérent à toutes les substances combustibles et disparaissant pendant la combustion. Le développement de cette théorie du « phlogistique » est presque entièrement dû à Stahl et il est bien difficile de déterminer la part qu'y prit Becker.

George-Ernest Stahl était né à Anspach en 1660; il fit ses études et prit ses grades en médecine à Halle et devint, en 1694, second professeur de médecine à cette

Université, dans laquelle il professa pendant vingt-deux ans. Son ouvrage le plus important est intitulé *Fundamenta chimiæ dogmaticæ et experimentalis*. Ses conceptions théoriques sont contenues dans la dernière partie de cet ouvrage. Il y traite de la *zymotechnia* ou fermentation ; de l'*halotechnia* ou production des sels ; de la *pyrotechnia* ou doctrine de la combustion. C'est dans cette dernière division que se trouve l'exposé de la théorie du *phlogistique*.

La conception fondamentale de cette doctrine est que tous les corps combustibles sont composés. Pendant la combustion, l'un de ces constituants, commun à tous les corps, s'échappe et se dissipe, laissant l'autre constituant qui est quelquefois une poudre terreuse ou *chaux*. Ainsi, le soufre et le phosphore en brûlant donnent des acides, les métaux forment des *chaux*. Les substances non combustibles, telles que la litharge, étaient considérées comme des *chaux*, et on admettait que si on leur fournissait du phlogistique elles seraient converties en métaux.

Ce principe combustible était considéré comme inhérent à toutes les substances combustibles, quelles qu'elles fussent ; il correspond jusqu'à un certain point au « soufre » des auteurs plus anciens, mais en diffère en ce que l'on n'avait pas d'idées très précises sur l'identité du « soufre », qui donnait leur faculté de combustion aux substances dont il formait un constituant ou dont il constituait une propriété. Stahl indiqua nettement que les substances capables de brûler ou de se convertir en chaux sont des composés contenant du phlogistique combiné avec d'autres substances.

On ne peut guère attribuer à Stahl autre chose que l'invention du terme « phlogistique » et le mérite d'avoir exposé le sujet à ses contemporains sous une forme claire et précise.

Stahl écrivait en effet en 1720 ; et nous avons vu que Mayow, dès 1674, s'efforçait de prouver que l'acide sulfurique n'est pas contenu dans le soufre, mais qu'il est produit par l'union du soufre avec les particules d'air comburant. Mais Stahl amplifia la doctrine combattue par Mayow, en établissant que les substances telles que le soufre, le phosphore, les métaux, soumises à l'action de la chaleur, brûlent et se transforment en acides phosphorique et sulfurique, ou en chaux ; et que, réciproquement, si l'on chauffe de l'acide sulfurique, phosphorique ou une chaux d'étain ou de plomb par exemple, avec une substance riche en phlogistique, telle que le charbon de bois, la houille, le sucre, la farine, etc., le phlogistique est restitué à la substance brûlée, et l'on reproduit le combustible primitif, phosphore, soufre, étain ou plomb. L'idée captiva les esprits des chimistes de cette époque, qui la reçurent avec faveur et réalisèrent des expériences destinées à étendre les applications de la théorie et à confirmer son exactitude.

On ne regardait pas toujours les substances comme complètement privées de phlogistique par la combustion. En fait, si le phlogistique était éliminé complètement, ou à peu près, il devenait très difficile de le restituer. Ainsi, les chaux de zinc ou de fer, qui étaient regardées comme à peu près complètement privées de phlogistique, étaient difficilement ramenées à l'état métallique par chauffage au contact de substances

riches en phlogistique comme le charbon. L'addition de phlogistique modifie l'aspect de la substance en ce qui concerne la couleur et le lustre métallique, et l'on tirait de là une indication sur la quantité de phlogistique produit.

Il n'y avait pas d'idées bien définies relativement à la nature et aux propriétés du phlogistique lui-même. Becker l'appelait *terra pinguis* et il était représenté par Becker et Stahl comme une substance de nature terreuse, formée de particules très fines et susceptibles d'acquérir un mouvement violent; cette idée dérivait en partie de ce fait que la combustion est généralement accompagnée d'une flamme, que l'on attribuait à un mouvement des particules du corps, communiqué par le phlogistique.

Il ne faut pas oublier qu'à cette époque il était parfaitement connu que les métaux augmentent de poids par la calcination. Jean Rey l'avait nettement observé, et Boyle décrit une expérience destinée à montrer que l'étain augmente de poids en se transformant en chaux; il faut aussi rappeler que Mayow fit des expériences sur la combustion de l'antimoine, en concentrant la chaleur au moyen d'une lentille, et supposa, avec raison, que la substance ainsi obtenue était la même que celle qui se formait quand on traitait l'antimoine par l'acide nitrique et qu'on chauffait ensuite. Boyle admettait que cette chaux d'étain était un composé d'*étain* et de *chaleur*; l'idée plus exacte de Mayow était que la chaux d'antimoine était un composé d'*antimoine* et d'*air comburant*. Bien que ces faits fussent clairement démontrés, les partisans de la théorie du phlogistique n'en

tenaient aucun compte, et il ne semble pas que Becker et Stahl aient remarqué que cela fût en désaccord avec leurs idées.

Quand, beaucoup plus tard, on souleva cette objection, on ne put y répondre que par une explication assez mauvaise, toute métaphysique et en contradiction avec elle-même.

On admit que le phlogistique possédait une propriété inverse de la gravité ou pesanteur, c'est-à-dire la légèreté. Ce corps, par suite, serait repoussé par la terre. Mais, s'il est repoussé par la matière, comment peut-il entrer en combinaison avec la matière? Il ne pourrait lui rester uni s'il en était repoussé au lieu d'être attiré. Malgré cela, cependant, cette idée parut, pour quelques-uns, expliquer d'une façon satisfaisante l'augmentation du poids des métaux quand ils se transformaient en chaux.

Il est vraiment étonnant que des hommes à l'intelligence aussi pénétrante que Black et Cavendish aient si longtemps subi le joug de cette absurde théorie. Il est probable que ces deux grands chimistes exprimaient leurs résultats dans le langage de cette théorie, en partie parce qu'ils étaient forcés d'énoncer de cette façon usuelle les faits sur lesquels ils désiraient attirer l'attention, en partie parce qu'ils ne pouvaient remplacer la théorie par une autre plus satisfaisante. Il n'est pas facile de révolutionner un langage, même quand son vocabulaire est restreint. On veut, en écrivant, indiquer des idées, et il est certainement préférable d'employer des termes compris par tous, même s'ils s'adaptent imparfaitement à la signification que l'on a

en vue, que d'essayer une révolution qui n'aurait probablement pas de succès et qui, même en cas de réussite, n'aboutirait qu'au bout d'un certain temps. Il est moins difficile de comprendre l'attitude de Priestley, que nous aurons à envisager plus tard ; car Priestley était avant tout un expérimentateur, et attachait plus d'importance à l'observation d'un fait nouveau qu'à son classement rationnel dans la cosmogonie de la nature.

L'influence de la théorie du phlogistique sur la connaissance de la nature de l'air, fut retardatrice. Comment cette connaissance pouvait-elle faire des progrès, quand le plus actif constituant de l'air était représenté par une négation ? On dira qu'il est facile d'être sage après coup, c'est-à-dire, dans le cas présent, après la découverte de l'oxygène ; mais on envisage ici une théorie qui était en contradiction avec beaucoup de faits connus, qui ne fournissait qu'une mauvaise explication des phénomènes et qui avait été précédée par une autre théorie dont l'exactitude se trouva ultérieurement démontrée. L'unique soutien de la théorie du phlogistique était à la fois l'autorité de ses auteurs ou adaptateurs et celle des idées profondément enracinées depuis des siècles. Nous pouvons tirer de là la conclusion qu'il est plus sage de chercher les faits qui mettent une théorie à l'épreuve que ceux qui la confirment, et constater, pour la centième fois, la folie qu'il y a à se reposer sur une autorité même ancienne et associée à des noms fameux. Boyle exprima cette opinion d'une façon heureuse, quand il écrivit⁽¹⁾ : « J'ai l'habitude de juger

(1) *A free inquiry into the vulgar Notion of Nature : prefatory remarks.*

les opinions comme les pièces de monnaie : en en recevant une, je considère moins les inscriptions qu'elle porte, que le métal qui la forme. Il m'est assez indifférent qu'elle ait été frappée depuis de nombreuses années ou qu'elle sorte à l'instant de la Monnaie. Je ne regarde pas non plus si elle a passé par beaucoup ou peu de mains, pourvu que la pierre de touche m'indique si elle est authentique ou fausse, si elle mérite ou non d'avoir cours. Car si, par une preuve certaine, elle me paraît bonne, je ne serai pas tenté de la refuser parce qu'elle aura été reçue comme telle pendant longtemps et par beaucoup de gens. Mais si je la trouve contrefaite, ni l'image du prince, ni la suscription, ni la multitude de mains par lesquelles elle a passé ne m'engageront à la recevoir. Et un essai défavorable, bien exécuté, jettera sur elle plus de discrédit que ne peuvent la recommander toutes les qualités contrefaites que j'ai nommées. »

Il a été nécessaire de s'étendre un peu sur la théorie du phlogistique, parce que les découvertes de cette époque sont exprimées dans son langage. L'*air comburant* ou *air vital* de Mayow était appelé air déphlogistiqué, c'est-à-dire complètement privé de la faculté de brûler, ou air plus capable que l'air ordinaire d'entretenir la combustion ; les « airs » capables de brûler étaient, au contraire, regardés comme plus ou moins chargés de phlogistique ; en fait, à certains moments, on admit que l'hydrogène était ce phlogistique lui-même.

C'est à Joseph Black qu'on attribue généralement la découverte de l'acide carbonique, le premier consti-

tuant de l'air qui fut définitivement reconnu, si nous négligeons l'œuvre de Mayow. Nous ne devons pas oublier que ce gaz avait été préparé par Becker et par Hales, et qu'il avait été sans doute obtenu par beaucoup d'autres, à l'état impur. Mais on verra que l'œuvre de Black fut si complète, et établit l'identité des gaz d'une manière si définitive, qu'on ne peut mettre en doute son droit à être considéré comme le véritable auteur de la découverte.

Black naquit près de Bordeaux, en 1728. Son père, qui était marchand de vin, était originaire de Belfast, et descendait d'une famille écossaise qui était venue s'établir là pendant quelque temps. Quand il eut douze ans, Black retourna à Belfast ; il fut élevé dans l'école de grammaire de cette ville et entra, à l'âge de dix-huit ans, à l'Université de Glasgow. Il fut l'élève du D^r Cullen, alors professeur de chimie au collège, et que le professeur Thomas Thomson cite, dans son *History of chemistry*, comme un excellent et savant maître.

Black se proposait de suivre la carrière médicale, et, en fait, il pratiqua la médecine à l'occasion, pendant la plus grande partie de sa vie. Il commença ses études médicales à Edimbourg, en 1751, et publia en 1755, comme thèse de doctorat, l'ouvrage qui a rendu son nom fameux. Il semble que, dès 1752, il se soit occupé de recherches sur la chaux vive, qui attirait l'attention à cette époque, comme remède contre les calculs urinaires. L'opinion était partagée relativement à son efficacité.

Dans une copie manuscrite de notes prises au cours de Black, que l'auteur a la bonne fortune de posséder,

il est mentionné que son attention fut attirée sur ce sujet par les opinions opposées des D^{rs} Alston et Whytt. Bientôt après, il montra que, contrairement aux idées généralement reçues, la chaux vive n'absorbait rien au contact du feu qui servait à la préparer, mais que, au contraire, le calcaire employé pour sa préparation perdait presque la moitié de son poids en devenant caustique. Il essaya, avec succès, de recueillir le gaz qui se dégagait dans cette opération, et le mit de nouveau en contact avec la chaux, en l'isolant sur l'eau. Au lieu d'avoir un dégagement de matière, lorsque la chaux devient neutre, il arrive que « rien ne se dégage, la coupelle s'élève considérablement, en absorbant l'air ». Et dans ses notes, quelques pages plus loin, Black compare la perte de poids que subit le calcaire par la calcination, avec celle qu'on observe en le dissolvant dans l'acide muriatique. Ces expériences, d'après son journal, ont été faites avant le mois de novembre 1752.

Sa thèse ne fut pourtant publiée qu'en 1755. Immédiatement après, en 1756, il succéda, comme professeur à Glasgow, au D^r Cullen, et occupa ce poste jusqu'en 1766. Pendant ces dix années, il commença et avança beaucoup ses recherches bien connues sur la chaleur de fusion de la glace et la chaleur de vaporisation de l'eau, ou, comme il les appela, les « chaleurs latentes » de l'eau et de la vapeur. En 1766, le D^r Cullen fut nommé professeur de médecine à l'Université d'Edimbourg, et Black lui succéda de nouveau comme professeur de chimie. Il professa dans cette chaire jusqu'en 1797, époque à laquelle il se retira de la vie publique ; il

mourut aussi paisiblement qu'il avait vécu, en 1799, dans sa soixante et onzième année. Thomson, qui rapporte ces détails, fut un de ses derniers élèves ; il écrit : « Je n'écoutais jamais de cours avec autant de plaisir que les siens ; ce qui me charmait, c'était l'élégante simplicité de sa méthode, la parfaite clarté de ses démonstrations, et la grande quantité de données qu'il arrivait à fournir... Ses exemples étaient justes, suffisants pour répondre complètement au but qu'on avait en vue, sans le dépasser. »

La thèse originale de Black était intitulée : *Experiments upon Magnesia alba, Quicklime and other substances*. Elle fut publiée en 1755 et plusieurs fois réimprimée. Elle existe maintenant, sous une forme correcte, dans les réimpressions de l'« Alembic Club ».

On avait l'habitude, à cette époque, d'administrer les alcalis comme remède pour les calculs urinaires ; vers 1750, on essaya de leur substituer la chaux vive. L'opinion était divisée relativement à son efficacité, et ce fut en vue d'obtenir un meilleur remède que Black entreprit des recherches sur la magnésie blanche. Black prépara la magnésie au moyen des eaux amères qui restent après la cristallisation du sel dans l'eau de mer, et aussi au moyen du sel d'Epsom, « qui est évidemment formé de magnésie et d'acide vitriolique ». La magnésie est précipitée du sulfate à l'état de carbonate, par l'addition de carbonate de potasse, à la température de l'ébullition, le produit soluble étant du « tartre vitriolé » ou sulfate de potasse. Il décrit comment « la magnésie est rapidement dissoute avec effervescence ou dégagement d'air par les acides de vitriol,

de nitre, de sel commun et par le vinaigre distillé », et donne une description des propriétés du sulfate, du nitrate, du chlorure et de l'acétate. Il chauffa ensuite cette magnésie et reconnut qu'elle perdait « une remarquable proportion de son poids par l'action du feu », et ses « essais furent dirigés vers l'étude de cette portion volatile ». Le résidu resté dans la cornue ne fait pas effervescence avec les acides : donc la partie volatile a été chassée par la chaleur. « Les chimistes ont souvent observé, dans leurs distillations, qu'une partie du corps traité échappait à leurs sens, malgré les plus grands soins pour la retenir ; et ils ont toujours trouvé, après de nouvelles recherches, que cette partie subtile était de l'air qui, ayant été emprisonné dans le corps, sous une forme solide, était mis en liberté et rendu fluide et élastique par l'action du feu. Nous pouvons donc conclure, en toute sécurité, que la partie volatile perdue dans la calcination de la magnésie, est principalement de l'air ; et il suit de là que la magnésie calcinée ne doit plus dégager d'air ou faire effervescence avec les acides. »

La magnésie, ainsi privée d'air par calcination, était dissoute dans de « l'esprit de vitriol » et précipitée par un alcali. Son poids était à peu près égal à celui qu'elle avait avant calcination, et elle faisait de nouveau effervescence avec les acides. « L'air semble avoir été fourni par l'alcali, dont il était séparé par l'acide ; car le D^r Hales a clairement montré que les sels alcalins contiennent une forte quantité d'air fixe qu'ils émettent en grande abondance quand on les mélange à un acide pur. Dans le cas actuel, l'alcali est réellement mélangé à un

acide, mais sans émission d'air visible ; et cependant l'air n'est pas retenu, car le sel neutre que forme l'alcali est le même, comme quantité et sous tous les rapports, que si l'acide employé n'avait pas été préalablement saturé par de la magnésie, mais avait été mélangé à l'état de pureté avec l'alcali, et avait chassé l'air dans la réaction. Il semble donc évident que l'air a été séparé de l'alcali par l'acide et s'est logé lui-même dans la magnésie. »

Après avoir décrit quelques expériences destinées à montrer que la magnésie n'est pas identique avec la chaux ou avec l'alumine, il poursuit : « Il est suffisamment clair que les terres calcaires à l'état natif, et que les alcalis et la magnésie, dans leur état ordinaire, contiennent de fortes quantités d'air fixe ; cet air adhère certainement à ces substances avec une force considérable, puisqu'un feu violent est nécessaire pour le séparer de la magnésie, et que le feu le plus fort n'est pas suffisant pour le séparer des alcalis fixes, ou faire disparaître leur propriété de faire effervescence avec les sels acides.

« Ces considérations me conduisent à conclure que les relations qui existent entre l'air fixe et les substances alcalines sont quelque peu semblables à la relation qu'il y a entre ces substances et les acides ; de même que les terres calcaires et les alcalis attirent énergiquement les acides et peuvent être saturés par eux, ils attirent aussi l'air fixe et sont, à l'état ordinaire, saturés par lui ; et quand nous mélangeons un acide avec un alcali ou une terre absorbante, l'air est alors mis en liberté et s'échappe avec violence parce que le

corps alcalin l'attire plus faiblement qu'il n'attire l'acide, et parce que l'air et l'acide ne peuvent être en même temps combinés au même corps... La chaux brute était donc considérée comme une sorte de terre âcre, rendue douce par son union avec l'air fixe ; et la chaux vive, comme la même terre, dans laquelle, en séparant l'air par la chaleur, on découvre l'âcreté ou attraction pour l'eau, les substances animales, végétales et les substances inflammables. »

La solubilité de la chaux éteinte dans l'eau est ensuite examinée. Si une solution de chaux « est exposée à l'action de l'air, les particules de chaux vive qui sont voisines de la surface attirent graduellement les particules d'air fixe qui flottent dans l'atmosphère ».

Black signale ensuite qu'en mélangeant la magnésie blanche avec de l'eau de chaux, l'air quitte la magnésie et se combine à la chaux ; et comme la magnésie et le carbonate de chaux sont tous deux insolubles, l'eau reste pure. De même, la chaux vive prive de leur air les alcalis et les rend caustiques. Il en résulte que, si l'on ajoute un alcali caustique à un sel de magnésie ou de chaux, il sépare la magnésie ou la terre calcaire à un état privé « d'air » mais combiné avec l'eau. Pour montrer que « l'air » qui existe en combinaison avec la chaux ou avec les alcalis n'est pas l'air qui existe en dissolution dans l'eau, de l'eau de chaux fut placée sous le récipient d'une machine pneumatique, ainsi qu'une égale quantité d'eau pure ; en faisant le vide, on retira de chacune des quantités d'air approximativement égales. « La chaux vive, par suite, n'attire pas l'air sous sa forme la plus ordinaire, mais est capable de se com-

biner seulement à une espèce particulière d'air qui est dispersée dans l'atmosphère, soit sous forme d'une poudre excessivement subtile, soit, plus probablement, à l'état de fluide élastique. J'ai donné à ce corps le nom d'*air fixe*, peut-être fort improprement, mais je pense qu'il est préférable d'employer un nom déjà usité dans la science, tant que nous ne serons pas plus complètement renseignés sur la nature et les propriétés de cette substance, ce qui fera probablement le sujet de mes prochaines recherches. »

L'essai suivant consiste à rendre caustique « l'alcali doux » au moyen de la chaux, et à s'assurer qu'il faut à peu près la même quantité d'acide pour saturer l'alcali doux au moyen duquel a été préparé l'alcali caustique. L'alcali caustique, exposé à l'air pendant une quinzaine de jours, redevient doux en absorbant l'air fixe.

Des expériences méthodiques furent effectuées pour prouver que cet alcali caustique ne contient pas de chaux et ne doit pas sa causticité et ses propriétés corrosives à la présence de ce corps.

L'alcali volatil (carbonate d'ammoniaque) fut aussi rendu caustique et Black « obtint un esprit excessivement volatil et âcre, qui ne fait pas effervescence avec les acides et n'altère aucunement la transparence de l'eau de chaux; et quoiqu'il fût très énergique, il était plus léger que l'eau et flottait dessus comme de l'esprit de vin ».

Après avoir décrit quelques essais infructueux pour rendre caustiques les alcalis doux par l'action de la chaleur seule (c'est-à-dire pour chasser l'acide carbonique du carbonate de potasse), Black examine l'action

du « sel sédatif » ou acide borique sur les alcalis doux, en les broyant ensemble en présence d'un peu d'eau. Au début, il ne se dégage pas de gaz ; mais, si l'on ajoute des quantités successives d'acide borique, il se produit finalement une brusque effervescence et il se forme du borax. « Ce phénomène peut être expliqué si l'on considère que les alcalis fixes ne sont pas parfaitement saturés avec l'air... S'il se dégage d'une portion du sel une petite quantité d'air, cet air est en même temps absorbé par des particules contiguës qui n'en contiennent pas ; et en exposant à l'air une petite quantité d'un alcali fixe végétal pur (carbonate de soude), dans un récipient large et peu profond, pendant deux mois, on obtint des cristaux dont le goût était plus doux que ceux du sel de tartre ordinaire, qui faisaient plus violemment effervescence avec ces acides, et qui ne pouvaient être mélangés avec la plus petite quantité d'acide borique sans donner une quantité d'air sensible (bicarbonate de soude). Il s'ensuit que de telles substances alcalines ont une attraction pour l'air fixe ; et cela fut vérifié en mélangeant de la magnésie blanche, en poudre fine, avec de l'alcali caustique et agitant pendant quelque temps. La magnésie se transforma en la variété qui ne fait pas effervescence avec les acides, et l'alcali fut rendu doux, comme une solution de sel de tartre. »

Tels sont les principaux résultats des recherches de Black, qu'il termine en donnant une table des affinités des acides pour l'alcali fixe, la terre calcaire, l'alcali volatil et la magnésie, en les comparant à l'affinité que possède l'air fixe pour les mêmes bases.

C'était l'habitude des étudiants écossais de se transmettre, d'une génération à l'autre, les notes prises pendant les cours de leurs professeurs. Comme ces leçons étaient généralement lues et non improvisées, on obtenait ainsi un relevé presque complet des travaux du professeur. L'une de ces copies, portant la date de 1778, donne un exposé des expériences qui viennent d'être décrites, en termes presque identiques à ceux de la thèse de 1755. Il semble que Black ait montré à ses élèves cet air, préparé pourtant suivant la méthode de Hales, en chauffant du carbonate de magnésium dans un canon de fusil recourbé, et recueillant le gaz sur l'eau, à la manière ordinaire. Il montrait sa pesanteur en le versant d'un vase dans un autre, et faisait voir qu'il éteignait la flamme d'une chandelle. Il dit aussi avoir découvert, en 1752, que cet air est semblable à l'air vicié et qu'il est fatal à la vie animale. Il parle de la grotte du Chien, observe que l'air fixe est produit par la fermentation, par la combustion du charbon, et exécute en présence de ses élèves des expériences dans lesquelles l'air provenant de chacune de ces sources est agité avec de l'eau de chaux et produit un trouble de carbonate. L'expérience bien connue qui consiste à aspirer de l'air à travers de l'eau de chaux, ce qui ne produit pas de trouble, par suite de la faible quantité d'acide carbonique contenu dans l'air, et à souffler ensuite à travers cette eau de chaux, pour montrer la formation d'acide carbonique dans les poumons, est décrite et exécutée. Il explique ensuite les expériences de Cavendish sur la solubilité de l'air fixe et sa densité, et les recherches du docteur Brownigg et

du docteur Gahn, de Suède, sur sa présence dans les eaux minérales. Il explique aussi comment les pétrifications calcaires sont produites par le dégagement de l'air fixe contenu dans l'eau, qui dépose alors le carbonate de chaux qu'elle tenait en dissolution à l'état de bicarbonate. Le dépôt de fer produit par les eaux ferrugineuses est rapporté à la même cause et l'explication en est attribuée à M. Lane.

« En résumé, disent les notes manuscrites, cette sorte d'air est tout à fait distincte de l'air ordinaire, quoiqu'elle lui soit ordinairement mélangée en petite quantité.

« Je considérerai plus complètement ce qui concerne son origine en traitant des métaux et des substances inflammables. J'indiquerai seulement que c'est de l'air vital, changé par quelque matière, qui est vraisemblablement le principe de l'inflammabilité. Ceci résulte de plusieurs phénomènes observables lorsqu'un animal ou un corps enflammé est enfermé dans un récipient clos avec une certaine quantité de cet air, jusqu'à ce qu'il soit modifié autant que possible. » L'air diminue de volume par suite de la respiration d'un animal ou de la combustion d'une chandelle; et le docteur Priestley a trouvé que « les végétaux vivants ont la propriété de ramener cet air à l'état d'air commun ou d'air vital, peut-être en lui enlevant la matière qu'il avait reçue de l'animal ou du corps enflammé ».

Le travail de Black sur l'air fixe et ses propriétés est le premier exemple que nous possédions d'une série de recherches expérimentales claires et bien raisonnées, dans lesquelles rien n'est laissé au hasard, mais où

chaque point est le sujet de mesures quantitatives précises. Il n'y avait pas longtemps que Hales déclarait que l'air était un mélange chaotique d'effluves. Black montra que l'air commun contient une petite quantité d'air fixe et que cet air fixe doit être considéré comme un fluide différant par beaucoup de ses propriétés de l'air ordinaire, particulièrement en ce qu'il est absorbé par la chaux vive et les alcalis. Il faut se rappeler qu'à cette époque le carbone n'était pas encore considéré comme un élément ; c'est pourquoi, bien que Black eût reconnu la formation de l'air fixe dans la combustion du charbon, il ne l'attribue pas à la combinaison du carbone avec l'oxygène ; cependant l'opinion rappelée plus haut se rapproche beaucoup de la vérité.

La découverte de l'azote est la seconde par ordre de date. Elle fut faite par Daniel Rutherford, un élève de Black, et à l'instigation de ce dernier. Sa description forma une thèse pour le grade de docteur en médecine.

Daniel Rutherford était né à Edimbourg, le 3 novembre 1749. Il était le fils d'un médecin, le docteur John Rutherford, l'un des fondateurs de l'École de médecine de cette ville. Il fit ses études à l'Université d'Edimbourg, et, après avoir pris ses grades, devint étudiant en médecine et fut nommé docteur en 1772. Son diplôme fut obtenu le 12 septembre. Il voyagea alors pendant trois ans en Angleterre, en France et en Italie, puis revint, en 1775, dans sa ville natale, où il exerça sa profession. En 1786, il succéda au docteur John Hope, dans la chaire de botanique à l'Université, mais ne cessa pas pour cela de pratiquer la médecine. Il fut président du Collège Royal de médecine d'Edimbourg, de 1796

à 1798. Pendant la plus grande partie de sa vie, il souffrit de la goutte et mourut en 1819, à l'âge de soixante-dix ans.

Rutherford ne semble pas avoir poursuivi l'étude de la chimie ; ses devoirs le conduisaient vers d'autres champs de recherches. Sa physionomie intelligente et fort agréable, telle que nous la montre le portrait de Raeburn, indique qu'il devait posséder un heureux caractère ; on dit que jusqu'à sa mort il conserva son amitié pour Black et ne cessa de s'intéresser aux progrès, rapides à cette époque, de la science.

Le titre de la dissertation de Rutherford, dont je n'ai pu trouver une copie qu'au British Museum, est : *Dissertatio inauguralis de aere fixo dicto aut mephitico*. Elle fut publiée à Edimbourg, en 1772, dix-sept ans après la mémorable dissertation de Black sur l'air fixe. Priestley avait presque devancé Rutherford, car il parle de la nature du gaz résiduel qui reste après une combustion et de l'absorption de l'air fixe produit.

Évidemment, Black avait remarqué qu'il restait un résidu après la combustion des substances carbonées dans l'air et l'absorption de l'air fixe produit, et avait suggéré à Rutherford, alors son élève, l'idée d'examiner de plus près cette question et de déterminer les propriétés du gaz résiduel.

Rutherford commence son essai par une heureuse citation de Lucrèce :

*Denique res omnes debent in corpore habere
Aëra, quando quidem rara sunt corpora et aër
Omnibus est rebus circumdatus appositusque.*

Il définit ensuite l'atmosphère comme un fluide sub-

til et transparent dans lequel flottent les nuages et s'élèvent les vapeurs. Tout indique sa nécessité pour la vie animale et végétale. Il est pesant et élastique. Il peut être fixé par d'autres corps ; mais l'air qu'on en retire par distillation diffère de l'air ordinaire, vital, salubre, et est souvent appelé air méphitique ou empoisonné.

Après avoir exprimé sa reconnaissance à son illustre maître Black, il indique, d'après ce dernier, que l'air méphitique ou air fixe est fatal aux animaux et éteint le feu, qu'il est aisément absorbé par la chaux vive et les sels alcalins, qu'il se présente dans la grotte du Chien et dans les eaux minérales, qu'il se produit dans les poumons pendant la respiration, dans la combustion et dans certaines fermentations. Sa densité est à celle de l'air ordinaire comme 15,5 ou 16 est à 9 ; par suite, il peut être conservé quelque temps dans un vase ouvert, et, si on renverse un récipient qui en est rempli sur une chandelle allumée, la flamme s'éteint. Il a un goût et une odeur agréables et change du bleu au pourpre la couleur du sirop de violettes. Il empêche la putréfaction, mais ne purifie pas les corps putréfiés. Il possède la propriété de se combiner à la chaux, qui acquiert de cette façon de nouvelles propriétés. Rutherford rappelle ensuite les expériences de Black sur la chaux et la magnésie, montrant comment ces bases absorbent l'air fixe et comment on peut le retirer soit des corps ainsi formés, soit de ses composés avec les alcalis, quelquefois par l'action de la chaleur et toujours par l'action des acides.

Rutherford décrit encore les expériences qui montrent qu'une souris placée dans un espace clos rempli

d'air atmosphérique, jusqu'à ce qu'elle meurt, produit une diminution d'un dixième de volume de l'air, et que l'air résiduel, traité par un alcali, perd un onzième de son volume. Le résidu éteint la flamme d'une bougie, mais l'amadou continue à s'y consumer pendant quelque temps. Il est ainsi prouvé que lorsque la totalité de l'air fixe a été enlevée par les alcalis, le résidu est encore capable d'entretenir la vie et la combustion.

Certains corps combustibles privent l'air de sa « salubrité » plus facilement que d'autres. Le phosphore retiré de l'urine continue à luire dans l'air où une chandelle a cessé de brûler, ou dans lequel du charbon a brûlé jusqu'à ce qu'il s'éteignît. Même après l'absorption de tout l'air fixe par les alcalis, le phosphore brûle en émettant des « nuages de l'acide sec du phosphore » qui peut être absorbé par l'eau de chaux.

« Il semble donc que l'air pur n'est pas converti en air méphitique par la force de la combustion, mais que cet air prend sa source, ou est dégagé par le corps ainsi détruit. Il est permis de tirer de là la conclusion que cet air vicié est formé d'air atmosphérique combiné et pour ainsi dire saturé de phlogistique. Cette hypothèse est confirmée par le fait que l'air qui a servi à la calcination des métaux est semblable et leur a sûrement enlevé leur phlogistique. » Un tel air diffère de l'air dégagé par l'action des acides sur les métaux et qui est plus profondément imprégné de phlogistique, et aussi de l'air dégagé par la viande corrompue et qui est un mélange d'air méphitique et d'air combustible.

Il conclut : « J'ai essayé d'ajouter quelque chose à ce

que nous savons de la composition de l'air méphitique et de chercher une raison à ses effets insalubres, mais je n'ai pas réussi à trouver rien de bien certain. Certaines expériences cependant paraissent montrer qu'il est formé par l'union de l'air atmosphérique avec une substance phlogistiquée, car il n'est jamais produit qu'au moyen de corps qui abondent en parties inflammables ; le phlogistique semble même être enlevé par d'autres corps, et peut, par suite, agir pour réduire les chaux métalliques. Je parle de substance phlogistiquée parce que, comme je l'ai déjà mentionné, le phlogistique pur, en combinaison avec l'air ordinaire, paraît donner une autre sorte d'air (c'est-à-dire l'hydrogène). ... J'ai récemment appris que Priestley croit que les végétaux, en poussant dans l'air méphitique, chassent ses ingrédients nuisibles ou plutôt les absorbent et lui restituent sa salubrité première, et que l'air méphitique, ajouté à l'air de la viande pourrie, mitige partiellement son caractère insalubre. Mais je n'ai pu réaliser de telles expériences. »

Nous voyons donc que les droits de Rutherford à la découverte de l'azote se réduisent à ceci : il sépara l'oxygène de l'air au moyen de corps combustibles comme du charbon, du phosphore ou une chandelle ; et ayant éliminé l'acide carbonique, dans les cas où il s'en forme, par l'alcali ou la chaux, il obtint un résidu qu'on sait maintenant être de l'azote. Sa conception de la nature de ce gaz, dans le langage de cette époque, était que les corps brûlés avaient abandonné à l'air, qui se trouvait ainsi modifié, une partie de leur substance phlogistiquée. L'azote, quoique incombustible,

était de « l'air phlogistique »; l'hydrogène était aussi de l'air phlogistique, mais produit par l'union du phlogistique pur avec l'air atmosphérique. Le pas fait par Rutherford, sous la direction de Black, était un progrès, quoique peu considérable, dans le développement de la théorie de la véritable nature de l'air; et on peut lui attribuer la découverte de l'azote.

CHAPITRE III

Découverte de l' « air déphlogistiqué » par Priestley et Scheele. — Renversement de la théorie du phlogistique par Lavoisier.

Nous avons vu que Stephen Hales prépara sans doute de l'oxygène, parmi les nombreux gaz et mélanges de gaz qu'il retira de diverses substances ; en effet, parmi les substances qu'il soumit à l'action de la chaleur, se trouvait du plomb rouge (minium). Le minium que l'on possédait à cette époque devait contenir beaucoup de carbonate de plomb, car, comme nous le verrons, Priestley obtint, toujours par ce procédé de préparation, un mélange d'oxygène et d'acide carbonique. Dans l'exposé de ses recherches, Hales mentionne seulement, d'une façon incidente, qu'il a recueilli le gaz dégagé par le minium ; il semble n'avoir effectué aucune expérience en vue de déterminer ses propriétés.

La découverte de l'oxygène fut faite à peu près simultanément par Priestley et par Scheele ; d'après les notes de laboratoire de Scheele, récemment publiées par le baron Nordenskjöld, il semble que ce chimiste ait en réalité devancé Priestley de près de deux ans. Ses recherches ne furent publiées qu'un an après que Priestley eut exposé le résultat de ses expériences.

Priestley n'avait pas de théorie à défendre; ses expériences étaient entreprises presque au hasard, probablement comme délassement. « Pour ma part, dit-il (1), je reconnais franchement que, au début des expériences décrites dans ce chapitre, j'étais si loin d'avoir formé une hypothèse qui pût me conduire aux découvertes que j'ai faites en les poursuivant, qu'elles m'auraient paru très improbables si on me les avait indiquées; et, quand des faits décisifs vinrent, à la longue, s'imposer à mon attention, ce ne fut que très lentement et avec beaucoup d'hésitation que je me rendis à l'évidence. » D'autre part, Scheele avait commencé à édifier une théorie du feu. Il écrit (2):

« Je reconnus la nécessité de connaître la nature du feu, parce que, sans feu, il est impossible de faire une expérience, et, sans feu ou chaleur, il est impossible d'utiliser l'action d'un dissolvant. Je commençai donc par éloigner de mon esprit toutes les explications du feu, et entrepris une série d'expériences en vue d'arriver à une connaissance aussi complète que possible de cet intéressant phénomène. Je m'aperçus bientôt qu'il était impossible de se former une opinion correcte, relativement aux apparences que présente le feu, sans connaître la nature de l'air. Après une série d'expériences, je vis que l'air joue réellement un rôle dans le mélange appelé feu, et que c'est un constituant de la flamme et des étincelles. Je compris en outre qu'on ne pouvait

(1) *Experiments and Observations on different Kinds of Air*, vol. II. By Joseph Priestley L.L.D. F.R.S. Second edition, 1776, p. 29.

(2) *Chemical treatise on Air and Fire*, 1777, § 3.

écrire sur le feu un traité comme celui-ci, sans prendre aussi l'air en considération. »

Il n'y a pas lieu de mentionner ici les idées de Scheele sur le feu ; mais ses recherches sur l'air sont si méthodiques et si complètes qu'elles méritent toute notre admiration. Elles rappellent celles de Mayow, et il est probable que si ce dernier eût vécu il eût été amené à en effectuer de semblables. Nous donnerons d'abord l'exposé des recherches de Priestley, puisque celui-ci eut l'avantage de la priorité de la publication.

Joseph Priestley naquit en 1733, à Fieldhead, à environ six milles de Leeds. Son père, fabricant et apprêteur de draps, perdit sa femme alors que son fils Joseph n'était âgé que de six ans ; comme il était pauvre, sa sœur, Mrs Keighley, lui offrit de se charger de l'enfant.

Après avoir passé quelque temps dans une école publique du voisinage, Priestley fut envoyé, en 1752, à l'Académie de Daventry, où il fut préparé à l'état ecclésiastique. Là, il acquit des connaissances sur la mécanique et la métaphysique, en même temps que quelques notions de chaldéen, de syriaque et d'arabe ; il connaissait très bien, en outre, le français et l'allemand. Après avoir quitté l'Académie, il s'établit à Needham, dans le Suffolk, comme assistant dans une petite chapelle, où son revenu ne dépassait pas trente livres par an. Ses idées étaient cependant trop libérales pour ses auditeurs ; après quelques années, il se rendit à Nantwich, dans le Cheshire, où il prêcha et ouvrit une école. Là son revenu fut augmenté, quoique restant encore très misérable ; cependant il parvint à acheter quelques livres, une petite machine pneumatique et une

machine électrique. Il partit, en septembre 1761, pour Warrington, où il s'occupa d'enseignement et de littérature ; c'est là qu'il commença à porter son attention sur la chimie, en suivant un cours professé par le D^r Turner, de Liverpool. Pendant qu'il était à Warrington, il écrivit une *Histoire de l'Électricité*, qui le fit connaître et lui valut le grade de docteur en droit d'Edimbourg, lui donnant ainsi droit au titre de docteur, sous lequel il fut toujours connu dans la suite. A Warrington, également, il se maria avec une fille de M. Wilkinson, maître de forges à Wriexham.

En 1767, nous le voyons devenir pasteur de la Mill Hill Chapel, à Leeds. La maison dans laquelle il s'installa, en attendant que le presbytère fût terminé, était située dans Meadow Road, près d'une brasserie ; c'est cette circonstance qui l'engagea d'abord à étudier la chimie des gaz, qui rendit son nom fameux. C'est là aussi qu'il publia une *Histoire des découvertes relatives à la lumière et aux couleurs*.

Après avoir passé six ans à Leeds, il devint bibliothécaire du comte de Shelburne (plus tard marquis de Lansdowne) et voyagea avec lui sur le continent. Pendant qu'il était avec Lord Shelburne, il publia les trois premiers volumes de ses *Expériences sur l'air*, et effectua les recherches qui furent décrites dans un quatrième volume, publié après son départ pour Birmingham. Après quelques années passées dans cet emploi, il reçut une pension et fut envoyé comme ministre dans une église de Birmingham ; là, il employa son temps, en partie à des controverses théologiques, en partie à des recherches de chimie. Pendant cette période, il

publia trois autres volumes donnant la description de ses expériences sur l'air, et fournit plusieurs mémoires au *Philosophical Transactions* de la Société Royale, dont il avait été nommé membre. Vers l'année 1790, il eut la malheureuse idée d'attaquer le livre de Burke sur la Révolution française; cela eut pour effet de soulever contre lui l'opinion populaire, plus spécialement celle du clergé local, aux idées politiques duquel il s'était fréquemment opposé. Pendant les émeutes qui eurent lieu à Birmingham, en 1791, sa maison fut brûlée, et il fut obligé de s'enfuir à Londres, sous un faux nom.

Après avoir occupé pendant quelques années la charge d'une chapelle à Hackney, il quitta l'Angleterre pour l'Amérique. Ses opinions, assez répandues aujourd'hui, étaient tellement opposées à celles de ses contemporains anglais, qu'il fut tenu à l'écart par ses collègues de la Société Royale, et cessa dès lors de porter le titre de membre de cette compagnie. Ces sentiments furent loin d'être atténués par la conduite du gouvernement français d'alors, qui nomma Priestley citoyen de la République et le choisit même comme membre de l'Assemblée Législative. Il fut bien reçu à son arrivée en Amérique, en 1795, et s'établit à Northumberland, non loin de Philadelphie, où il mourut en 1804.

Dans ses recherches sur les gaz, Priestley employa les appareils utilisés par Mayow un siècle auparavant. Ces appareils sont encore d'un usage courant; les ballons munis de tubes abducteurs courbés, les bouteilles de Woulfe à deux goulots, et les récipients à gaz, remplis d'eau ou de mercure, étaient ses principaux ustens-

siles. Avec ces appareils on pouvait recueillir les gaz dans un état de pureté relative ; on pouvait facilement les transvaser d'un récipient dans un autre et y introduire les substances à l'action desquelles on voulait les soumettre. Scheele, d'autre part, employait de moins bonnes méthodes. Les gaz étaient généralement recueillis dans des vessies, et en les introduisant dans des flacons ils se trouvaient souvent mélangés d'air atmosphérique. La méthode de Scheele consistait à laisser échapper une certaine quantité de gaz de l'appareil producteur, en vue d'entraîner l'air ; une vessie vide était alors adaptée au col et le gaz remplissait la vessie. Pour transvaser le gaz dans une bouteille, la vessie était liée à une certaine distance du col, et l'ouverture restée libre était attachée au col d'une bouteille remplie d'eau. On détachait alors le lien qui empêchait la sortie du gaz et on retournait la bouteille ; l'eau tombait dans la vessie et était remplacée par le gaz. Un bouchon était préalablement placé dans la vessie ; on pouvait fermer la bouteille avec ce bouchon, fixer de nouveau le lien qui empêchait le gaz de sortir de la vessie et séparer la bouteille et la vessie. Ce mode opératoire est évidemment des plus grossiers ; il produisit pourtant, entre les mains de Scheele, de splendides résultats ; les méthodes que Priestley avait empruntées à Mayow, par l'intermédiaire de Hales, ont survécu, ce qui prouve leur supériorité.

C'est au commencement de 1766 que Priestley fit ses premières expériences sur les gaz ; il n'est pas douteux qu'il y avait été conduit par le cours de chimie qu'il avait suivi à Warrington. En 1767, à Leeds, il fit

quelques expériences sur la conductibilité des « airs » pour l'électricité, employant dans ce but l'air ordinaire, l'air fixe et l'air inflammable. Il semble avoir abandonné l'étude des gaz en 1768 et ne l'avoir reprise qu'en 1772. Le premier gaz qu'il étudia est le « gaz nitreux » ou, comme on l'appelle maintenant, l'oxyde azotique (bioxyde d'azote). Il avait déjà été préparé par Mayow, en faisant agir l'acide azotique sur le fer ; Mayow avait fait cette importante observation que, lorsqu'on l'introduisait dans de l'air, ordinaire, isolé sur l'eau, il se produisait une diminution de volume et une élévation de température. Mais Mayow n'appliqua pas sa découverte à l'analyse de l'air, quoiqu'il supposât, avec raison, que la diminution de volume était due à la combinaison de l'oxyde nitrique avec les « particules d'air comburant ». Il fut réservé à Priestley de redécouvrir ce fait, et de l'appliquer à l'analyse de l'air, ou, comme il disait, à la détermination de sa « bonté ».

L'emploi d'une cuve à mercure permit à Priestley de recueillir et d'examiner différentes sortes d'air, entre autres « l'air marin acide », ou acide chlorhydrique gazeux, gaz différant complètement par ses propriétés de l'air ordinaire. Cela lui rendit familière l'idée qu'il existe différentes espèces d'air qui ne sont pas nécessairement des modifications de l'air atmosphérique.

Il avait précédemment déduit de ses expériences la conclusion que « l'air atmosphérique n'est pas une chose inaltérable, parce que le phlogistique dont il est chargé par les corps qui y brûlent, les animaux qui y respirent et par diverses réactions chimiques, le modifient et l'altèrent au point de le rendre impropre à l'in-

flammation, à la respiration et aux autres effets auxquels il est propre ; et j'ai découvert que l'agitation avec l'eau, la marche de la végétation et probablement d'autres phénomènes naturels, en lui enlevant le phlogistique superflu, lui rendent sa pureté première. Mais je n'ai moi-même aucune idée sur la possibilité d'aller plus loin dans cette voie, et de se procurer ainsi de l'air plus pur que le meilleur air ordinaire. »

Le 1^{er} août 1774, Priestley chauffa au moyen d'une lentille de l'oxyde rouge de mercure. Ce corps avait été produit en chauffant du mercure jusqu'à ce qu'il fût oxydé ; il n'avait donc pas été touché par des acides ou par une substance qui eût pu « fournir du phlogistique » à l'air atmosphérique. L'air obtenu était insoluble dans l'eau ; il entretenait la combustion mieux que l'air ordinaire, car une chandelle y brûlait plus vivement et un morceau de bois incandescent y brûlait en projetant des étincelles. Cet air s'obtenait aussi au moyen du « précipité rouge », produit obtenu en chauffant le nitrate de mercure. Il différait de « l'air nitreux modifié » dans lequel une chandelle brûle aussi avec éclat, en ce que, en agitant avec de l'eau les gaz produits après qu'une chandelle y a brûlé quelque temps, on ne lui enlève pas sa propriété d'entretenir la combustion ; de plus, il ne diminue pas le volume de l'air ordinaire, comme le fait le gaz nitreux. Priestley s'en réfère ici à un mélange obtenu par la distillation des azotates, qui est essentiellement formé de peroxyde d'azote et d'oxygène. Une chandelle brûle dans ce mélange, enlevant au peroxyde d'azote une partie de son oxygène et le transformant en un mélange d'oxyde azotique et d'azote.

L'oxyde azotique, privé de l'excès de peroxyde par agitation avec de l'eau qui décompose et absorbe le peroxyde d'azote, ne peut plus entretenir la combustion d'une chandelle ; et quand on le mélange à de l'air ordinaire, il absorbe son oxygène en formant du peroxyde d'azote qui est à son tour absorbé par l'eau.

Les expériences de Priestley furent effectuées à intervalles irréguliers, d'août 1774 à mars 1775 ; à cette époque, il eut l'idée de mêler à son air déphlogistiqué de l'oxyde azotique, au-dessus de l'eau ; il se produisit une absorption ; Priestley conclut de là qu'il pouvait présumer que son nouvel air était respirable.

Ce qui le surprit le plus ce fut de voir que, même après addition d'oxyde azotique et agitation avec de l'eau, le résidu pouvait encore entretenir la combustion. Une souris pouvait vivre une demi-heure dans le nouveau gaz, et se ranimait quand on l'en retirait ; tandis que des expériences semblables, faites avec un égal volume d'air ordinaire, avaient montré qu'une souris était incontestablement morte après l'avoir respiré pendant un quart d'heure. Même après y avoir fait respirer une souris, on pouvait entretenir la combustion d'une bougie avec le nouveau gaz ; cela conduisit Priestley à ajouter une nouvelle quantité d'oxyde azotique à l'air respiré, et il trouva qu'il se produisait une nouvelle contraction. Il introduisit encore une fois la malheureuse souris dans ce qui lui restait de l'air, auquel il n'avait pas ajouté d'oxyde azotique ; la souris y vécut encore une demi-heure et en sortit aussi vigoureuse qu'avant.

Des expériences ultérieures effectuées avec l'oxyde

azotique montrèrent que l'air retiré du précipité rouge ou du *mercurius calcinatus* (c'est-à-dire, dans les deux cas, de l'oxyde rouge de mercure, préparé de façons différentes) était « quatre à cinq fois aussi bon que l'air ordinaire ». Il conclut : « Étant dès lors fixé sur la nature de cette nouvelle espèce d'air, c'est-à-dire sachant qu'il pouvait prendre plus de phlogistique à l'air nitreux que l'air ordinaire, et que par conséquent il en contenait primitivement moins, mes recherches eurent pour but de chercher par quels moyens il arrivait à être si pur, ou, pour parler philosophiquement, à être aussi *déphlogistiqué*. » Il chauffa alors les différents oxydes de plomb, mais sans obtenir aucun résultat digne d'être noté. Cependant, en mouillant du plomb rouge avec de l'acide azotique et en distillant le mélange, il obtint de l'air qui était « cinq fois aussi bon » que l'air ordinaire. Ce procédé donnait de l'azotate de plomb qui, par distillation, fournissait du peroxyde d'azote et de l'oxygène ; le gaz était recueilli sur l'eau, qui absorbait le peroxyde d'azote et laissait passer de l'oxygène pur.

Priestley trouva que le plomb rouge n'était pas la seule « terre » qui produisit cet effet, mais que les « fleurs de zinc » (oxyde de zinc), la craie, la chaux éteinte et quelques autres substances, mélangées à de l'acide azotique et distillées, donnaient un gaz qui était « meilleur » que l'air ordinaire. Dans quelques cas, il dédoublait par l'action de la chaleur l'acide azotique en eau, peroxyde d'azote et oxygène ; dans d'autres cas, il chauffa des azotates. Sa conclusion est la suivante : « *L'air atmosphérique*, ou la chose que nous respirons,

est formé de terre et d'acide nitreux, avec autant de phlogistique que cela est nécessaire pour lui donner son élasticité, et aussi pour l'amener de son état de pureté parfaite à la condition moyenne dans laquelle nous le trouvons (1). »

Quand ces expériences étaient faites en chauffant les azotates dans un canon de fusil, on obtenait « de l'air phlogistique ». C'était de l'azote, car le fer avait réduit les composés oxygénés de ce corps, et, se combinant avec leur oxygène, en avait dégagé l'azote; de plus, le métal absorbait, d'une façon plus ou moins complète, l'oxygène produit en même temps.

Ayant conclu que l'air respirable était un composé d'acide nitreux, de phlogistique et de terre, Priestley essaya de déterminer la nature de cette terre. Il trouva que « les *terres métalliques*, quand elles sont privées de phlogistique, sont les plus convenables, et qu'ensuite viennent les *terres calcaires*. L'air déphlogistique peut être obtenu au moyen de toute terre qui peut s'unir avec l'esprit de nitre. » Quelques expériences quantitatives auraient sûrement réfuté cette conclusion erronée. Celles qu'il essaya de faire étaient des plus grossières. Une vessie (dont il ne donne pas la capacité) fut pesée après avoir été remplie d'air phlogistique; elle pesait 7 dwt. 15 (2); avec de l'air nitreux, elle pesait 7 dwt. 16; avec de l'air commun, 7 dwt. 17; avec de l'air déphlogistique, 7 dwt. 19.

Tenant compte, en outre, de ce que l'air inflammable

(1) *Loc. cit.*, p. 55.

(2) dwt = pennyweight = poids d'un denier.

est très léger, il conclut que « moins un air contient de phlogistique, plus il est lourd; et plus il contient de phlogistique, plus il est léger (1) ». Il est étrange que cela ne l'ait pas conduit à rejeter l'hypothèse du phlogistique.

Priestley eut la curiosité de respirer son « bon » air. Il dit : « Le lecteur ne s'étonnera pas qu'ayant éprouvé la bonté supérieure de l'air déphlogistiqué en y faisant vivre des souris et par d'autres essais, rapportés plus haut, j'aie eu la curiosité de l'éprouver par moi-même. J'ai satisfait cette curiosité en le respirant à travers un siphon de verre, et, de cette façon, je ramenaient le contenu d'un grand ballon aux propriétés de l'air ordinaire. Le contact de ce gaz avec mes poumons ne produisit rien de sensiblement différent de l'air ordinaire, mais je m'imaginai que ma respiration était plus légère et plus facile pendant quelque temps après. Peut-être, plus tard, cet air pur deviendra-t-il un objet de luxe. Jusqu'à présent, il n'y a que deux souris et moi qui l'ayons respiré (2). »

On voit, d'après ce résumé, que le travail de Priestley était, jusqu'à un certain point, celui d'un amateur. Il faisait des expériences, souvent sans but défini, et il ne fut pas toujours heureux dans ses théories. Comme on l'a déjà remarqué, les recherches de chimie étaient pour lui une récréation, et occupaient les loisirs que lui laissaient ses fonctions. Son esprit n'était pas seulement occupé de ces recherches; et cela est visible

(1) *Loc. cit.*, p. 94.

(2) *Loc. cit.*, p. 102.

d'après le caractère de ses écrits. Son style est d'une agréable familiarité; il expose le fond de ses pensées avec une parfaite franchise et ses œuvres sont d'une lecture facile. Nous devons maintenant comparer son œuvre à celle de son contemporain Scheele, dont toute l'existence fut consacrée à la chimie; le lecteur verra avec intérêt quelle différence il y eut entre les points de vue adoptés par ces deux éminents chercheurs.

Carl Wilhelm Scheele naquit, le 9 novembre 1742, à Stralsund, capitale de la Poméranie Suédoise, où son père était marchand et bourgeois. Il était le septième d'une famille de onze enfants. Après avoir fait ses études, en partie dans une école privée, en partie à l'école publique (gymnasium) de Stralsund, il fut placé comme apprenti, à l'âge de quatorze ans, chez l'apothicaire Bauch, de Gothenbourg. A cette époque, le pharmacien était aussi bien fabricant que marchand de drogues. Il avait à préparer ses médicaments à l'état de pureté, au moyen de matières premières très impures, aussi bien qu'à les mélanger conformément aux prescriptions; et même il lui arrivait souvent, comme cela se présente d'ailleurs encore aujourd'hui, de se risquer à faire les prescriptions, dans les cas anodins. Il existe encore un catalogue des drogues que tenait le maître de Scheele; beaucoup d'entre elles sont de nature fantastique, telles que « l'onguent de vipères », la « cervelle humaine préparée sans chaleur », etc.; mais on y trouve aussi la plupart des sels métalliques comme les acides communs, ainsi que le phosphore, le soufre, le cristal de roche, certains minerais et quelques composés du carbone, tels que le camphre et l'acide ben-

zoïque. Scheele trouva aussi une belle bibliothèque chimique, comprenant les œuvres de Boerhaave et de Lémery, et son maître se donna beaucoup de peine pour l'instruire. Dans une lettre adressée au père de Scheele, cependant, il exprime la crainte qu'une trop grande ardeur pour l'étude et le travail expérimental puisse nuire à la santé d'un enfant en pleine croissance.

En 1765, la boutique fut vendue, et Scheele trouva une situation à Malmö chez un apothicaire nommé Kjellström. Son maître témoigna qu'il avait une application et des dispositions extraordinaires; il signale qu'il avait l'habitude de critiquer tout ce qu'il lisait, disant à propos de chaque proposition : « Cela est possible »; d'une autre : « Cela est faux »; d'une troisième : « J'examinerai cela ». Sa mémoire était prodigieuse; on dit qu'il n'oubliait jamais rien de ce qu'il avait lu relativement à ses études favorites. Il ne s'intéressa guère à autre chose, et ses deux patrons semblent l'avoir fortement encouragé dans ses recherches. En 1768, il quitta Malmö pour Stockholm; mais là, les exigences de ses devoirs diminuèrent les loisirs qu'il consacrait à l'expérimentation. C'est là qu'en collaboration avec son ami Retzius, il découvrit l'acide tartrique, qui n'avait jamais été séparé du tartre, son sel de potassium. C'est là aussi qu'il fit des recherches sur l'acide du spath fluor (acide fluorhydrique); mais, trouvant qu'une trop grande partie de son temps était prise par le travail courant, il prit une situation à Upsal, siège de la plus grande Université de Suède, en 1770. A cette époque, Bergmann y était professeur de chimie, et Linné occupait la chaire de botanique; tous deux jouis-

saient d'une très grande réputation. Scheele eut bientôt avec Bergmann des relations suivies, et Retzius écrit qu'il était difficile de dire quel était le maître et quel était l'élève. Pendant son séjour à Upsal, il écrivit un grand ouvrage sur *l'Air et le Feu*, que nous aurons à examiner brièvement.

D'après ses notes de laboratoire, il semble qu'il a obtenu l'oxygène avant 1773 par calcination du carbonate d'argent, de l'oxyde rouge de mercure, du nitre, du nitrate de magnésie, et d'un mélange d'acide arsénique et de bioxyde de manganèse. C'est là aussi qu'il découvrit le chlore, et fit des recherches sur le manganèse, l'arsenic et la baryte. En 1775, il fut élu membre de l'Académie Royale des sciences de Suède, honneur qui améliora beaucoup sa situation sociale. La même année, il devint directeur d'une pharmacie à Köping et y passa le reste de sa vie, malgré les pressants appels qu'on lui fit pour l'engager dans une voie plus rémunératrice; en fait, il fut fortement engagé à se rendre à Berlin, et aussi, dit-on, à Londres, car ses publications l'avaient fait reconnaître comme un des plus grands chimistes de l'époque. Son livre sur *l'Air et le Feu* ne fut publié que plusieurs années après qu'il eut remis le manuscrit à l'imprimeur. Nous voyons, d'après ses lettres, qu'il craignait beaucoup d'être devancé dans ses découvertes, et, en vérité, l'événement lui donna raison.

D'après ses lettres et d'après le jugement de ses contemporains, Scheele nous apparaît comme un homme digne et aimable, singulièrement dépourvu de vanité et d'égoïsme.

Il ne nous est malheureusement pas parvenu de portrait de lui.

Son dernier mémoire, relatif à l'action de la lumière solaire sur l'acide nitrique, fut publié en 1786 ; il mourut subitement au mois de mai de la même année, à l'âge de quarante-trois ans, deux jours après son mariage avec Sara-Margaretha Pohl. Son dévouement à la science avait altéré sa santé et sa mort fut causée par une complication de maladie.

Pendant sa vie, comme après sa mort, il fut considéré comme un des plus grands chimistes qui aient existé ; sa grande science, son extraordinaire habileté d'expérimentateur et sa grande puissance intellectuelle le placent au premier rang des savants de son temps.

Au commencement de son *Traité sur l'air et le feu*, Scheele définit l'air : « C'est cette substance fluide invisible que nous respirons continuellement, qui entoure complètement la surface de la terre, est pesante et très élastique. Il est toujours rempli d'une étonnante quantité de toutes sortes d'exhalaisons qui sont si finement divisées qu'elles sont à peine visibles, même dans les rayons de soleil. Il contient aussi une autre substance élastique, analogue à l'air, appelée acide aérien par Bergman et identique avec l'air fixe de Black. Puisque l'air atmosphérique n'a pu être transformé complètement en air fixe par l'adjonction de matériaux étrangers, j'espère ne pas me tromper en admettant qu'il y a plusieurs sortes d'air que l'expérience me révèle. Car lorsque j'ai recueilli un fluide élastique, et observé que son pouvoir d'expansion est augmenté par la chaleur, diminué par le froid, tandis qu'il con-

serve uniformément sa fluidité élastique, mais que j'ai aussi découvert qu'il a certaines propriétés différentes de celles de l'air ordinaire, je me considère comme justifié à croire que c'est là une espèce d'air particulière. Je dis que l'air ainsi obtenu doit garder son élasticité même par le plus grand froid, car autrement on devrait admettre l'existence d'une quantité innombrable d'airs, puisqu'il est très probable que toutes les substances peuvent être transformées par une chaleur intense en une vapeur ressemblant à l'air (1). »

Après avoir défini les propriétés particulières de l'air, spécialement la faculté d'entretenir la combustion, la diminution de volume de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$ par la combustion des substances qui ne produisent pas de fluide analogue à l'air, son insolubilité dans l'eau, son pouvoir d'entretenir la vie, son action favorable sur la croissance des plantes, Scheele démontre que l'air doit contenir au moins deux fluides élastiques. Il le prouve en le mettant au contact du « foie de soufre » (polysulfure de potassium) qui en absorbe six parties sur vingt. Il obtient le même résultat en employant une solution de soufre dans la potasse caustique, ou bien le polysulfure de calcium, préparé en faisant bouillir de l'eau de chaux avec du soufre, ou encore le sulfure jaune d'ammonium. L'oxyde azotique, « l'air nitreux qui se dégage pendant la dissolution des métaux dans l'acide nitreux », produit une contraction semblable, ainsi que l'huile de térébenthine et les huiles siccatives en général. L'huile animale de Dippel, obtenue dans la distillation

(1) § 5.

des os, et l'hydrate ferreux, produit au moyen du « vitriol de fer », lessive caustique ou sulfate ferreux, et de la potasse caustique, peuvent aussi être employés comme absorbants; on peut prendre aussi des tournures de fer humectées d'eau, une solution de fer dans le vinaigre, ou une solution de chlorure cuivreux. « Dans aucune des espèces d'air restantes on ne peut faire brûler une chandelle ou faire luire la moindre étincelle. » Scheele explique tous ces résultats par l'hypothèse que tous ces absorbants contiennent du phlogistique qui est attiré par l'air et, en se combinant avec lui, en diminue le volume. Les alcalis et la chaux attirent l'acide vitriolique des sulfures employés, et l'air en attire le phlogistique. « Mais il est important de savoir si le phlogistique perdu par ces substances est encore présent dans l'air qui reste dans la bouteille, ou si l'air qui a disparu l'a uni et fixé lui-même sur les substances telles que le foie de soufre, les huiles, etc. (1). »

La conclusion que cet air, qui a reçu le phlogistique et a diminué de volume, devait être plus lourd que l'air ordinaire était formellement contredite par l'expérience. L'air doit donc contenir deux fluides, dont l'un ne manifeste pas la moindre attraction pour le phlogistique, tandis que l'autre possède à un haut degré cette attraction. « Mais la question de savoir où est allée cette dernière espèce d'air, après qu'elle s'est combinée avec la substance inflammable, doit être résolue par d'autres expériences et non par des conjectures (2). »

(1) § 16.

(2) § 16.

Pour élucider cette question, Scheele brûla dans l'air des substances telles que le phosphore, dont la combustion ne produit aucune espèce « d'air ». Il trouva qu'ainsi l'air perd 9 volumes sur 30, soit environ un tiers de son volume. Une flamme d'hydrogène brûlant dans l'air détermine une diminution de volume d'un cinquième. En brûlant, dans de l'air confiné, une chandelle, de l'esprit de vin ou du charbon, on observe une diminution de volume très petite, si même il y en a une; mais en agitant cet air avec un lait de chaux, on produit une contraction qui est encore plus petite que celle que produit le phosphore. Cela embarrassait beaucoup Scheele; nous savons maintenant que de tels combustibles ne peuvent absorber tout l'oxygène et s'éteignent alors qu'une portion seulement de ce gaz est entrée en combinaison.

Ici, cependant, la mémoire vient à son aide, car il dit : « On sait qu'un mélange d'une partie d'acide aérien avec dix parties d'air ordinaire éteint le feu; et ici, il y a en outre, enveloppant la flamme dont la chaleur les dilate, les vapeurs aqueuses produites par la destruction de ces substances huileuses. Ce sont ces deux fluides élastiques, provenant eux-mêmes de la flamme, qui sont une gêne considérable pour le feu dont la durée serait plus grande dans d'autres conditions, spécialement parce qu'il n'y a pas de courant d'air qui les éloigne de la flamme. Quand on sépare l'acide aérien de l'air au moyen du lait de chaux, une bougie peut y brûler de nouveau, quoique pendant très peu de temps (1). »

(1) § 22.

De cette façon, la question était correctement résolue. La perspicacité de Scheele le conduisit de suite à faire des expériences admirablement bien choisies pour découvrir la véritable raison ; il ne se laissa pas détourner par des difficultés imaginaires, mais alla droit au but. Il brûla ensuite du soufre dans l'air confiné et ne trouva qu'une faible variation de volume ; mais en agitant le résidu avec de l'eau de chaux limpide on absorbait un sixième du volume de l'air. « L'eau de chaux ne donnait en ce cas aucun précipité ; cela indique que le soufre en brûlant ne donne pas d'acide aérien, mais une autre substance ressemblant à l'air ; c'est l'acide volatil du soufre, qui occupe l'espace vide produit par l'union de la substance inflammable avec l'air (1). »

La série suivante d'expériences avait pour but de « prouver que l'air ordinaire, étant formé de deux fluides élastiques, peut être formé de nouveau, après que ces fluides ont été séparés l'un de l'autre au moyen du phlogistique ».

« J'ai déjà indiqué que je n'avais pu arriver à retrouver l'air disparu. On pourrait objecter que l'air disparu reste dans l'air résiduel qui ne peut plus se combiner avec le phlogistique, car, puisque j'ai trouvé que ce résidu est plus léger que l'air ordinaire, on pourrait croire que le phlogistique, en s'unissant avec cet air, le rend plus léger, comme semblent l'indiquer déjà d'autres expériences. Mais puisque le phlogistique est une substance, ce qui suppose qu'il est pesant, je doute

(1) § 23.

beaucoup qu'une telle hypothèse soit fondée (1). » Il avait précédemment supposé que l'hydrogène, « l'air » obtenu par l'action du vitriol sur le zinc, pouvait être le phlogistique ; « depuis, d'autres expériences sont venues contredire cette idée ».

Scheele porte alors son attention sur l'acide du nitre et remarque que, lorsqu'il est obtenu pur de substances organiques, il est à peu près incolore ; mais que, si on lui fournit du phlogistique, il devient rouge. A la fin de la distillation du nitre pur avec de l'acide sulfurique pur, il se produit cependant des fumées rouges : « Où l'acide prend-il alors du phlogistique ? Là est la difficulté. »

Il recueillit un peu de cet « air rouge » dans un récipient contenant du lait de chaux, pour empêcher son action corrosive ; ayant ensuite essayé si le gaz résultant, qui n'était plus rouge, entretenait la combustion, il trouva qu'« une chandelle commença à brûler avec une grande flamme et donnant une lumière si brillante qu'elle éblouissait les yeux. Je mêlai une partie de cet air avec trois parties d'air dans lequel la flamme ne pouvait plus brûler ; j'obtins ainsi un air qui était identique, sous tous les rapports, à l'air ordinaire. Puisque cet air est absolument nécessaire à l'entretien du feu, et forme environ le tiers de l'air ordinaire, je l'appellerai dorénavant, pour abrégé, air comburant ; quant à l'autre air, qui n'est aucunement utilisable pour les phénomènes ignés, je l'appellerai dorénavant du nom déjà connu d'air vicié (2). » Combien l'histoire se

(1) § 29.

(2) § 24.

répète ! Voilà qu'en 1772, Scheele reproduit le nom donné par Mayow aux « particules d'air comburant » pour la substance dont Mayow, un siècle auparavant, soupçonnait l'existence et dont il signalait la présence dans l'acide du nitre aussi bien que dans l'air ordinaire.

L'air n'est pas « un acide sec du nitre, converti en vapeurs élastiques », car il ne forme pas de nitre avec les alcalis ; de plus, il peut être préparé avec des substances qui n'ont rien de commun avec le nitre, aucun composé du nitre n'ayant été employé dans leur préparation. Scheele décrit alors des expériences prouvant que « l'air comburant » se forme dans la distillation de l'oxyde noir de manganèse avec de l'huile de vitriol concentré, ou avec du « phosphore acide de l'urine » (acide phosphorique) ; dans la distillation de l'azotate de magnésium obtenu en dissolvant la « magnésie blanche employée en médecine » (carbonate de magnésium) dans l'eau-forte (acide azotique) ; enfin, dans la distillation du « nitre de mercure » (azotate mercurique). La méthode la meilleure et la moins coûteuse pour obtenir « l'air comburant » consiste à distiller le nitre purifié dans une cornue de verre. Scheele obtint aussi ce gaz au moyen de la « chaux d'argent » (carbonate d'argent) préparée avec l'azotate d'argent et « l'alcali de tartre » (carbonate de potassium) ; dans cette opération, il se produit de l'acide aérien, qui existait primitivement dans l'alcali du tartre, mais on l'enlève facilement au moyen du lait de chaux. De même la « chaux d'or », préparée avec une solution d'or et de « l'alcali du tartre », donne de l'air comburant quand

on la chauffe, mais ne produit pas d'acide aérien, car cet air s'échappe pendant la précipitation de la « chaux ». Le précipité brun rouge obtenu en ajoutant de « l'alcali du tartre » à du « sublimé corrosif » (carbonate de potassium et chlorure mercurique, donnant un carbonate basique de mercure et du chlorure de potassium) donne, quand on le chauffe, un mélange d'air comburant et d'acide aérien. Mais si la « chaux de mercure » a été préparée au moyen de « l'acide du nitre » (en langage moderne, si l'on emploie de l'azotate de mercure), on obtient de l'air comburant pur et non mélangé d'acide aérien. Enfin, l'acide arsénique, chauffé, donne de l'arsenic blanc et de l'air comburant.

Cet air comburant était complètement absorbé par le « foie de soufre » (polysulfure de potassium obtenu en chauffant du carbonate de potassium avec du soufre); et un mélange de quatre parties « d'air comburant » avec quatorze parties « d'air vicié » perd la totalité de son air comburant en restant pendant quatorze jours au contact du foie de soufre. L'huile animale de Dippel, le phosphore enflammé, le charbon, le soufre, absorbent l'air comburant complètement quand il est pur, incomplètement quand il est mélangé d'air vicié; en somme, l'identité de l'air comburant préparé au moyen des chaux, etc..., avec celui de l'air ordinaire, était complètement établie.

Comme l'« air vicié » est plus léger que l'air ordinaire, il s'ensuit que l'« air comburant » doit être plus lourd; et l'expérience prouve que c'est le cas.

Pour réfuter complètement l'objection que le nitre était nécessaire à la production de l'air comburant,

Scheele chauffa de la « chaux de mercure » (oxyde rouge) obtenue en faisant longtemps bouillir du mercure au contact de l'air. Les produits furent du mercure métallique et de l'air comburant. « C'est là une circonstance remarquable que l'air comburant qui a éloigné du mercure son phlogistique dans une calcination lente, lui rende de nouveau ce phlogistique quand la chaux est simplement chauffée au rouge (1). » N'est-il pas remarquable que la véritable explication ne se soit pas imposée à l'esprit de Scheele, si perspicace et si apte aux déductions rigoureuses ?

La série suivante d'expériences se rapporte au phénomène de la respiration. Un rat, placé dans l'air confiné jusqu'à ce qu'il mourût, produisait dans l'air un trentième d'acide aérien. La respiration des propres poumons de Scheele avait le même effet. Quelques mouches, abeilles et chenilles altéraient l'air de la même façon. Des pois, des racines, des herbes et des fleurs changeaient toutes en « acide aérien » le quart de l'air ordinaire. « C'est une circonstance vraiment étrange que l'air qui n'est plus sensiblement absorbé par les animaux doués de poumons contient très peu d'acide aérien, et cependant éteint le feu. D'autre part, les insectes et les plantes altèrent l'air de la même manière, mais ils en convertissent encore le quart en acide aérien (2). »

Il fit alors des expériences qui prouvent que c'est l'air comburant qui est transformé en acide aérien par

(1) § 80.

(2) § 87.

les pois, et que l'air comburant est absorbé par le sang frais et n'en reçoit pas d'acide aérien. Plus tard, il put respirer de l'air comburant pendant très longtemps, spécialement si une « poignée de potasse » était placée dans le récipient. Deux grosses abeilles, enfermées dans l'air comburant, en présence de lait de chaux, consumèrent cet air d'une façon pratiquement complète, en l'espace de huit jours. Mais les plantes enfermées dans l'air comburant, en présence du lait de chaux, ne se développent pas ; cependant, elles émettent un peu d'acide aérien.

Scheele est encore embarrassé par ce fait que le sang et les poumons n'ont pas la même action sur l'air que les insectes et les plantes, puisqu'ils transforment l'air en air vicié ; tandis que ces derniers le transforment en acide aérien. Nous savons maintenant que l'air n'entretient pas la vie des animaux à sang chaud quand la proportion d'oxygène descend au-dessous d'une certaine valeur qui n'est pas très petite, tandis que les insectes sont capables d'épuiser presque complètement l'oxygène ; et il est probable que les plantes, dans les conditions anormales où elles étaient placées, dégagent une quantité considérable d'acide carbonique. L'explication que donne Scheele, dans le langage de la théorie du phlogistique, n'est pas heureuse.

Il écrit : « Je suis porté à croire que l'air comburant est formé d'une substance acide subtile, combinée avec le phlogistique, et il est probable que tous les acides tirent leur origine de l'air comburant. Lorsque cet air pénètre dans les plantes, celles-ci attirent le phlogistique, et par suite il se produit un acide, qui est

l'acide aérien (1). » Ceci est l'inverse de ce qu'on pourrait appeler la véritable explication basée sur la théorie du phlogistique. En effet, Scheele suppose que l'oxygène contient du phlogistique, et qu'en le perdant il se change en acide carbonique. D'autre part, l'explication normale serait que le carbone est de l'acide carbonique plus du phlogistique, et que, lorsqu'il brûle, ce corps perd son phlogistique et se transforme en acide carbonique. Nous voyons par là combien les idées relatives au phlogistique devinrent confuses après la découverte de l'oxygène et combien il était temps que Lavoisier vint formuler les vues qui sont maintenant universellement acceptées.

Dans les derniers chapitres de son *Traité*, Scheele décrit des expériences qui prouvent la solubilité de l'air comburant dans l'eau; il indique un bon réactif de l'oxygène dissous, le mélange de sulfate ferreux et de chaux qui tourne au vert sombre et finalement à la couleur de rouille, quand on le mélange à de l'eau contenant de l'oxygène; il montre enfin que l'eau est privée d'oxygène par la présence d'une sangsue maintenue dans le liquide pendant deux jours.

Il est impossible de ne pas reconnaître en Scheele un des esprits les plus pénétrants et un des plus habiles expérimentateurs que le monde ait jamais vus. Bien qu'il nous paraisse étonnant que ses découvertes ne l'aient pas conduit à abandonner l'hypothèse du phlogistique, nous ne devons pas oublier que cette doctrine avait l'autorité que donne une longue existence et avait

(1) § 93.

été sanctionnée par beaucoup de savants de grande réputation. Nous verrons plus loin que Cavendish, l'un des plus grands chimistes anglais, se décida, après avoir comparé les théories opposées, en faveur de l'hypothèse du phlogistique. La production d'une flamme, phénomène visible, dans la combustion d'une substance, peut être pour beaucoup dans cette décision, et l'incertitude qui régnait sur la nature de la chaleur, sur l'idée qu'elle pouvait être une forme de la matière impondérable, ont pu inciter Scheele et Cavendish à conserver les idées anciennes. Ce fut Lavoisier qui osa le premier rejeter les entraves de la tradition ; c'est ce qu'il fit dès 1772, avant même que l'oxygène eût été découvert.

Antoine-Auguste Lavoisier naquit à Paris, le 26 août 1743. Son père était riche et n'épargna aucune dépense pour son éducation. A l'âge de vingt et un ans, il obtint une médaille d'or de l'Académie des sciences, pour un essai sur le meilleur procédé d'éclairage des rues de Paris ; mais ce ne fut que quelques années plus tard qu'il choisit définitivement sa voie. Il publia d'abord des mémoires relatifs à la géologie et aux mathématiques, jusqu'à ce que la renommée des découvertes de Black et de Priestley l'eût engagé à diriger son attention vers la science chimique.

La vie de Lavoisier fut partagée entre ses recherches et l'accomplissement de ses devoirs publics. A l'âge de vingt-cinq ans, il fut nommé membre de l'Académie française des sciences, dont il devint peu après le trésorier. Il rédigea, pour le gouvernement, de nombreux rapports sur des questions qui touchaient à la fois à la science et à la technologie ; par exemple, sur la

préparation d'un papier-monnaie qui ne pût être contrefait ; sur l'agriculture expérimentale ; sur la fabrication de la poudre à canon. En 1771, il épousa Marie-Anna-Pierrette Paulze, fille d'un fermier général ou percepteur des revenus du gouvernement, et qui, après la mort de Lavoisier, devint la femme du comte Rumford, autre savant distingué. Devenu lui-même fermier général, Lavoisier fut accusé, ainsi que tous ses collègues, d'avoir détourné les deniers de l'État ; à la suite de cette accusation, il fut guillotiné, le 8 mai 1794, sous la dictature de Robespierre, ainsi que vingt-huit autres fermiers généraux. On sait qu'un sursis ayant été demandé par Hallé, pour que Lavoisier pût terminer ses travaux, Coffinhal le repoussa avec une phrase brutale : « La République n'a pas besoin de savants ; il faut que la justice suive son cours. » L'exécution eut lieu dans les vingt-quatre heures.

Lavoisier était de taille élevée et avait une physionomie particulièrement agréable. Il possédait une grande influence et l'employait toute pour le bien.

Le premier aperçu que nous ayons des idées révolutionnaires de Lavoisier, car elles paraissaient alors révolutionnaires, est donné par un pli cacheté, déposé entre les mains du secrétaire de l'Académie, le 1^{er} novembre 1772. Voici son contenu :

« Il y a environ huit jours que j'ai découvert que le soufre, en brûlant, loin de perdre de son poids, en acquérait au contraire ; c'est-à-dire que d'une livre de soufre, on pouvait retirer beaucoup plus d'une livre d'acide vitriolique, abstraction faite de l'humidité de l'air ; il en est de même du phosphore : cette augmen-

tation vient d'une quantité prodigieuse d'air qui se fixe pendant la combustion et qui se combine avec les vapeurs.

« Cette découverte, que j'ai constatée par des expériences que je regarde comme décisives, m'a fait penser que ce qui s'observait dans la combustion du soufre et du phosphore pouvait bien avoir lieu à l'égard de tous les corps qui acquièrent du poids par la combustion et la *calcination* ; et je me suis persuadé que l'augmentation de poids des *chaux* métalliques tenait à la même cause. L'expérience a complètement confirmé mes conjectures ; j'ai fait la réduction de la litharge dans des vaisseaux fermés, avec l'appareil de Hales, et j'ai observé qu'il se dégageait, au moment du passage de la chaux en métal, une quantité considérable d'air, et que cet air formait un volume mille fois plus grand que la quantité de litharge employée. Cette découverte me paraissant une des plus intéressantes de celles qui aient été faites depuis Stahl, j'ai cru devoir m'en assurer la propriété, en faisant le présent dépôt entre les mains du secrétaire de l'Académie, pour demeurer secret jusqu'au moment où je publierai mes expériences.

« A Paris, ce 1^{er} novembre 1772. »

Il n'y a rien, dans l'œuvre de Hales, qui soit relatif à la réduction de la litharge en vases clos. Il est à présumer que Lavoisier chauffait dans une cornue un mélange de litharge et de charbon, et que l'air dont il parle était un mélange des composés oxygénés du carbone. Cette note ne nous renseigne pas sur les idées de Lavoisier relativement à la combustion, mais fixe la

date à laquelle il obtint des résultats qu'il considérait comme entièrement nouveaux. Il faut reconnaître que, sur ce point, il avait été devancé par Mayow.

Le passage suivant d'une lettre de Magellan à M^{me} Lavoisier semble indiquer qu'on avait signalé à Lavoisier l'ouvrage de Mayow :

« Quand, après la découverte de Lavoisier, on lui opposa Mayow, dont il n'avait jamais entendu parler, il chargea son ami Magellan, qui habitait Londres, de lui procurer le livre du savant anglais. Magellan s'adressa en vain à tous les libraires de Londres ; il lui fut impossible de trouver un exemplaire des œuvres de Mayow. » (Grimaux, *Lavoisier*, p. 107.) Cependant, l'ouvrage de Mayow figurait à cette époque sur le catalogue de la bibliothèque de la Société Royale.

Ce ne fut que lorsque Priestley, en dînant avec Lavoisier, dans l'automne de 1774, l'eut informé de sa découverte de « l'air déphlogistiqué », que les idées de ce dernier prirent une forme précise. Priestley dit : « Ayant fait cette découverte quelque temps avant que je fusse à Paris, en 1774, je la mentionnai à la table de M. Lavoisier, où se trouvaient beaucoup des savants de cette ville, en disant que c'était une sorte d'air dans lequel une chandelle brûlait beaucoup mieux que dans l'air ordinaire, mais que je ne lui avais pas donné de nom. Tout le monde en exprima une vive surprise, particulièrement M. et M^{me} Lavoisier. Je leur dis que je l'avais obtenu au moyen du *précipité per se* et aussi au moyen du *plomb rouge*. Parlant le français d'une façon très imparfaite et ne connaissant pas bien les termes chimiques, je disais *plomb rouge*, qui n'était pas bien

compris, jusqu'à ce que M. Macquer eût expliqué que je voulais dire *minium*. »

Peu de temps après, Lavoisier répéta les expériences de Priestley et en confirma l'exactitude ; cela le conduisit à la véritable explication des expériences dont l'exposé est donné dans les *Mémoires* de l'Académie française pour 1774, et qui ont un caractère fondamental. Elles ont trait à la calcination de l'étain dans des vases hermétiquement clos. L'étain était placé dans une cornue et chauffé au bain de sable jusqu'à fusion. Le col de la cornue, préalablement étiré, était alors scellé ; on avait eu soin de recueillir l'air dégagé et d'en noter le poids. La cornue était alors refroidie et pesée. Elle était ensuite chauffée de nouveau jusqu'à ce que la calcination de l'étain cessât. Avec une grande cornue, la calcination était plus complète qu'avec une plus petite, ce qui indiquait que le degré de calcination dépendait de la quantité d'air présente. Après avoir de nouveau laissé refroidir la cornue, on la pesait et on constatait qu'elle n'avait pas changé de poids. Le col était alors brisé et l'air y pénétrait en produisant un sifflement. L'augmentation de poids était alors de 10 grains environ, avec une grande cornue. L'étain et sa chaux étaient encore pesés, et l'on trouvait que l'augmentation de poids de l'étain était toujours égale à la perte de poids de l'air contenu dans la cornue, que l'on mesurait en retranchant de la quantité d'air qui rentrait quand on brisait le col, l'air qui avait été chassé avant le scellement. Lavoisier conclut de là que la chaux d'étain est un composé d'étain et d'air.

Les recherches suivantes de Lavoisier, communiquées

à l'Académie en 1775 et publiées en 1778, étaient intitulées : « Sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination, et qui augmente leur poids ». Il y décrit des expériences montrant que, lorsque les chaux métalliques sont converties en métal, en les chauffant avec du charbon, il se dégage de l'air fixe ; et là, il indique, pour la première fois, que *l'air fixe est un composé du carbone avec le fluide élastique contenu dans la chaux*. Il décrit alors la préparation de l'oxygène par le procédé de Priestley, en chauffant de l'oxyde rouge de mercure (*mercurius precipitatus per se*) et montre que l'oxyde rouge, chauffé avec du charbon, présente les propriétés d'une véritable chaux, en ce qu'il se forme du mercure métallique et une forte quantité d'air fixe.

Son mémoire suivant, qui parut en 1777 dans les *Mémoires* de l'Académie, se rapporte à la combustion du phosphore ; il y récapitule les expériences de Rutherford ; il montre qu'un cinquième de l'air disparaît et que le résidu, auquel il donne le nom de « mofette atmosphérique », est incapable d'entretenir la combustion. Il faut se rappeler que Rutherford appelait ce résidu « air phlogistique », parce qu'il supposait qu'il avait absorbé le phlogistique du phosphore ; Scheele, également, avait fait la même expérience et avait conclu de même. De ces observations, Lavoisier conclut que l'air est un mélange de deux gaz, l'un absorbable par les corps enflammés, l'autre incapable d'intervenir dans les combustions.

Ce mémoire fut immédiatement suivi d'un autre, également publié en 1777. Son titre est : « Sur la combus-

tion des chandelles dans l'air atmosphérique et dans l'air éminemment respirable ». Dans ce mémoire, il distingue quatre sortes d'air, savoir : 1^o l'air atmosphérique, dans lequel nous vivons et que nous respirons ; 2^o l'air pur, seul nécessaire à la respiration, formant environ un quart de l'air atmosphérique, et appelé par Priestley « air déphlogistiqué » ; 3^o le gaz azotique, identique avec le « gaz méphitique » de Rutherford, et dont les propriétés sont encore inconnues ; 4^o l'air fixe, pour lequel il propose le nom d' « acide crayeux », découvert par Black vingt-cinq ans auparavant.

Cette fois, la théorie était bien développée. Lavoisier explique le phénomène de la combustion sans avoir recours à la théorie du phlogistique ; les chaux sont produites par l'union du métal avec le constituant actif de l'air ; et, quand une matière carbonée brûle, son carbone s'unit avec le même constituant de l'air et forme de l'air fixe. Mais il restait un certain nombre de difficultés dans cette voie. On savait qu'en faisant dissoudre les métaux dans du vitriol dilué, ou dans de l'acide muriatique, on dégageait un air combustible et très léger, et que les métaux se transformaient en chaux combinées avec les acides. Ce fait n'avait pas reçu d'explication des défenseurs de la théorie du phlogistique, mais les empêchait d'accepter les idées de Lavoisier. Les uns admettaient que l'hydrogène et le phlogistique étaient identiques et que dans la dissolution du métal la chaux se formait par suite du dégagement du phlogistique ; les autres avaient une idée confuse que l'oxygène était un composé d'eau et de phlogistique ; nous y reviendrons plus loin.

Lavoisier objectait à cette théorie que la chaux était *plus lourde que le métal* et que l'hydrogène, quoique très léger, était cependant pesant (1). De plus, il avait démontré que les chaux de mercure, d'étain et de plomb sont des composés de ces métaux avec l'air actif; que, comme il se produit de l'air fixe quand on chauffe ces chaux avec du charbon, l'air fixe doit être un composé de carbone et d'air vital, ou, comme il l'appelle, du « principe oxygène »; qu'enfin la combinaison de ce principe avec le phosphore, le soufre et le carbone, donne naissance à des acides (οξυς, acide).

En 1777, Lavoisier lut un autre mémoire : « Sur la solution du mercure dans l'acide vitriolique et sur la résolution de cet acide en acide sulfureux aériforme et en air éminemment respirable ». Priestley avait déjà montré que cette réaction fournit de l'acide sulfureux; Lavoisier, en élevant davantage la température, décomposa le sulfate mercurique, et obtint du mercure métallique, de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Il en résulte donc que l'acide sulfureux diffère de l'acide sulfurique en ce qu'il contient moins d'oxygène.

Il opéra aussi avec des pyrites de fer, et ses expériences rappellent celles de Boyle. Boyle avait trouvé

(1) Ceci, comme on l'a signalé, avait déjà été remarqué. Nous lisons dans les *Éléments de Chymie pratique* de MACQUER, publiés en 1752, ouvrage qui eut beaucoup d'éditions : « Il se produit dans toutes ces calcinations, et en particulier dans celle du plomb, un phénomène très étrange, et auquel il est difficile d'assigner une raison. C'est que ces corps, qui perdent une portion sensible de leur substance, soit par suite du départ du phlogistique, soit parce qu'une partie du métal s'élimine à l'état de vapeur, donnent des *chaux* dont le poids a augmenté après calcination; cette augmentation n'est nullement négligeable,.... Les physiciens et les chimistes ont imaginé beaucoup de systèmes ingénieux pour rendre compte de ce phénomène, mais aucun n'est complètement satisfaisant. Comme on n'a pas donné de théorie bien établie, nous n'essayerons pas d'expliquer ce fait singulier. »

que la « marcassite », un bisulfure de fer, augmentait de poids au contact de l'air, tandis qu'il se formait du vitriol de fer. Lavoisier refit la même expérience, non « dans un air très pur », comme dit Boyle, qui opérait dans une chambre où l'air était calme et privé de poussières, mais dans une quantité connue d'air confiné ; il trouva ainsi que l'air ne pouvait plus entretenir la combustion, en d'autres termes, que son oxygène avait été absorbé.

Dans le volume des *Mémoires* de l'Académie pour 1778 se trouve un autre mémoire de Lavoisier « sur la combustion en général ». On y voit que l'oxygène est la seule substance qui entretienne la combustion ; que, pendant la combustion d'une substance combustible dans l'air, une portion de l'oxygène disparaît et transforme la substance en une ou deux sortes de composés, savoir : 1^o des acides, comme l'acide sulfureux produit par le soufre, l'acide phosphorique produit par le phosphore, l'acide carbonique produit par le carbone (à cette époque le mot « acide » était appliqué à ce que nous appelons maintenant un anhydride) ; 2^o dans le cas des métaux, des chaux, composés du métal avec l'oxygène. Les phénomènes sont analogues, mais différent par la vitesse avec laquelle ils se produisent, car la calcination des métaux est une opération beaucoup plus lente que la combustion du phosphore et du soufre. C'est à la rapidité de l'action qu'est due l'inflammation.

Lavoisier examine et critique ensuite la théorie du phlogistique ; il soutient que l'existence du phlogistique est purement hypothétique et tout à fait inutile pour expliquer les phénomènes observés. Mais ses

mémoires rencontrèrent une certaine résistance. Le changement demandé était trop grand ; les habitudes étaient trop enracinées. Il convertit peu de gens.

Tant que la véritable nature de l'hydrogène n'eut pas été étudiée, l'attaque contre la théorie du phlogistique ne put être regardée comme complète. Ce fut Cavendish qui montra le premier que la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène forme de l'eau. Dès que Sir Charles Blagden, en 1783, eut communiqué les résultats de Cavendish à Lavoisier, celui-ci vit immédiatement quel appui survenait à la nouvelle théorie qu'il s'efforçait d'édifier, et comprit comment cela allait porter à la théorie du phlogistique un coup décisif, car on avait souvent objecté à ses conceptions nouvelles qu'elles étaient incapables d'expliquer pourquoi l'hydrogène se dégage pendant la dissolution des métaux dans les acides, ou pourquoi le gaz est absorbé quand on réduit les chaux à l'état métallique.

Lavoisier répéta d'abord les expériences de Cavendish sur une grande échelle, avec le concours de Laplace, et en présence de Sir Charles Blagden. Ils obtinrent une quantité d'eau considérable et trouvèrent que les volumes d'oxygène et d'hydrogène qui se combinaient étaient dans le rapport de 1 à 1,91. Peu de temps après, avec le concours de Meunier, Lavoisier effectua la réaction inverse, et décomposa la vapeur d'eau en la faisant passer sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. L'oxygène de l'eau fut absorbé par le fer, tandis que l'hydrogène, mis en liberté, était recueilli dans un gazomètre.

Il était dès lors facile d'expliquer le phénomène de

la dissolution des métaux dans les acides ; il dépendait de la décomposition de l'eau. Tandis que l'oxygène se combinait avec le métal pour former une chaux, l'hydrogène était dégagé ; la chaux se dissolvait dans l'acide, et formait un sel du métal. La préparation de l'hydrogène par l'action de la vapeur d'eau sur le fer chauffé recevait également une explication simple ; l'oxygène et le fer se combinent pour former de l'oxyde, *ethiops martial*, pendant que l'hydrogène se dégage. L'inverse a lieu dans la réduction d'une chaux à l'état métallique par l'hydrogène. Ici l'hydrogène se combine avec l'oxygène de la chaux, pour former de l'eau, et laisse le métal. Ces expériences avaient été effectuées par Cavendish ; Lavoisier montra la véritable nature du phénomène. Les adversaires des nouvelles doctrines, Priestley en tête, s'efforcèrent de contredire l'opinion que l'eau était un composé d'hydrogène et d'oxygène ; ce fut en vain. Beaucoup des adversaires de Lavoisier durent admettre l'exactitude de ses idées ; et, en 1787, Guyton de Morveau, Berthollet et Fourcroy s'associèrent à Lavoisier pour édifier sur la nouvelle base une nomenclature chimique qui, en substance, est encore usitée actuellement. Black se convertit aussi, mais Priestley et Cavendish restèrent fidèles à leurs anciennes croyances, et l'un des derniers actes de Priestley fut de publier une défense de la théorie du phlogistique. Nous verrons plus loin que Cavendish examina soigneusement les théories rivales et quelles raisons le conduisirent à accorder son suffrage à la plus ancienne.

Parmi les nombreux mémoires que Lavoisier commu-

niqua à l'Académie, de 1772 à 1782, il faut encore en mentionner un. Il fut publié en 1777, mais il faut se rappeler que beaucoup de ces mémoires ne portent pas la date à laquelle ils furent lus. Il se rapporte à la respiration des animaux; Lavoisier conclut que le phénomène de la respiration est tout à fait identique à ceux de la combustion et de la calcination, et que la seule portion de l'atmosphère qui entretienne la vie animale est l'oxygène. L'azote est aspiré en même temps que l'oxygène, mais il est expiré sans avoir subi de modification; l'oxygène est graduellement converti en acide carbonique; et quand une certaine quantité, qui ne peut atteindre la totalité, est ainsi transformée, l'air devient impropre à la respiration. Si l'acide carbonique est éliminé au moyen de l'eau de chaux ou de la potasse, le résidu est de l'air pauvre en oxygène et l'azote est identique à celui qui reste après la calcination des métaux ou la combustion d'une chandelle dans l'air.

Au moment où il mourut, Lavoisier avait entrepris, avec Séguin, des expériences sur la respiration. Il avait presque terminé la partie expérimentale, mais n'en a pas laissé la description. Il avait demandé un sursis à son exécution, qui lui permit de réunir les résultats de ses recherches; Séguin, qui survécut heureusement, se chargea de cette rédaction. Les faits observés ne se rapportent d'ailleurs pas directement à notre sujet, et nous n'en parlerons pas davantage.

Cet exposé des recherches de Lavoisier ne serait pas complet si nous ne citons son *Traité élémentaire de Chimie*, dans lequel ses idées sont classées et expri-

mées avec une grande clarté. La nomenclature courante à cette époque était si obscure qu'il était à peu près impossible aux partisans de la nouvelle théorie de l'employer pour exprimer leurs idées d'une manière intelligible. De Morveau avait imaginé une nomenclature pour les sels; Black en avait proposé une autre; mais aucun de ces deux systèmes ne convenait pour exprimer les idées nouvelles. Ce fut en partie pour éviter cette difficulté que Lavoisier écrivit son *Traité*.

Il commence par exposer très clairement ce qu'on appelle généralement « les états de la matière », état solide, état liquide, état gazeux, et montre que les solides et les liquides sont presque tous susceptibles de prendre l'état gazeux par addition de « calorique ». Examinant ensuite la nature de l'air, il montre qu'il doit nécessairement contenir tous les gaz qui peuvent exister à la température ordinaire; et il explique que la vapeur d'eau doit être un de ces corps, car, quoique l'eau soit normalement liquide à la température ordinaire, elle peut, comme beaucoup d'autres liquides, exister à l'état gazeux quand elle est mélangée avec d'autres gaz. Il traite ensuite de l'analyse de l'air et décrit son expérience classique, consistant à chauffer du mercure, pendant douze jours, dans une cornue dont le col recourbé s'engage sous une cloche renversée sur un bain de mercure. Ayant marqué le niveau initial du liquide dans la cloche, il trouve qu'après douze jours de chauffage au voisinage du point d'ébullition, le volume de l'air a diminué d'un sixième environ et le mercure s'est recouvert d'un dépôt rouge de *mercu-*

rius precipitatus per se qui pèse environ 45 grains. L'air restant dans la cornue et dans la cloche ne peut entretenir ni la vie ni la combustion; mais le *précipité rouge*, chauffé, perd 3,5 grains de son poids, donne 41,5 grains de mercure métallique et dégage 7 à 8 pouces cubes d'oxygène, qui fait brûler vivement une bougie, et détermine la combustion rapide, avec étincelles, d'un morceau de charbon enflammé. Pour la première fois, on arrivait, dans une seule série d'opérations, à séparer l'oxygène de l'air et à l'isoler à l'état de pureté.

Nous trouvons en Lavoisier un esprit magistral, non seulement capable de concevoir et d'exécuter de belles expériences, mais sachant aussi s'assimiler celles des autres et en dégager la véritable signification. S'il n'a ajouté à la liste des composés connus qu'un nombre de corps beaucoup moindre que ne l'ont fait Scheele et Priestley, sa critique de la théorie du phlogistique a été si serrée et si exacte qu'elle a rapidement amené la conviction.

Sauf les exceptions déjà signalées, presque tous les chimistes de son temps acceptèrent ses conclusions; l'un d'eux, Kirwan, qui avait écrit un traité pour défendre la théorie du phlogistique, fut si bien convaincu, qu'après que son ouvrage eut été traduit en français et commenté, il reconnut que la vieille théorie était morte et que l'on était arrivé à la vérité.

Il sera intéressant maintenant d'indiquer la part de Cavendish dans le développement de l'histoire de la découverte de l'air, et de noter les arguments qu'il trouvait en faveur de la théorie du phlogistique. Caven-

dish ne reconnut jamais publiquement l'insuffisance de cette théorie, mais au moment où les idées de Lavoisier furent universellement adoptées, Cavendish avait cessé de s'occuper de chimie, et l'on n'a jamais connu sa véritable opinion à ce sujet.

CHAPITRE IV

Recherches de Cavendish sur l'« air phlogistique ». Découverte de la composition de l'eau.

Pendant que Lavoisier effectuait des expériences sur l'oxygène, Cavendish, de son côté, portait aussi son attention sur les constituants de l'air, mais d'une manière toute différente. Ses premières expériences le conduisirent à la découverte de la composition de l'eau; et l'on a déjà fait remarquer combien il était nécessaire de connaître la véritable nature de l'hydrogène pour arriver à une compréhension exacte des phénomènes de la combustion. Son second mémoire se rapporte au constituant inactif de l'air, la portion méphitique que nous appelons maintenant azote. Mais avant d'étudier ses travaux il sera intéressant de rapporter quelques détails sur sa vie.

L'honorable Henry Cavendish était un homme singulier, extraordinairement retiré et peu communicatif; on sait peu de chose sur ses premières années. Il était le fils aîné de Lord Charles Cavendish, qui était le troisième fils du second duc de Devonshire. Son seul frère, Frederick, était aussi un homme excentrique, mais très bienveillant, et les deux frères, quoique se voyant rarement, vécurent en excellents termes. Henry

Cavendish était né à Nice, en octobre 1731. Sa mère mourut alors qu'il n'avait que deux ans. On ne sait rien de son enfance et de sa jeunesse, si ce n'est qu'il étudia dans une école de Hackney, de 1742 à 1749, qu'il vint à Cambridge en 1749 et y resta jusqu'en 1753, sans prendre aucun grade. Après avoir quitté Cambridge on croit qu'il vécut à Londres pendant dix ans. On sait que son père lui donnait cinq cents livres par an et que son logement était formé par une série d'écuries arrangées suivant ses indications. Il est probable qu'il avait choisi lui-même cette installation pour l'utiliser principalement comme laboratoire et atelier. Devenu très riche à la mort de son père et après avoir hérité d'une tante, il ne dépensa jamais qu'une partie de son revenu. Il laissa plus d'un million de livres sterling à son héritier, Lord George Cavendish, qu'il ne voyait d'ailleurs qu'une fois par an et rarement plus de dix minutes. L'auteur de sa notice nécrologique, M. Biot, dit de lui en manière d'épigramme : « Il était le plus riche de tous les savants, et le plus savant de tous les riches. »

Cavendish assistait régulièrement aux séances de la Société Royale, dont il avait été nommé membre en 1760, et prenait régulièrement ses repas au Club de la Société Royale. On dit qu'il avait l'habitude de causer avec son voisin de table tant que personne autre ne se mêlait à cet entretien ; mais il se taisait dès que la conversation prenait une tournure générale.

Il mourut en février 1810, aussi solitairement qu'il avait vécu. Son domestique raconta que Cavendish, sentant sa fin prochaine, le renvoya de sa chambre en lui disant de revenir au bout d'une demi-heure. Étant

inquiet, il n'obéit pas à cet ordre et trouva un prétexte pour rentrer dans la chambre. Cavendish lui ordonna de se retirer, d'un air mécontent; quand il revint, son maître était mort.

Une telle existence inspire la pitié. Si la vie humaine doit donner à l'homme quelque satisfaction, celle de Cavendish fut certainement une erreur. Les mortels ordinaires recherchent la sympathie de leurs semblables; Cavendish semble avoir été rebelle à toute sensation. En fait, ses expériences ne furent souvent publiées que longtemps après avoir été effectuées. Il semble avoir travaillé pour son instruction propre et n'avoir attaché aucune importance à l'impression que faisaient ses travaux sur les autres hommes. Cependant ses recherches s'étendent sur un champ plus étendu que celles de la plupart des autres savants. Elles commencent avec ses expériences sur l'arsenic, dans lesquelles il essaya de déterminer la différence qui existe entre l'arsenic et ses deux oxydes. Il trouva que l'acide arsénique était plus complètement « privé de phlogistique » que l'acide arsénieux (c'est-à-dire plus oxydé); et, à la même occasion, il étudia l'effet de l'addition de l'air à l'oxyde nitrique, produit par l'action de l'acide nitrique sur l'arsenic et l'oxyde arsénieux.

Ses expériences portèrent ensuite sur la chaleur, et, s'il les avait publiées, il aurait sans doute devancé Black dans la découverte de la chaleur latente. Son mémoire sur les « Airs factices », publié dans les *Philosophical Transactions* de 1766, décrit les propriétés de l'hydrogène, de l'acide carbonique et des gaz produits par la distillation des substances organiques.

Comme nous le verrons plus loin, il supposait que l'hydrogène dégagé par l'action des acides sur les métaux, provient du métal et consiste en un principe inconnu, combiné avec le phlogistique, si ce n'est pas le phlogistique lui-même; cette idée n'est pas absurde, car beaucoup de métaux, et même un certain nombre de minéraux, dégagent, quand on les chauffe, de l'hydrogène qui était « occlus » dans leurs pores.

En 1772, Cavendish communiqua à Priestley les résultats d'une série d'expériences relatives à l'azote. Pour préparer ce gaz, il faisait passer à plusieurs reprises de l'air sur du charbon chauffé au rouge, et absorbait par la potasse l'acide carbonique formé. Le résidu était de l'azote, dont il donne la description suivante : « Le poids spécifique de cet air diffère très peu de celui de l'air ordinaire; il semble cependant le plus léger des deux. Il éteint les flammes et rend l'air ordinaire impropre à la combustion, comme l'air fixe, mais à un degré moindre; une chandelle qui brûle environ quatre-vingts secondes dans de l'air pur et qui s'éteint immédiatement dans l'air mélangé de 6/55 d'air fixe, brûle environ vingt-six secondes dans l'air mélangé de la même proportion de cet air brûlé (1). » Il l'appelle, suivant l'usage, « air méphitique », et il paraît certain, que, quoique Cavendish n'ait pas publié ses résultats, sa découverte ne fut pas ultérieure à celle de Rutherford.

Examinant ensuite les phénomènes produits par la torpille, ce poisson étrange dont le contact donne des

(1) *Brit. Assoc. Report*, 1839, p. 64.

secousses, il les attribua à une décharge électrique et indiqua le premier la distinction, aujourd'hui familière à tout le monde, entre le potentiel et la quantité d'électricité.

Ce fut en 1777 que Cavendish commença ses belles « Expériences sur l'air », dont la description fut publiée en 1783. Elles le conduisirent à découvrir la constance de la composition quantitative de l'atmosphère, la nature composée de l'eau, la composition de l'acide azotique; elles indiquèrent même la voie qui a conduit récemment à la découverte de l'argon.

En déterminant la composition de l'atmosphère, Cavendish employa, pour éliminer l'oxygène, l'oxyde azotique en présence de l'eau. Ce procédé, primitivement indiqué par Mayow, fut découvert une seconde fois par Priestley, qui l'employait à déterminer la « bonté » de différents échantillons d'air; dans les mains de Cavendish, cette réaction fournit une méthode quantitative précise. Le mémoire qu'il publia en 1783 dans les *Philosophical Transactions* est intitulé : « Sur un nouvel eudiomètre ». Le mot eudiomètre, qui signifie « mesureur de bonté », était employé ici parce qu'on supposait que l'air ordinaire présente des variations considérables dans sa faculté d'entretenir la combustion et la respiration, suivant les saisons et suivant le lieu où il est recueilli. Le docteur Ingenhousz avait trouvé que l'air recueilli près des côtes donne lieu, quand on l'essaie par la méthode de Priestley avec l'oxyde azotique, à une plus grande absorption que l'air recueilli dans les villes; et il concluait en attribuant la salubrité de l'air de la mer à sa richesse en « air vital ».

L'abbé Fontana, après des expériences analogues, arrivait aux mêmes conclusions. Cavendish modifia l'appareil de Fontana de façon à en obtenir des résultats plus précis, et, pendant la seconde moitié de l'année 1781, il analysa l'air recueilli à soixante époques différentes, par des temps secs, humides, ou brumeux. Il recueillit aussi de l'air dans différentes localités, dans Marlborough Street et au village de Kersington. Ces analyses montrèrent que l'air privé d'acide carbonique par la potasse contenait toujours 79,16 p. 100 d'air phlogistique (azote) et 20,84 p. 100 d'air déphlogistique (oxygène). Ce résultat ne diffère pas sensiblement de ceux que fournissent les meilleures analyses modernes, qui donnent, avec de petites variations, 79,04 p. 100 d'azote et d'argon, et 20,96 p. 100 d'oxygène, après absorption de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'ammoniac.

L'année suivante, en 1784, Cavendish publia le premier de ses grands mémoires, intitulé « Expériences sur l'air ». Ses expériences furent effectuées principalement en vue de « trouver la cause de la diminution que présente l'air ordinaire quand on le phlogistique de différentes manières, et de découvrir ce que devient l'air ainsi perdu ou condensé ».

Cavendish choisit, pour « phlogistiquer » l'air, des procédés qui ne produisent pas d'acide carbonique. Il évite donc l'emploi des animaux et des végétaux et se borne à employer la combustion de corps tels que le soufre et le phosphore, la calcination des métaux, l'explosion de l'air inflammable et le mélange de l'air nitreux. « On supposera peut-être, dit-il, que je devrais

ajouter à ces procédés l'emploi de l'étincelle électrique; mais je considère comme plus probable que la phlogistication de l'air et la production de l'air fixe, dans ce procédé, sont dues à la combustion de substances inflammables contenues dans l'appareil. » Nous verrons plus loin quels magnifiques résultats sortirent de ce dernier mode de « phlogistiquer » l'air.

Cavendish commence par décrire une reproduction d'une expérience de M. Waltire, indiquée par Priestley, dans laquelle, ayant fait détoner un mélange d'hydrogène et d'air dans un récipient de cuivre, on observait une perte de poids de quelques grains; Waltire indique aussi que si l'expérience est faite dans un vase en verre, les parois deviennent humides, « ce qui confirme, une opinion qu'il avait longtemps soutenue, que l'air dépose son humidité quand il est phlogistiqué ». Mais Cavendish, en opérant avec un récipient en verre beaucoup plus grand que celui de Waltire, ne put observer la moindre variation de poids; il conclut que 423 parties d'hydrogène, ou « air inflammable », comme il l'appelle, sont « à peu près suffisantes pour phlogistiquer complètement 1000 parties d'air ordinaire, et que le volume de l'air qui reste après l'explosion est un peu plus des $\frac{4}{5}$ du volume de l'air ordinaire employé; de ce que l'air ordinaire ne peut être ramené à un volume inférieur, par aucun procédé de phlogistication, on peut sûrement conclure que, lorsque les gaz sont mélangés dans cette proportion et font explosion, presque tout l'air inflammable et environ le $\frac{1}{5}$ de l'air ordinaire perdent leur élasticité, et se condensent dans la rosée qui recouvre le verre ».

« Pour mieux examiner la nature de cette rosée, 500 000 mesures d'air (1) inflammable furent brûlées avec environ deux fois et demie autant d'air ordinaire, et l'air brûlé fut dirigé à travers un cylindre de verre de huit pieds de long et $3/4$ de pouce de diamètre, pour y déposer sa rosée. De cette façon, on recueillit plus de 135 grains d'eau qui se condensèrent dans le cylindre; cette eau n'avait ni goût ni odeur, ne laissait pas de résidu quand on évaporait à siccité, n'émettait pas d'odeur piquante pendant l'évaporation; en résumé, elle semblait être de l'eau pure. » D'après cette expérience, il semble que cette rosée est de l'eau pure, et que par conséquent presque tout l'air inflammable et le $1/5$ environ de l'air ordinaire se changent en eau pure. »

Mais, en brûlant peu à peu un mélange d' « air déphlogistiqué » ou oxygène, obtenu au moyen du précipité rouge (oxyde de mercure préparé par décomposition de l'azotate) avec deux fois son volume d' « air inflammable » ou hydrogène, Cavendish obtint de l'eau dont le goût était acide, et qui, évaporée avec un alcali, donna une petite quantité de nitre, environ deux grains. Cavendish soupçonna que cet acide provenait du nitrate de mercure subsistant dans le précipité rouge, et, pour le vérifier, employa de l'oxygène préparé par d'autres méthodes, avec le minium et l'acide sulfurique, avec les feuilles des plantes; mais le résultat ne changea pas : il se formait de l'acide azotique. En répétant cette

(1) En anglais : *Grain-measure* — volume occupé par un grain, ou 0 gr. 065.

expérience de façon à avoir un excès d'hydrogène, il trouva que l'acide ne se formait pas.

« D'après les expériences précédentes, il semble que lorsqu'on fait détoner un mélange d'air inflammable et d'air déphlogistiqué, dans une proportion telle que l'air brûlé ne soit pas trop phlogistiqué, le liquide condensé contient un peu d'acide, qui est d'une espèce nitreuse, quelle que soit la substance qui ait servi à obtenir l'air déphlogistiqué; mais, si la proportion est telle que l'air brûlé soit presque entièrement phlogistiqué, le liquide condensé n'est pas du tout acide et semble être de l'eau pure, sans addition aucune; et comme, lorsque les gaz sont mélangés dans cette proportion, il reste très peu d'air après l'explosion, presque tout étant condensé, il s'ensuit que la presque totalité de l'air inflammable et de l'air déphlogistiqué est convertie en eau pure. La quantité de gaz non combinée était si petite qu'elle peut être regardée comme une impureté.

« Il paraît probable qu'elle provient seulement des impuretés mélangées avec l'air inflammable et l'air déphlogistiqué, et que par conséquent, si ces airs pouvaient être obtenus parfaitement purs, le tout serait condensé. »

Le paragraphe suivant est intéressant : « Durant le dernier été (1781), un de mes amis donna quelques détails sur ces expériences à M. Lavoisier, et indiqua la conclusion que j'en tirais, à savoir que l'air déphlogistiqué est seulement de l'eau privée de phlogistique; mais, à cette époque, M. Lavoisier était si loin d'admettre l'exactitude d'une telle opinion, que, jusqu'à ce

qu'il eût lui-même répété l'expérience, il trouva quelque difficulté à admettre que la totalité des deux airs pût se convertir en eau. »

Ici se présente encore une importante déduction : « L'air phlogistique semble n'être que de l'acide nitreux uni à du phlogistique ; car, lorsque le nitre déflagre avec du charbon, l'acide est presque entièrement transformé en cette sorte d'air. » C'est là la première indication de la véritable relation qu'il y a entre l'azote et l'acide azotique ; nous exprimerions maintenant le même fait en disant : l'azote n'est que de l'acide azotique privé d'oxygène. Et Cavendish conclut alors que « il est bien connu que l'acide nitreux est converti en air nitreux par la phlogistication, ce qui semble établir une grande analogie entre ce corps et l'acide vitriolique ; car, lorsque cet acide s'unit avec une petite proportion de phlogistique, il forme l'acide sulfureux volatil et l'air vitriolique acide, qui tous deux, au contact de l'air, perdent leur phlogistique, assez lentement, il est vrai, et se transforment de nouveau en acide vitriolique ; mais lorsqu'il se combine avec une plus grande proportion de phlogistique, il forme du soufre qui ne présente plus de signes d'acidité.

« De la même manière, l'acide nitreux, uni à une certaine quantité de phlogistique, forme l'acide nitreux et l'air nitreux qui perdent facilement leur phlogistique au contact de l'air ordinaire, mais en s'unissant avec une quantité différente et très probablement plus grande de phlogistique, il forme l'air phlogistiqué, qui ne présente pas d'acidité et a encore moins de tendance que le soufre à perdre son phlogistique. »

L'origine de l'acide dans l'eau produite au moyen de l'air inflammable et de l'air déphlogistiqué restait encore inexplicquée. Pour étudier ce point, Cavendish ajouta à un mélange explosif d'oxygène et d'hydrogène un dixième de son volume d'azote ; il trouva que l'eau était alors beaucoup plus fortement acide ; s'il y avait un grand excès d'hydrogène, il se formait encore une plus grande quantité d'acide nitrique. Après avoir décrit ces expériences, il poursuit :

« D'après ce qui a été dit, il semble qu'on ait toutes sortes de raisons de penser que l'air déphlogistiqué n'est que de l'eau privée de son phlogistique et que l'air inflammable, comme nous l'avons déjà dit, peut être de l'eau phlogistiquée ou du phlogistique pur, mais la première supposition est la plus probable. » Dans une note, Cavendish donne comme raison de ce choix qu'il faut chauffer au rouge pour déterminer la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, tandis que l'air nitreux se combine avec l'oxygène à la température ordinaire ; or, si l'hydrogène était du phlogistique pur, on pourrait s'attendre à ce qu'il se combinât plus facilement que l'acide nitreux, qui est, comme on l'a montré, un composé d'acide nitrique avec le phlogistique. Il semble inexplicable que l'air déphlogistiqué refuse de se combiner à la température ordinaire avec le phlogistique pur, s'il peut l'enlever à des substances qui ont pour lui une certaine affinité. Cela rend peu vraisemblable que l'hydrogène soit le phlogistique lui-même.

Quelques paragraphes plus loin, Cavendish abandonne presque la théorie du phlogistique en disant :

« Au lieu de dire que l'air est phlogistiqué ou déphlogistiqué par certaines opérations, il serait plus exact de dire qu'il perd ou reçoit une certaine quantité d'air déphlogistiqué ; mais comme la première expression est commode et peut à peine être considérée comme impropre, je l'emploierai encore fréquemment dans la suite de ce mémoire. »

Nous arrivons maintenant à l'examen de la nouvelle théorie de Lavoisier, et à son abandon en faveur de l'ancienne théorie du phlogistique. Il est curieux de suivre le raisonnement qui a conduit un penseur d'une pénétration exceptionnelle, comme Cavendish, à rejeter la véritable explication.

Cavendish exprime d'abord ses résultats dans les termes proposés par Lavoisier : « D'après cette hypothèse, nous devons supposer que l'eau est formée d'air inflammable combiné avec l'air déphlogistiqué ; que l'air nitreux, l'air vitriolique acide (acide sulfureux) et l'acide phosphorique sont aussi des combinaisons de l'air phlogistiqué, du soufre et du phosphore avec l'air déphlogistiqué ; et que les deux premières sont ramenées, par une nouvelle addition de ce gaz, à l'état d'acides vitriolique et nitreux ordinaires ; que les chaux métalliques sont formées par l'union des métaux avec la même substance, ou plus généralement avec un mélange d'air fixe ; qu'en soumettant les chaux des métaux parfaits à une chaleur suffisante, on chasse tout l'air déphlogistiqué, et que les chaux sont ramenées à l'état métallique primitif ; mais, comme les chaux des métaux parfaits sont vitrifiées par la chaleur, au lieu de revenir à la forme métallique, il semblerait que tout l'air

déphlogistiqué ne peut être recouvré par le moyen de la chaleur seule. De même, d'après cette hypothèse, l'explication de la production d'air déphlogistiqué, au moyen du précipité rouge, est que, pendant la dissolution du mercure dans l'acide et la calcination subséquente, l'acide est décomposé et cède une partie de son air déphlogistiqué au mercure, qu'il abandonne sous forme d'air nitreux, laissant le mercure uni à une certaine quantité d'air déphlogistiqué, qu'une nouvelle élévation de température peut chasser, en ramenant le mercure à l'état métallique. Quand on prépare l'air déphlogistiqué au moyen du nitre, l'acide est aussi décomposé ; mais avec cette différence qu'il laisse dégager une partie de son air déphlogistiqué et reste lui-même uni à l'alcali, sous forme d'acide nitreux phlogistiqué. Pour ce qui regarde la production par les plantes de l'air déphlogistiqué, on peut dire que les substances végétales sont formées principalement de trois éléments : l'un d'eux (hydrogène), en se combinant avec l'air déphlogistiqué, forme l'eau ; un autre (carbone) forme l'air fixe, et le troisième, l'air phlogistiqué (azote) ; que, par la marche de la végétation, ces différentes substances sont décomposées et dégagent leur air déphlogistiqué, et que, en brûlant, elles absorbent de nouveau l'air déphlogistiqué et reviennent à leur forme primitive.

« Il semble donc, d'après ce qui a été dit, que les phénomènes de la nature pourraient très bien être expliqués, d'après ces principes, sans le secours du phlogistique ; et, en fait, comme il revient au même d'ajouter à un corps de l'air déphlogistiqué, ou de le

priver de son phlogistique en lui ajoutant de l'eau, et comme je ne connais pas de moyen qui permette de transporter le phlogistique d'un corps à un autre, sans qu'il reste incertain si on ne transporte pas de l'eau en même temps, il sera très difficile de déterminer par l'expérience quelle est la plus exacte de ces théories ; mais, comme le principe généralement admis du phlogistique explique tous ces phénomènes au moins aussi bien que les idées de M. Lavoisier, je l'ai conservé.

« M. Lavoisier essaie également de prouver que l'air déphlogistiqué est le principe générateur des acides. D'après ce qui a été expliqué, il semble que cela revient à dire que les acides perdent leur acidité en se combinant avec le phlogistique, ce qui est certainement vrai pour les acides nitreux, vitriolique, phosphorique et arsénique.

« Mais, en ce qui concerne l'acide marin et l'acide du tartre, il ne semble pas que l'union avec le phlogistique leur fasse perdre leur acidité. »

Cavendish ne considère pas ici les variations de poids dues au phlogistique, ou bien il les rattache à la production simultanée d'eau. Les recherches expérimentales n'étaient pas assez avancées à cette époque pour lui permettre de contrôler définitivement la vérité de cette hypothèse.

Dans un autre mémoire, lu devant la Société Royale, le 2 juin 1785, Cavendish étudie le passage des étincelles électriques dans l'air, qui avait déjà été examiné par Priestley. Priestley dit (1) : « Finalement, je trouve

(1) *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, vol. I, p. 181, et vol. II, p. 238, 2^e édition, 1776.

que le même effet (diminution de volume de l'air ordinaire) est produit par les étincelles électriques, quoique je ne m'attendisse pas du tout à ce résultat en faisant l'expérience. » Et ailleurs : « A l'époque de ma première publication, j'avais trouvé qu'on produisait des effets remarquables sur plusieurs sortes d'air, en les soumettant à l'action d'étincelles électriques ; que l'air ordinaire diminuait de volume, devenait nuisible, et contenait de l'air fixe comme par une réaction fournissant du phlogistique ; j'avais conclu de là que la matière électrique est le phlogistique, ou en contient. »

Cavendish avait déjà signalé ce procédé comme une des méthodes pour phlogistiquer l'air ; au commencement de son second mémoire, il dit : « Je trouve maintenant que, quoique j'eusse raison de supposer que la phlogistication de l'air ne provient pas du phlogistique qui lui est communiqué par l'étincelle électrique, et qu'aucune partie de l'air n'est convertie en air fixe, la cause réelle de la diminution de volume est très différente de celle que j'imaginai, et dépend de la conversion de l'air phlogistiqué en acide nitreux. » L'appareil qu'il employait était très simple. Il consistait en un siphon de verre rempli de mercure dont chaque branche plongeait dans un verre plein de mercure ; une pipette à gaz permettait d'introduire l'air dans la courbure du siphon ; et en réunissant le mercure de l'un de ces verres à une boule placée près du conducteur d'une machine électrique, tandis que l'autre verre communiquait avec la terre, on pouvait faire jaillir des étincelles entre les deux surfaces de mercure.

Le produit obtenu en faisant passer ainsi des étin-

celles à travers l'air, faisait rougir le tournesol et ne troublait pas l'eau de chaux ; l'air était réduit aux deux tiers de son volume primitif ; l'introduction d'un peu d'air fixe ne produisait pas de trouble dans l'eau de chaux qui avait donc dû être saturée par un acide. On trouvait aussi que, s'il y avait dans le tube de la lessive des savonniers, ou solution de potasse caustique, le volume diminuait beaucoup plus rapidement qu'en présence de l'eau de chaux ; des expériences répétées montrèrent que « lorsqu'on mélange cinq parties d'air déphlogistiqué pur avec trois parties d'air ordinaire, on peut faire disparaître presque la totalité de l'air ».

Du papier trempé dans le nitrate de potassium ainsi formé, puis séché, peut déflager ; le produit ne contient pas d'acide sulfurique. « Il n'y a aucune raison de penser qu'il se forme un autre acide que l'acide nitreux. » Mais il forme un précipité avec l'azotate d'argent. Cavendish, soupçonnant que c'était de l'azotite d'argent, prépara de l'azotite de potassium en chauffant de l'azotate ; la solution de ce corps donna, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc identique à celui que fournissait la lessive retirée de l'appareil à étincelles. Il n'y avait donc pas d' « acide muriatique » qui eût formé du chlorure d'argent, assez analogue d'aspect à l'azotite d'argent.

Comme on a montré précédemment qu'il est probable que l'air phlogistiqué est de l'air nitreux combiné au phlogistique, et que l'air nitreux est de l'acide nitrique combiné avec le phlogistique, « nous pouvons conclure avec sécurité que, dans les expériences actuelles, l'air phlogistiqué devenait capable, sous l'influence des

étincelles électriques, de s'unir ou de former une combinaison avec l'air déphlogistiqué, et d'être ainsi ramené à l'état d'acide nitreux qui se combine à la lessive et forme une solution de nitre; car, dans ces expériences, les deux airs introduits disparaissent, et il se forme à leur place de l'acide nitreux.

« Une autre preuve de l'exactitude de l'opinion que je viens de mentionner est que, autant que j'ai pu le voir, il ne se produit pas de diminution de volume quand on fait passer des étincelles électriques, soit à travers l'air déphlogistiqué pur, soit à travers l'air parfaitement phlogistiqué, ce qui indique la nécessité d'une combinaison de ces deux airs pour produire l'acide. De plus, il a été trouvé, dans la dernière expérience, que la quantité de nitre produite était la même que la lessive aurait produite si on l'avait saturée d'acide nitreux; ce qui montre que la production n'est pas due à la décomposition de la lessive. »

Rien ne montre mieux que ces dernières citations avec quelle rigueur Cavendish poursuivait ses raisonnements. Aucune particularité n'est laissée de côté; toutes les précautions sont prises pour que la démonstration soit aussi impeccable que peut l'être une démonstration.

Mais cela n'était pas suffisant. Il fallait, pour Cavendish, prouver, autant qu'on le pouvait expérimentalement, que *tout* l'air phlogistiqué était capable de se combiner avec l'air déphlogistiqué pour former du nitre. C'est ce qu'il chercha à faire :

« D'après les expériences publiées jusqu'ici, tout ce que nous savons de la partie phlogistiquée de notre

atmosphère est qu'elle n'est pas absorbée par l'eau de chaux, les alcalis caustiques et l'air nitreux ; qu'elle n'entretient pas le feu ni la vie des animaux ; que son poids spécifique n'est pas beaucoup moindre que celui de l'air ordinaire ; de sorte que, quoique l'acide nitreux, en se combinant avec le phlogistique, donne un air qui possède toutes ces propriétés, quoique par conséquent il soit raisonnable de supposer que cette partie au moins de l'air phlogistique de l'atmosphère soit fournie par l'union de cet acide avec le phlogistique, on peut cependant douter que le tout soit de même espèce et se demander s'il n'y a pas en réalité plusieurs substances différentes que nous confondons ensemble sous le nom d'air phlogistique. Je fis donc une expérience pour savoir si la totalité d'une quantité déterminée de l'air phlogistique de l'atmosphère pouvait être transformée en acide nitreux, ou s'il n'y avait pas une partie différente du reste, qui ne pût subir cette transformation. Les expériences précédentes, il est vrai, résolvent cette question, dans une certaine mesure, et montrent que la plus grande partie de l'air placé dans le tube perd son élasticité ; cependant, comme il en reste un peu qui n'est pas absorbé, on ne sait pas d'une façon certaine si ce résidu est ou non de la même nature que le reste. Dans ce but, je réduisis un mélange semblable d'air déphlogistique et d'air ordinaire de la même manière qu'auparavant, jusqu'à ce qu'il fût ramené à une petite fraction de son volume primitif. En vue de décomposer autant que possible l'air phlogistique, je lui ajoutai alors de l'air déphlogistique, et continuai à faire passer des étincelles jusqu'à ce qu'il ne se produisît

plus de diminution. Ayant ainsi condensé autant que possible l'air phlogistique, j'introduisis un peu d'une solution de foie de soufre, pour absorber l'air déphlogistique ; après quoi, il ne restait qu'une petite bulle d'air inabsorbée, qui ne représentait sûrement pas plus de la cent vingtième partie de l'air phlogistique introduit dans le tube ; de sorte que, s'il y a une partie de l'air phlogistique de notre atmosphère qui diffère du reste et ne peut être réduite à l'état d'acide nitreux, nous pouvons conclure, en toute sécurité, que cette partie est au plus le cent vingtième du tout. »

Nous verrons plus tard que cette estimation est merveilleusement exacte. Nous savons actuellement que la quatre-vingt-quatrième partie de ce qu'on appelait l'azote de l'air ne peut se combiner avec l'oxygène quand on le soumet à l'action des étincelles électriques, en présence de la potasse (1).

Mais il restait encore un point obscur dans l'opinion de Cavendish. Il était à peine concevable que la potasse contint une « matière inflammable » qui pût diminuer le volume de l'air sous l'action des étincelles ; de

(1) Il est curieux de rapprocher de cette observation de Cavendish la remarque suivante faite par Dulong en 1826 dans un mémoire intitulé : « Recherches sur les pouvoirs réfringents des fluides élastiques », *Annales de Chimie et de Physique*, 1886.

« AZOTE. — Le gaz retiré de la décomposition du gaz nitreux par le cuivre rouge a précisément la même puissance réfractive que l'azote atmosphérique ; ce qui est peut-être la seule preuve que l'on ait jusqu'à présent de l'identité du radical de l'acide nitrique avec le gaz qui reste lorsqu'on a absorbé l'oxygène et l'acide carbonique de l'air. »

La véritable cause de l'identité observée par Dulong est que la « puissance réfractive » de l'argon diffère peu de celle de l'azote (air = 1, azote = 1,018, argon = 0,961) et que la proportion d'argon est trop faible pour qu'on puisse reconnaître sa présence par cette méthode.

l'oxygène presque pur fut donc soumis à l'action des étincelles en présence de la potasse ; il ne se produisit qu'une faible diminution de volume, probablement due à la présence d'un peu d'azote dans l'oxygène. L'eau fut substituée à la potasse et donna le même résultat ; mais si l'on ajoutait du tournesol à l'eau, la couleur était détruite, et de l'eau de chaux introduite dans le tube donnait un trouble, ce qui montrait que « ce tournesol, s'il n'était pas brûlé, était au moins décomposé, de façon à perdre sa couleur pourpre et à produire de l'air fixe ; de sorte que, quoique la lessive ne pût être décomposée dans la réaction, la solution de tournesol pouvait l'être, ainsi probablement que les solutions de beaucoup d'autres substances combustibles. »

Telles sont les recherches chimiques de Cavendish. De tous les expérimentateurs qui abordèrent ce sujet, c'est incontestablement le plus grand, quoique Mayow et Scheele soient presque ses rivaux. Mais ses recherches étaient si complètes qu'il est à peine possible de les critiquer. Il ne se contentait pas de résultats partiels : chaque point était démontré et redémontré, et toute possibilité d'erreur dans les conclusions était écartée. Il est curieux de voir qu'il n'employa pas la balance pour contrôler ses résultats. S'il l'avait fait, il eût sans doute abandonné la théorie du phlogistique. Bien que, comme nous l'avons vu, il fût parfaitement familier avec la méthode d'après laquelle ses résultats étaient interprétés par Lavoisier, il choisit la voie anciennement frayée qui le forçait à torturer les faits.

Lavoisier essaya, sans succès, de répéter les expériences de Cavendish ; en 1788, quand ce dernier

publia la dernière partie de ses *Expériences sur l'air*, il y rapporta que ses expériences sur la conversion de l'azote en acide nitrique par l'action des étincelles électriques, en présence de l'oxygène et de la potasse, avaient été répétées avec succès par un comité de la Société Royale. Les autres mémoires de Cavendish se rapportent à des sujets de météorologie et d'astronomie. L'un deux, publié en 1790, est relatif à la hauteur d'une remarquable aurore boréale qui apparut en 1784 ; un autre, à l'année civile des Hindous ; un autre, à une méthode pour réduire les distances lunaires. En 1798, parut son fameux mémoire sur la densité de la terre. Il faudrait s'écarter tout à fait du but de ce livre pour donner à ce sujet le moindre détail ; nous ne ferons que rappeler en passant que la méthode consistait à mesurer, au moyen d'une balance de torsion, l'attraction d'une balle de plomb par une autre, et que les plus récentes expériences, effectuées avec les derniers perfectionnements, ont à peine modifié le nombre 5,4 qu'il trouva.

Son dernier mémoire, sur un perfectionnement apporté aux machines à diviser les instruments astronomiques, parut en 1809, l'année qui précéda sa mort.

Nous n'avons pas parlé des revendications de Watt à propos de la découverte de la composition de l'eau, et il y a peu de chose à en dire. La découverte fut faite par les deux savants en 1784 ; cependant Cavendish rendit visite à Watt à Birmingham en 1785 et était apparemment en très bons termes avec lui ; Watt, comme le prouve le journal de Cavendish, lui montra beaucoup de ses inventions relatives à la machine à vapeur. Il

n'est pas douteux que Watt ait aussi découvert que lorsqu'on fait détoner un mélange d'oxygène et d'hydrogène il ne se produit que de l'eau, mais il rattacha ce phénomène à des vues relatives à la nature matérielle de la chaleur, ou calorique, comme il l'appelait, et que Cavendish n'adopta pas.

Les derniers travaux de Cavendish furent effectués à Clapham, dans une villa qui était installée comme laboratoire, atelier et observatoire, mais il avait une maison de ville près du British Museum, à l'angle de Gower Street et de Montagne Place. Il avait aussi dans Dean Street une bibliothèque qu'il mettait à la disposition de tous les savants qui se présentaient. Les habitudes de Cavendish étaient si originales que lorsqu'il avait besoin d'un livre, il venait à sa maison et le prenait comme dans une bibliothèque publique, en laissant un reçu.

Cavendish était probablement le plus étrange de tous les hommes, mais on ne peut mettre en doute son extraordinaire génie.

CHAPITRE V

La découverte de l'argon.

Avec l'avènement de la théorie de Lavoisier pour représenter les phénomènes de la combustion et les différents changements produits dans l'air par l'oxydation des métaux et la combustion des substances carbonées, l'étude de l'air fut abandonnée. Ce corps ne fut plus considéré comme un élément mystérieux, possédant des propriétés « chaotiques », mais comme un mélange d'oxygène et d'azote avec de petites quantités d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau, ainsi qu'avec des traces d'ammoniaque.

Gay-Lussac et Humboldt appliquèrent, en 1804, une méthode suggérée par Volta, l'explosion avec des quantités connues d'hydrogène, pour déterminer le rapport entre les proportions d'oxygène et d'azote, et arrivèrent ainsi à des résultats plus exacts que ceux que Cavendish avait obtenus au moyen de l'oxyde nitrique; ils conclurent, à la suite d'un grand nombre d'analyses faites sur des échantillons d'air recueillis par tous les temps et dans diverses localités, que 100 volumes d'air contenaient 21 volumes d'oxygène et 79 volumes d'azote. Ces expériences conduisirent également Gay-Lussac à

la conviction que l'oxygène et l'hydrogène s'unissent pour former de l'eau exactement dans la proportion d'un volume du premier pour deux volumes du second ; il publia, quelques années plus tard, la description de nombreuses expériences du même genre, d'après lesquelles il conclut que, lorsque deux gaz se combinent ensemble, ils s'unissent suivant un rapport simple de leur volume, par exemple dans le rapport de un à un, de un à deux, ou de un à trois.

Le rapport presque constant qui existe entre les volumes d'oxygène et d'azote contenus dans l'air conduisit quelques chimistes à regarder ce corps comme étant vraisemblablement un composé et non un mélange ; la loi de combinaison en proportions définies venait d'être énoncée à cette époque par l'intime ami de Dalton, le professeur Thomas Thomson. Mais entre les nombres 21 et 79 il n'existe pas de rapport simple ; de plus, quand on produit artificiellement de l'air en mélangeant de l'oxygène et de l'azote, il ne se produit aucun des phénomènes qui caractérisent la formation d'un composé : il n'y a pas de variation de température et le produit présente les mêmes propriétés que les constituants. Enfin, en 1846, Bunsen montra que le rapport entre l'oxygène et l'azote n'est pas absolument constant, mais que la proportion d'oxygène varie entre 20,97 et 20,84 ; l'erreur expérimentale ne dépassant pas 0,03 volume. Regnault, Angus Smith, A. R. Leeds et von Jolly confirmèrent ultérieurement ce résultat, par des analyses d'air recueilli dans toutes les parties du monde.

Scheele observa le premier la présence de l'ammonia-

que dans l'air. Il trouva que le bouchon d'une bouteille d'acide chlorhydrique se recouvrait au contact de l'air d'un dépôt blanc qu'il reconnut pour un sel ammoniacal, le chlorure d'ammonium.

La proportion d'ammoniaque contenue dans l'air est pourtant excessivement petite; on reconnaît plus facilement ce corps dans l'eau de pluie qui le dissout; c'est ainsi que l'air est notablement moins riche en ammoniaque après un orage. L'ammoniaque, malgré sa faible proportion, joue un rôle important, quoique non exclusif, dans l'assimilation de l'azote par les plantes. La pluie, en filtrant à travers le sol, y abandonne l'ammoniaque sous forme de diverses combinaisons; ces corps sont alors attaqués par les ferments nitrifiants qui les convertissent en nitrates auxquels les plantes empruntent l'azote qui forme leur substance en se combinant avec le carbone, l'oxygène et l'hydrogène.

Il y a aussi dans l'air des traces d'acides nitreux et nitrique, probablement combinés avec l'ammoniaque. Tandis que la proportion d'ammoniaque est de 0,1 à 100 volumes pour un million de volumes d'air (le dernier nombre correspondant aux rues de Manchester), les proportions des acides nitreux et nitrique sont encore beaucoup plus faibles.

Quoique l'on admette généralement que l'ozone existe dans l'air, la présence de ce corps est encore sujette à discussion. Il paraît certain qu'il existe un agent d'oxydation puissant, tel que l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène; mais on n'a jamais essayé avec succès la réaction caractéristique de l'ozone, la formation de peroxyde d'argent au contact de l'argent métallique.

D'autre part, il paraît y avoir constamment dans l'air une petite quantité de bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée), composé formé, comme l'eau, d'oxygène et d'hydrogène, mais contenant une plus forte proportion d'oxygène. Cette quantité est aussi extrêmement petite : elle ne dépasse pas un millionième. La présence dans l'air de l'eau oxygénée fut découverte par Schönbein.

L'atmosphère contient encore des poussières, parmi lesquelles du fer métallique auquel on attribue une origine extra-terrestre (le comparant à de petites météorites), et aussi les spores de micro-organismes ; ces spores, malgré le rôle important qu'elles jouent au point de vue biologique et sanitaire, peuvent à peine être envisagées comme entrant dans la composition chimique de l'air. Elles viennent appuyer les conjectures de Boyle et de Scheele, d'après lesquelles l'air contient des « corpuscules » de toutes sortes, quelques-unes sous forme d'émanations sèches, tandis que d'autres particules innombrables peuvent être envoyées par les corps célestes.

Jusqu'à ces dernières années on admettait que tous les constituants de l'air avaient été découverts. Mais Lord Rayleigh et le professeur William Ramsay ont découvert récemment que ce que l'on appelait l'azote de l'air est en réalité un mélange d'azote avec un nouvel élément gazeux auquel ils ont donné le nom d'« argon », en raison de son inactivité chimique (*αργον*, paresseux, inactif).

Dans son discours présidentiel à la section A de l'Association Britannique, à Southampton, en 1882, Lord Rayleigh fit allusion à des recherches qu'il avait

entreprises sur les densités relatives de l'oxygène et de l'hydrogène. Le but de ces recherches était de découvrir si les poids atomiques de ces gaz, déterminables d'après leurs densités et le rapport de volume suivant lequel ils se combinent, était exactement de 1 à 16, ou s'il était nécessaire d'employer un nombre fractionnaire pour exprimer le poids d'un atome d'oxygène par rapport au poids d'un atome d'hydrogène.

Un premier relevé de ces mesures fut publié, en 1888, dans les *Proceedings* de la Société Royale. En 1889 parut la suite de ce premier mémoire, et les résultats définitifs furent donnés en 1892. Lord Rayleigh trouvait le nombre 15,882 pour le poids atomique de l'oxygène, calculé au moyen de la densité, celui de l'hydrogène étant égal à 1. En 1893, il publia de nouvelles expériences sur les densités (1), dans lesquelles les densités de l'azote et de l'oxygène étaient spécialement étudiées par rapport à celle de l'air. Il trouva que les poids d'un litre d'oxygène, d'azote et d'air, à la pression et à la température normales, avaient les valeurs suivantes :

Oxygène	1,42952 grammes
Azote	1,25718 —
Air	1,29327 —

Un simple calcul conduit à la composition de l'air purifié. La proportion d'oxygène doit être de 20,941, celle de l'azote de 79,059 pour que la densité du mélange soit de 1,29327. Cela correspond aux résultats des meilleures analyses citées plus haut; et l'exacti-

(1) *Proceedings of Royal Society*, vol. LIII, p. 184.

tude de ces déterminations de densité est ainsi confirmée en même temps que les résultats des autres expériences faites par Jolly, Leduc et Morley.

Mais Lord Rayleigh ne s'était pas contenté de préparer les gaz par un procédé unique. L'oxygène, pour lequel on a donné la valeur moyenne du poids d'un litre, était obtenu de trois façons différentes : en électrolysant l'eau, en chauffant le chlorate de potassium, en chauffant le permanganate de potassium. Les résultats montrèrent que la seule différence que l'on pût observer, et qui était extrêmement petite, était due aux erreurs d'expérience. Les poids contenus dans un même ballon étaient :

Electrolyse. Mai 1892	2,2172 grammes	
— —	2,6271	—
Chlorate. Mai 1892.	2,6269	—
— Juin 1892.	2,6269	—
Permanganate. Janvier 1863.	2,6271	—

Ces nombres doivent être diminués de 0,00056 pour tenir compte de ce que, lorsque le ballon était vide d'air, sa capacité se trouvait quelque peu réduite, sous l'action de la pression atmosphérique.

Il semblait maintenant nécessaire d'essayer également si l'azote était identique quand on le préparait par diverses méthodes. Dans le même mémoire, Lord Rayleigh signale que l'azote, séparé de l'ammoniaque, son composé avec l'hydrogène, est un peu plus léger que l'azote atmosphérique, la différence en poids étant d'environ un deux centième. Or, il est évident, d'après l'examen des chiffres donnés plus haut, que l'exactitude des mesures de densité est environ du dix millième et

que la balance permet d'observer des écarts cinquante fois plus petits que celui qui était signalé entre l'azote « atmosphérique » et l'azote « chimique ». Dans une lettre adressée au journal *Nature*, Lord Rayleigh fit appel aux chimistes pour trouver la raison de cette curieuse anomalie, mais cette lettre resta sans réponse. Lui-même inclinait à croire que cette différence était due à ce que quelques-unes des molécules ordinaires de l'azote, que l'on considère comme formées de deux atomes, pouvaient se décomposer en molécules formées d'un seul atome ; et, comme il est admis qu'à une pression et une température données, un même volume de gaz contient le même nombre de molécules, si un certain nombre de molécules diatomiques se dédoublent en molécules monoatomiques, il s'ensuit que, par ce mélange de molécules plus légères, la densité doit se trouver réduite.

Mais deux autres suppositions pouvaient être considérées. L'oxygène pouvait avoir été séparé incomplètement de l'azote retiré de l'air, ou bien encore l'azote retiré de l'ammoniaque pouvait avoir retenu des traces d'hydrogène. Dans le premier cas, l'azote aurait présenté une augmentation de poids par suite de son mélange avec un gaz plus lourd ; dans le second, la présence de l'hydrogène aurait produit une diminution de poids. La première de ces suppositions est à rejeter, car il faudrait que l'azote contint un trentième de son volume d'oxygène, soit le sixième de ce qu'il contient dans l'air, pour que sa densité fût augmentée d'un deux centième ; les densités de l'oxygène et de l'azote diffèrent en effet assez peu. La seconde supposition fut

également détruite par l'expérience suivante : en introduisant de l'hydrogène dans de l'azote, et le séparant ensuite en faisant passer du gaz sur de l'oxyde de cuivre chauffé qui transforme l'hydrogène en eau, on retrouva pour l'azote la même densité qu'il possédait avant ce traitement.

Il était encore possible que l'azote atmosphérique contint un certain nombre de molécules plus complexes que les molécules diatomiques, par exemple des molécules Az^3 . On sait que lorsque l'oxygène est soumis à l'action d'une série d'effluves électriques, il acquiert de nouvelles propriétés : il possède une odeur spéciale et attaque l'argent et le mercure métalliques. Différentes expériences, qu'il n'y a pas lieu de rappeler ici, ont montré que les molécules du corps ainsi formé, l'ozone, sont constituées par l'union de trois atomes d'oxygène.

On pouvait concevoir que le passage de cette « décharge silencieuse » à travers l'azote « atmosphérique » pût augmenter le nombre de ces molécules triatomiques, et par suite rendre le gaz plus dense; ou bien qu'agissant sur l'azote « chimique » on pût amener sa densité à être égale à celle de l'azote « atmosphérique ». Lord Rayleigh effectua ces expériences, mais sans obtenir la moindre variation de densité : l'azote retiré de l'ammoniac ou des oxydes d'azote, et que nous avons appelé l'azote « chimique », resta plus léger d'un à deux centièmes et l'azote atmosphérique resta plus lourd de la même quantité.

A cette époque, le professeur Ramsay demanda et reçut la permission de faire quelques expériences sur

l'azote de l'atmosphère en vue d'expliquer cette anomalie. Il avait fait, quelques années auparavant, des expériences sur la possibilité de combiner directement l'hydrogène et l'azote en faisant passer le mélange de ces gaz sur des métaux chauffés; parmi les métaux employés était le magnésium, et, quoiqu'il n'eût pas été possible d'observer de combinaison, on avait noté que ce métal absorbe facilement l'azote quand ce gaz passe sur des copeaux de métal chauffés au rouge.

Ce procédé fut donc appliqué à l'absorption de l'azote atmosphérique, en vue de savoir s'il y avait une portion du gaz qui fût différente du reste. Le plan adopté consistait à chauffer au rouge, dans un tube de verre dur, de la limaille de magnésium, que l'on peut obtenir très fine et très ténue, au contact d'azote retiré de l'atmosphère et soigneusement séparé de l'oxygène qui se serait combiné également avec le magnésium. A mesure que l'absorption s'effectuait, on laissait pénétrer de nouveau de l'azote contenu dans un réservoir, et, après qu'une certaine quantité avait été absorbée, le gaz résiduel était extrait du tube au moyen d'une pompe à mercure et pesé.

La quantité pesée était très petite, trop petite peut-être pour qu'on pût espérer obtenir des résultats bien précis. Mais, dans ce cas, on avait à observer de fortes différences. On pesait seulement 40 centimètres cubes, soit la vingt-cinquième partie d'un litre, et le poids était de 0,05 gramme seulement. Mais, dans une pesée rigoureuse, l'erreur pouvait ne pas dépasser un deux centième de la quantité mesurée; et, s'il y avait une variation de densité, on pouvait s'attendre à ce que

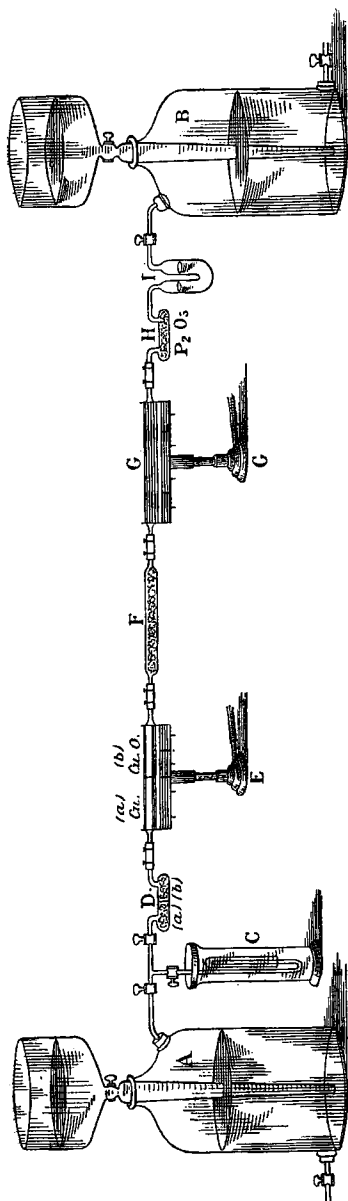


Fig. 1.

cette variation fût supérieure à cette petite fraction.

La première pesée, en mai 1894, montra que, à la suite des opérations effectuées, la densité de l'azote avait augmenté ; au lieu d'être quatorze fois plus lourd que l'hydrogène, il était devenu environ quinze fois plus lourd que ce gaz.

Le résultat était encourageant et indiquait comme probable ou bien que l'azote avait été altéré, ou bien qu'il y avait un nouveau constituant de l'atmosphère.

On reprit donc l'expérience sur une plus grande échelle ; l'azote atmosphérique passait alternativement d'un gazomètre A à un autre B (fig. 1) à travers un tube G rempli de magnésium et chauffé au rouge pour absorber l'azote ; le gaz passait également sur de

l'oxyde de cuivre chauffé (*a*) (*b*) de façon à transformer en acide carbonique et eau toutes les matières carbonées telles que les poussières; ces produits étaient absorbés, dès qu'ils se formaient, dans une série de tubes contenant, les uns, F et I, un mélange de soude et de chaux pour absorber l'acide carbonique, les autres, D et H, de l'anhydride phosphorique destiné à dessécher le gaz; de cette façon la vapeur d'eau entraînée par le gaz hors des gazomètres, qui contenaient de l'eau, était enlevée avant que le gaz arrivât sur le magnésium chauffé; l'eau agit en effet sur le magnésium, pour former de la magnésie et de l'hydrogène; ce dernier eût souillé le gaz en expérience si l'on n'avait pas pris les précautions indiquées.

L'expérience fut prolongée pendant dix jours, au bout desquels la majeure partie de l'azote avait été absorbée. L'appareil fut alors légèrement modifié, de façon à permettre d'opérer sur une plus petite quantité de gaz; mais les tubes destinés à absorber l'azote, l'hydrogène, etc., furent remplis avec les mêmes substances qu'auparavant. Après quelques jours, le gaz était réduit à un septième de ce qu'il était au moment où on l'avait transporté dans un appareil plus petit; son volume était alors quatre-vingts fois plus petit que celui de l'azote atmosphérique dont on était parti.

Le gaz fut alors pesé, cette fois, dans un ballon plus grand, le poids étant de 0,219 gramme; et, avec la précision donnée par une bonne balance, on pouvait reconnaître une différence d'un deux millième sur le poids total. On trouva pour la densité du gaz la valeur 16,1. A ce moment, on croyait encore que le nou-

veau gaz était une modification de l'azote comparable à l'ozone et difficilement absorbable par le magnésium. On supposait que, de même que dans l'oxygène exposé à une décharge électrique, les molécules se brisent, de diatomiques devenant pour un instant monoatomiques pour se grouper ensuite en molécules triatomiques, de même l'action du magnésium peut séparer un atome d'azote des molécules diatomiques, laissant ainsi un atome isolé susceptible de se grouper avec deux autres atomes de même nature pour former une molécule triatomique, une sorte d'« azote-ozone ». Il fut donc décidé de continuer l'absorption avec du magnésium neuf pendant encore plus longtemps, dans l'espoir d'arriver à isoler les molécules formées de trois atomes d'azote. Mais on vit que le magnésium métallique brillant n'était plus guère attaqué; et, en mesurant la quantité totale d'azote absorbée, en traitant le composé d'azote et de magnésium par l'eau et en dégageant ainsi l'azote à l'état d'ammoniac, on put constater qu'il ne s'était formé qu'une faible quantité d'azoture de magnésium. La densité du gaz ainsi purifié fut de nouveau mesurée; on trouva pour un litre de gaz le poids de 1,7055 gramme correspondant à une densité de 19,086.

Une portion de ce gaz fut mélangée à de l'oxygène et soumise à l'action d'une série d'étincelles électriques en présence de soude caustique: en fait, on revenait à l'ancienne méthode de Cavendish pour produire la combinaison de l'azote. Il se produisit une contraction, et, en tenant compte de l'excès d'oxygène, on trouva que la diminution de volume était de 15,4 p. 100 du volume initial. Si l'on admettait que le gaz de densité 19

contenait encore de l'azote qui modifiait sa densité, il résultait de là que le gaz pur devait être vingt fois plus lourd que l'hydrogène.

Un tube du genre de ceux que l'on emploie pour examiner les spectres des gaz sous de faibles pressions fut alors rempli avec le gaz de densité 19. Ces tubes, dits tubes de Plücker, du nom de leur inventeur, contiennent deux fils de platine scellés aux extrémités où la largeur du tube est d'environ un centimètre ; la portion médiane du tube a environ six centimètres de longueur et son ouverture est capillaire (fig. 2). Quand

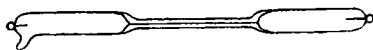


Fig. 2.

le tube est partiellement vidé et qu'on met les fils de platine en communication avec les pôles d'une bobine de Ruhmkorf, une lueur brillante apparaît dans la partie capillaire. Cette lueur, examinée à travers un prisme de verre, montre des séries de lignes colorées, rangées comme les couleurs dans le spectre solaire, et variables avec le gaz employé. Ainsi, l'hydrogène montre trois lignes brillantes, l'une rouge, l'autre bleu paon, et la troisième violette ; l'azote montre un grand nombre de bandes un peu brumeuses, de couleur rouge, orange, jaune et jaune verdâtre, ainsi qu'un certain nombre de bandes violettes ; mais le nouveau gaz, tout en présentant les bandes caractéristiques de l'azote, montrait en outre certains groupes de lignes rouges et vertes qui n'appartenaient au spectre d'aucun gaz connu.

Pendant qu'on effectuait ces expériences, Lord Rayleigh s'occupait de préparer de l'azote de différentes

manières et de mesurer sa densité ; dans chaque cas, il trouva que l'azote de toute provenance était plus léger que l'azote atmosphérique. Il fut amené ainsi à répéter l'expérience de Cavendish et, comme Cavendish, obtint un petit résidu de gaz qui ne pouvait disparaître par l'action de l'oxygène et des étincelles électriques en présence de la soude caustique. Les étincelles furent examinées au spectroscope (appareil composé de prismes et de lentilles disposés de façon à séparer les uns des autres les rayons colorés de la lumière émise par les étincelles), et Lord Rayleigh fut frappé, lui aussi, de l'aspect inusité du spectre. Les expériences prouvaient en outre que le résidu était à peu près proportionnel à la quantité d'air employée ; ainsi, en partant de 50 centimètres cubes d'air, on obtenait un résidu de 0,32 centimètre cube ; et avec 5 centimètres cubes d'air, le résidu était de 0,06 centimètre cube.

Ces petites quantités ne sont pas proportionnelles aux volumes d'air employés ; mais, comme on le verra plus tard, l'écart est dû à la solubilité du nouveau gaz dans l'eau. Elles suffirent à montrer que l'on pouvait obtenir beaucoup plus de nouveau gaz en partant d'une quantité d'air considérable.

A ce moment, les deux observateurs unirent leurs efforts et échangèrent presque journellement des lettres décrivant les résultats des expériences que l'un ou l'autre avait faites. Et, peu avant le meeting de l'Association Britannique à Oxford, en août 1895, ils convinrent que la preuve de l'existence d'un nouvel élément dans l'atmosphère était suffisamment claire pour qu'on pût annoncer brièvement cette découverte. La

communication fut reçue avec surprise et intérêt ; les chimistes eurent naturellement quelque difficulté à admettre que l'air, dont la composition avait été si longuement et si soigneusement étudiée, pût contenir quelque chose de nouveau. Un membre de l'auditoire demanda si le nom de cette nouvelle substance avait été découvert ; à la vérité, on s'en était déjà occupé.

On pouvait encore concevoir, quoique ce fût peu probable, que le nouveau gaz était produit par le procédé même employé pour le séparer, et l'on dut chercher à obtenir une preuve décisive de sa présence dans l'air. On sait que les vitesses de diffusion des gaz à travers un orifice étroit, ou à travers un grand nombre de trous très petits comme ceux que présente un tube de terre poreuse, tel qu'un tuyau de pipe, sont inversement proportionnelles aux racines carrées des densités des gaz. L'oxygène est, en nombre rond, seize fois plus lourd que l'hydrogène ; les racines carrées de 16 et de 1 étant respectivement 4 et 1, Graham, qui le premier étudia soigneusement cette question, avait trouvé que, dans un temps donné, il passe à travers un diaphragme poreux quatre fois plus d'hydrogène que d'oxygène.

Le composé d'oxygène et d'hydrogène à l'état gazeux, c'est-à-dire la vapeur d'eau, n'est pas séparé de cette façon en ses constituants ; il se diffuse tel quel, et comme il est neuf fois plus lourd que l'hydrogène, les vitesses de diffusion de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sont entre elles dans le rapport de 1 à $\sqrt{9}$, c'est-à-dire de 1 à 3 ; donc, quand il passe trois parties d'hydrogène à travers une membrane, une partie de vapeur passe dans le même temps.

On fit alors une expérience dans laquelle une grande quantité d'air s'écoulait lentement à travers une longue série de tuyaux de pipe en terre, placés à l'intérieur d'un tube de verre fermé à ses deux extrémités, sauf pour l'entrée et la sortie des tuyaux de pipe. On maintenait le vide dans le tube de verre, et les gaz qui passaient à travers les parois des tubes poreux étaient aspirés et mis à part. D'après ce qui a été dit plus haut, les gaz les plus légers, l'oxygène et l'azote, doivent passer plus vite à travers les parois poreuses que le nouveau constituant de l'air ; par suite, l'air sortant à l'extrémité de la série de tuyaux de pipe devait, à volume égal, contenir une plus forte proportion du constituant lourd et peser davantage que l'air atmosphérique puisé directement. Il fallait évidemment éliminer l'oxygène avant de peser cet air altéré, et c'est ce qui fut fait, comme d'ordinaire, en faisant passer le gaz sur du cuivre chauffé au rouge. On trouva que l'azote ainsi obtenu était encore plus lourd que l'azote atmosphérique, d'une faible quantité il est vrai, mais d'une façon constante. Le constituant lourd put donc être concentré de cette manière. Il devenait par suite indubitable que ce nouveau gaz existait tel quel dans l'air.

Une autre méthode d'épreuve fut également employée. L'expérience montra que la solubilité du nouveau gaz dans l'eau est considérablement plus grande que celle de l'azote, quoique encore inférieure à celle de l'oxygène. Cent volumes d'eau, à la température ordinaire, dissolvent environ 1,5 volume d'azote, 4,5 volumes d'oxygène et 4 volumes du nouveau gaz auquel nous

appliquerons désormais le nom choisi pour lui, « argon ». Or, la proportion suivant laquelle les composants d'un mélange de gaz se dissolvent dans un liquide est déterminée, premièrement, par leurs solubilités relatives et, deuxièmement, par leur proportion relative. Ainsi, si l'on considère l'air comme un mélange de 1 volume d'oxygène avec 4 volumes d'azote, le gaz retiré de l'eau préalablement agitée au contact de l'air aura la composition suivante :

Oxygène.	$1 \times 4,5 = 4,5$ vol.
Azote.	$4 \times 1,5 = 6,0$ vol.

de sorte que le rapport des quantités d'oxygène et d'azote est considérablement plus grand que dans l'air atmosphérique ; au lieu de 1 à 4 il est d'environ 4,5 à 6. La découverte de cette loi relative à la composition des gaz dissous est due au docteur Henry, l'un des biographes de Dalton.

Les gaz dissous peuvent être complètement extraits de l'eau par l'ébullition. Mais il est difficile de faire bouillir une grande quantité d'eau dans un récipient qui permette de recueillir facilement les gaz dégagés. Il est plus simple de faire passer lentement l'eau à travers un récipient au-dessous duquel se trouve une flamme intense, de façon que, pendant la durée de son passage, l'eau soit portée à la température de l'ébullition et laisse dégager les gaz dissous avant de quitter le récipient. Le gaz ainsi obtenu contient naturellement de l'oxygène que l'on élimine par la méthode ordinaire, en le faisant passer sur du cuivre chauffé au rouge. La densité du gaz résiduel fut déterminée

et trouvée aussi grande par rapport à celle de l'azote atmosphérique que la densité de l'azote atmosphérique par rapport à celle de l'azote préparé chimiquement. On conclut donc de là que le nouveau constituant de l'air, l'argon, pouvait être concentré en dissolvant l'air dans l'eau et en extrayant ensuite les gaz dissous. On donnera plus loin une troisième preuve de l'existence de l'argon dans l'air.

Pour déterminer soigneusement les propriétés du gaz nouvellement découvert, il était nécessaire de le préparer en plus grande quantité qu'on ne l'avait fait jusqu'alors ; on essaya dans ce but les deux procédés qui ont été indiqués plus haut pour éliminer l'oxygène et l'azote. Si l'on admet que le nouveau gaz a une densité de 20, celle de l'oxygène étant de 16, on voit, en comparant la densité du mélange d'azote et d'argon retirés de l'atmosphère à celle de l'azote pur, que l'air contient moins d'un centième d'argon. Par suite, pour obtenir un litre d'argon, il est nécessaire d'opérer sur une grande quantité d'azote atmosphérique.

Il y a, comme on l'a déjà dit, deux façons d'opérer : 1° l'une consiste à produire des étincelles électriques entre deux fortes tiges de platine au milieu de l'air contenu dans un grand ballon de verre d'environ six litres de capacité et en présence d'une solution étendue de soude caustique. Pour cela, il est nécessaire d'avoir un courant alternatif puissant. La méthode la plus récente et probablement la meilleure a été décrite par Lord Rayleigh, dans sa conférence devant l'Institution Royale, en janvier 1896. Le col du ballon est placé

en bas (fig. 3) et fermé par un bouchon qui laisse passer des tubes, dans l'un desquels une roue à ailettes projette la solution étendue de soude caustique ; un autre tube enlève l'excès de soude et le ramène à la roue qui projette de nouveau le liquide dans le ballon. La solution de soude forme ainsi un jet d'eau et ruisselle

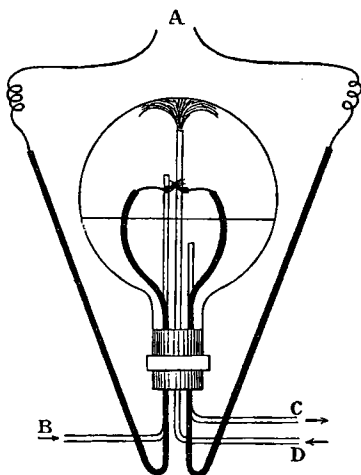


Fig. 3.

A, fils amenant le courant électrique ; B, arrivée des gaz ; C, sortie de la solution de soude ; D, arrivée de la solution de soude.

continuellement sur les parois intérieures du ballon, qu'elle recouvre d'une mince couche de liquide. Le bouchon laisse passer également les deux tubes terminés par des pointes en platine ; enfin un autre tube amène un mélange d'oxygène et d'azote dans des proportions telles que ces deux gaz se combinent complètement sous l'influence de l'étincelle. La solution de soude joue un double rôle : elle empêche l'échauffement du ballon, qu'il faudrait autrement plonger dans l'eau courante ; elle présente une surface considérable

de liqueur sodique, constamment renouvelée, aux vapeurs nitreuses formées par la combinaison de l'oxygène et de l'azote, qui sont ainsi éliminées aussitôt qu'elles se produisent.

Il semble probable que le premier gaz issu de la combinaison est l'oxyde azotique, AzO , qui s'unit ensuite avec l'oxygène pour former du peroxyde d'azote AzO^2 . Ce dernier est absorbé par la soude en formant un mélange d'azotite et d'azotate de sodium, AzO^2Na et AzO^3Na .

En opérant de cette façon, on peut produire 7 à 8 litres de gaz en une heure. Le courant alternatif doit être produit de préférence par un transformateur, et, comme l'effet calorifique est très intense sur les pointes de platine, elles doivent être très fortes.

2° La préparation d'une grande quantité d'argon, en absorbant l'azote atmosphérique par le magnésium, est une opération assez pénible. Il faut d'abord éliminer l'oxygène de l'air au moyen du cuivre chauffé au rouge et recueillir l'azote atmosphérique dans un gazomètre. De longs tubes en verre dur, capables de résister à une forte chaleur sans se déformer, sont remplis de limaille de magnésium et chauffés au rouge sur des grilles à gaz analogues à celles qui servent pour les analyses organiques; on fait passer à travers ces tubes « l'azote atmosphérique » desséché par contact avec de la chaux sodée et de l'anhydride phosphorique. Le magnésium devient incandescent à l'extrémité du tube où arrive le gaz, par suite de sa combinaison avec l'azote, et une zone annulaire chaude se déplace lentement d'un bout à l'autre du tube, indiquant l'endroit

où se produit la combinaison. Le gaz qui sort du tube est recueilli dans un petit gazomètre ; quand un tube à magnésium est épuisé, on en substitue un autre. Chaque tube peut absorber environ 7 litres d'azote, de sorte que pour préparer 1 litre d'argon il faut employer à peu près 100 litres d'azote atmosphérique et 14 tubes à magnésium.

M. Maquenne, qui a préparé les azotures de plusieurs métaux, a établi qu'un mélange de chaux et de magnésium, donnant du calcium métallique, est plus facile à manipuler que le magnésium pur, et permet l'absorption de l'azote à plus basse température. Le procédé n'a pas été essayé sur une grande échelle, mais, s'il abaisse la température de combinaison de l'azote et du magnésium, il faciliterait grandement l'opération ; il faut en effet prendre bien garde de ne pas surchauffer le tube, qui se ramollit et peut se percer par soufflure. Les tubes de porcelaine sont attaqués par le magnésium et se brisent au refroidissement ; les tubes en fer sont difficiles à nettoyer.

Cette première opération ne fournit pas l'argon pur ; elle ne fait qu'éliminer la majeure partie de l'azote. Pour purifier complètement l'argon, on le fait circuler (au moyen d'une pompe à mercure spéciale, dans laquelle chaque goutte de mercure, en tombant dans un tube étroit, entraîne une bulle de gaz) à travers des tubes contenant du cuivre, de l'oxyde de cuivre, du magnésium chauffés au rouge, de la chaux sodée et de l'anhydride phosphorique. Le cuivre sert à éliminer les traces d'oxygène ; l'oxyde de cuivre oxyde les composés carbonés, poussières et autres, qui peuvent être

présents ; la chaux sodée absorbe l'anhydride carbonique produit par la combustion des composés carbonés, et en même temps dessèche partiellement le gaz ; enfin, l'anhydride phosphorique dessèche complètement le gaz, avant son passage sur le magnésium chauffé qui absorbe de nouveau de l'azote. Il est nécessaire de continuer cette circulation pendant plusieurs jours avant que le litre de gaz soit complètement privé d'azote.

Il est difficile de choisir entre ces deux méthodes ; toutes deux sont délicates et nécessitent un temps considérable ; la seconde sera plus facilement appliquée dans un laboratoire ordinaire que la première, qui nécessite un courant électrique convenable et de la force motrice pour actionner la petite turbine.

Jusqu'à présent, les seules sources d'où l'on ait retiré de l'argon sont l'air atmosphérique, les gaz extraits des eaux et sources minérales, une météorite et quelques rares minéraux. Aucune substance animale ou végétale ne paraît en contenir. MM. George Mac Donald et Alexander Kellas firent, en 1895, des expériences en vue de décider si l'argon est un constituant de la matière vivante. Des pois furent desséchés et réduits en poudre ; en les chauffant au contact de l'oxyde de cuivre, on transforma le carbone et l'hydrogène en anhydride carbonique et en vapeur d'eau et on obtint le dégagement de l'azote à l'état gazeux. Si de l'argon avait été contenu dans le végétal, il aurait accompagné l'azote. L'azote fut absorbé en majeure partie par le magnésium, et le résidu, mélangé à de l'oxygène, fut soumis à l'action des étincelles électriques, pendant plusieurs heures, en présence de soude caustique.

Après avoir absorbé l'excès d'oxygène, on ne trouva *aucun* résidu ; tout le gaz avait disparu. Des expériences analogues, effectuées avec des tissus animaux, conduisirent à la même conclusion. Deux souris furent chloroformées et, après leur mort, desséchées jusqu'à ce que l'humidité de leur corps eût complètement disparu et qu'il fût possible de les pulvériser. Il est intéressant de noter que l'une de ces souris contenait 73 p. 100 d'eau et l'autre 70,5 p. 100. Les animaux desséchés fournirent environ 11 p. 100 de leur poids d'azote. On put combiner cet azote sans aucun résidu. Il semble donc légitime de conclure que ni les tissus animaux ni les tissus végétaux ne contiennent d'argon en quantité appréciable.

Ces expériences fournissent encore un autre résultat. Elles montrent que l'azote, extrait de ses composés et traité comme l'azote de l'atmosphère, ne fournit aucune trace d'argon. On peut donc considérer comme prouvé définitivement que l'argon existe tel quel dans l'atmosphère et qu'il n'est pas produit par les actions auxquelles a été soumis l'azote en vue de l'en séparer.

Ce point étant établi, il fallait déterminer la proportion d'argon contenue dans l'air. Il n'est nullement facile d'absorber quantitativement la totalité de l'azote d'un volume d'air exactement mesuré, car de petites variations de volume peuvent se produire. Il est nécessaire d'empêcher autant que possible le contact de l'eau, car l'argon, étant plus soluble que l'azote, se dissout en plus grande proportion dans l'eau et se trouve ainsi partiellement éliminé. L'air était donc toujours manipulé sur le mercure.

Le procédé employé fut analogue à ceux qui avaient été précédemment suivis : la plus grande partie de l'azote était enlevée par le magnésium et le résidu était débarrassé de l'azote par l'action des étincelles après mélange avec de l'oxygène. Des expériences dirigées de cette façon furent exécutées d'une façon indépendante par M. Kellas, dans le laboratoire du professeur Ramsay, et par M. H. Schlœsing, à Paris ; les résultats furent identiques. L'« azote atmosphérique » est formé d'azote pur mélangé avec 1,186 p. 100 de son volume d'argon.

Il est maintenant possible, connaissant la proportion d'argon dans l'atmosphère et sa densité (19,94), de vérifier l'exactitude des mesures effectuées par Lord Rayleigh sur la densité de l'azote atmosphérique. Le poids d'un litre d'azote pur est 1,2511 gramme, celui d'un litre d'argon, 1,7818 gramme ; par suite, un litre d'un mélange de 98,814 vol. d'azote avec 1,186 vol. d'argon, doit peser 1,2574 gramme. Le nombre trouvé par Lord Rayleigh est 1,2572, qui est presque exactement identique au nombre calculé.

Les eaux minérales, en règle générale, contiennent de petites quantités d'argon mélangé avec de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, et dans quelques cas, de l'hydrogène sulfuré et de l'hélium, gaz dont nous parlerons plus loin. Parmi les eaux actuellement examinées, signalons celles de Bath, qui contiennent beaucoup d'azote, un peu d'argon et des traces d'hélium ; les eaux de Buxton contiennent de l'azote et un peu d'argon ; les eaux de « Allhusen's Well », dans le Middlesborough, dégagent un gaz inflammable formé en majeure partie d'azote, mais contenant aussi du gaz des marais

et 0,4 p. 100 d'argon; l'eau des sources chaudes d'Islande dégage un gaz contenant un peu plus d'argon que l'air atmosphérique, 1,14 p. 100; enfin, l'eau des sources sulfureuses d'Harrogate dégage un gaz formé principalement d'hydrogène sulfuré, d'acide carbonique et d'azote, mais contenant aussi une proportion appréciable d'argon. Ces déterminations montrent que l'argon n'est pas confiné dans l'atmosphère, mais qu'il pénètre dans la terre et se rencontre dans les eaux souterraines. Ces résultats ont été obtenus par Lord Rayleigh, le professeur Ramsay, M. Travers et M. Kellas (1).

Des expériences analogues ont été effectuées par le docteur Bouchard, à Paris, sur les eaux effervescentes de Cauterets, dans les Pyrénées. L'une de ces sources dégage un mélange d'azote avec une petite quantité d'argon et d'hélium, une autre dégage seulement de l'azote et de l'argon, tandis qu'une troisième donne de l'azote et de l'hélium.

Telles sont, jusqu'à présent, les sources d'argon. On a prétendu plusieurs fois que l'élément hélium, qui est si voisin de l'argon par ses propriétés physiques et son inertie chimique, est un constituant normal de notre atmosphère, quoiqu'il y existe en très petite quantité. Cela n'est pas exact; l'argon de l'atmosphère a été examiné très soigneusement, de deux façons différentes, en vue de chercher s'il contenait de l'hélium. En premier lieu, Lord Rayleigh fit dissoudre dans l'eau une grande quantité d'argon, ne laissant qu'une

(1) *Proceed. Roy. Soc.*, vol. LIX, p. 68.

Philosophic. Transac., vol. CLXXXVI, p. 227.

Comptes Rendus Ac. Sc., vol. CXXI, p. 394.

petite bulle comme résidu. Or, quand 1 000 parties d'eau dissolvent 40 parties d'argon, elles ne dissolvent que 7 parties d'hélium ; si l'hélium était présent, on en trouverait donc dans le résidu ; mais un examen spectroscopique minutieux ne put révéler les lignes caractéristiques de l'hélium. D'autre part, le professeur Ramsay et le docteur Collie soumirent l'argon à la diffusion fractionnée ; comme les densités de l'argon et de l'hélium sont très différentes (2 et 20), on devait trouver l'hélium dans les premières portions diffusées ; on ne put en découvrir aucune trace. Cette portion d'argon fut ensuite soumise pendant plusieurs heures à des décharges électriques dans un tube à vide muni d'électrodes en platine. Cette opération a pour effet d'entraîner l'hélium avec le platine qui est projeté sur les parois du tube. L'argon fut ensuite enlevé en faisant le vide à froid. En chauffant ensuite le tube, on ne put observer le spectre de l'hélium. Dans une autre expérience, une très faible trace d'hélium avait été ajoutée à l'argon et il fut facile de reconnaître la présence de ce gaz en chauffant le tube. On peut donc conclure de ces essais que l'hélium n'existe pas dans l'atmosphère.

Une autre raison rendait très improbable la présence de l'hélium. Le docteur Johnstone Stoney a montré que la rapidité du mouvement d'une molécule d'hydrogène est si grande, que, se déplaçant jusqu'aux confins de notre atmosphère, elle s'échapperait et voyagerait à travers l'espace jusqu'à ce qu'elle rencontrât une planète d'une force attractive suffisante pour la fixer. La même chose est vraie pour l'hélium. Si l'hélium existait dans l'atmosphère, il l'abandonnerait pour le soleil ou une

autre planète de plus grande masse que la terre. Cette conception du docteur Stoney s'accorde bien avec ce fait que la lune, planète de petite masse, ne possède pas d'atmosphère, et que le soleil, dont la masse est trois cent mille fois plus grande que celle de la terre, montre dans sa chromosphère, d'une façon très brillante, les spectres de l'hydrogène et de l'hélium. Il y a maintenant intérêt à examiner quelles sont les propriétés de l'argon et comment il se relie aux autres éléments.

CHAPITRE VI

Les propriétés de l'argon.

La densité d'un gaz est une de ses propriétés les plus importantes et les plus caractéristiques. La loi d'Avogadro, d'après laquelle des volumes égaux de différents gaz, à pression et température égales, contiennent le même nombre de molécules, rend possible la comparaison des poids des molécules d'après la détermination des poids relatifs des gaz. Ainsi, comme le rapport des densités de l'azote et de l'oxygène est de 7 à 8, une molécule d'azote, c'est-à-dire la plus petite portion de ce gaz qui puisse exister à l'état libre, non combinée avec d'autres éléments, pèse les $\frac{7}{8}$ du poids d'une molécule d'oxygène. La détermination de la densité de l'argon conduit donc à la connaissance du poids relatif d'une molécule isolée de ce gaz.

Mais avec quoi la densité de l'argon doit-elle être comparée? Quel est le gaz qui doit servir d'étalon de densité? Pour répondre à cette question, il est nécessaire de donner un court aperçu du développement des théories chimiques en ce qui concerne les poids atomiques des éléments et leurs volumes relatifs.

Dalton proposa d'adopter, comme unité de poids atomique, le poids de l'atome le plus léger, c'est-à-dire

celui de l'hydrogène. Considérons l'eau, comme substance contenant de l'hydrogène; sa composition centésimale est :

Hydrogène.	11,11 p. 100
Oxygène.	88,88 —

Si la plus petite partie d'eau susceptible d'exister à l'état libre contient un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène, on voit que le poids de l'atome d'oxygène est huit fois plus grand que celui de l'atome d'hydrogène, pris pour unité. Et, quoique nous n'ayons aucune donnée sur le poids absolu d'un atome isolé, nous sommes conduits à supposer que l'atome d'oxygène est huit fois plus lourd que l'atome d'hydrogène. Mais, avons-nous le droit d'admettre qu'une molécule d'eau contient un atome de chacun de ses éléments? Dalton considérait cette supposition comme plausible; cependant elle donne prise à de graves objections.

Comme nous l'avons déjà vu, Cavendish constata approximativement, et Gay-Lussac et Humboldt vérifièrent avec précision que deux volumes d'hydrogène se combinent avec un volume d'oxygène pour former de l'eau. Il semble peu probable, d'après cela, qu'un volume donné d'hydrogène contienne moitié moins de particules qu'un égal volume d'oxygène; et cela est encore moins probable si l'on tient compte, 1° de la découverte de Boyle d'après laquelle le volume d'un gaz, quel qu'il soit, diminue de la même proportion par augmentation de pression, et, 2° de la découverte de Gay-Lussac et de Dalton d'après laquelle tous les gaz se dilatent également pour une élévation de tempéra-

ture donnée. Il serait très remarquable qu'un gaz contenant exactement deux fois plus de particules sous le même volume qu'un autre, se comportât exactement de la même façon sous l'influence des variations de température et de pression. Il paraît donc naturel d'admettre que l'eau est formée par l'union d'une particule d'oxygène avec deux d'hydrogène. Le mot « particule » est employé ici dans le sens de « petite portion » ; de telles particules peuvent être des molécules ou des atomes.

La vapeur d'eau formée par l'union de l'oxygène et de l'hydrogène, a un volume qui n'est pas égal à la somme des volumes de l'hydrogène et de l'oxygène, mais aux deux tiers de cette somme ; il est égal au volume de l'hydrogène ou au double de celui de l'oxygène. Comme la vapeur, ainsi que l'hydrogène et l'oxygène, suit les lois de Boyle et de Gay-Lussac, on peut supposer que dans cette vapeur il y a autant de particules que dans l'hydrogène qu'elle contient. Mais les particules de vapeur sont forcément plus complexes que celles de l'hydrogène, puisque la vapeur contient en outre de l'oxygène.

Cette difficulté peut cependant être facilement surmontée au moyen de l'hypothèse suivante qui fut formulée pour la première fois par Avogadro, en 1811. Les particules ordinaires d'oxygène ou d'hydrogène sont complexes, chacune d'elles contenant au moins deux atomes, c'est-à-dire des particules plus petites qui sont ordinairement combinées entre elles ou avec des atomes d'autres éléments. Deux volumes d'hydrogène contiennent deux fois autant de particules qu'un volume d'oxy-

gène; ces particules-là sont maintenant appelées « molécules ». Et comme ces molécules sont elles-mêmes formées de deux particules plus petites, appelées actuellement « atomes », il existe dans deux volumes d'hydrogène deux fois plus d'atomes que dans un volume d'oxygène. Pendant la combinaison, les atomes d'oxygène et d'hydrogène se groupent ensemble de telle façon que deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène s'unissent pour former une molécule d'eau, contenant ainsi trois atomes. La vapeur contient alors autant de molécules que l'hydrogène avant la combinaison; mais, tandis que les molécules d'hydrogène étaient formées de deux atomes, celles de la vapeur contiennent trois atomes. Telle est la cause de la contraction de trois volumes en deux, qui se produit quand les molécules d'oxygène et d'hydrogène s'unissent pour former des molécules d'eau.

En réalité, la difficulté serait également bien levée si l'on admettait que les molécules d'oxygène et d'hydrogène sont formées chacune de quatre ou de huit atomes; mais il n'y a pas besoin d'augmenter la complexité de la molécule, et l'hypothèse que ces molécules sont « diatomiques » suffit pour le but que l'on se propose. La composition de l'eau est donc regardée comme déterminée par la combinaison d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène; et, quand l'hydrogène et l'oxygène se combinent on admet qu'il se produit quelque chose comme un échange de « partenaires »; on imagine que les atomes d'hydrogène et d'oxygène quittent leurs « partenaires » de chaque espèce et se réunissent de nouveau en groupes d'atomes

ou molécules contenant chacune deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène. Cet arrangement est représenté par la formule H^2O , tandis que les molécules ordinaires d'hydrogène sont représentées par le symbole H^2 et celles d'oxygène par O^2 .

On a déjà vu plus haut (page 123) que Lord Rayleigh trouva, pour la densité de l'oxygène par rapport à celle de l'hydrogène, le nombre 15,882. Pour déterminer les poids atomiques des éléments, le procédé le plus général consiste à analyser leurs oxydes, car il n'y a qu'un petit nombre d'éléments qui forment des composés avec l'hydrogène.

Par exemple, l'analyse de l'oxyde de cuivre donne les nombres suivants :

Cuivre	79,96 p. 100
Oxygène	20,04 —

et comme on ne connaît aucun composé de cuivre et d'hydrogène qui se prête à l'analyse, le poids atomique du cuivre est nécessairement rapporté à celui de l'oxygène. Si l'on prend comme unité le poids atomique de l'hydrogène, celui de l'oxygène doit être 15,882, car, en comparant les poids de volumes égaux de différents gaz, on compare le poids d'un même nombre de molécules; et, comme il est raisonnable de supposer que chaque molécule d'hydrogène et d'oxygène contient deux atomes, le nombre 15,882 représente le poids d'un atome d'oxygène par rapport au poids d'un atome d'hydrogène pris pour unité. Mais ce nombre n'a pas été regardé comme déterminé d'une façon suffisamment précise par l'expérience. Plusieurs expérimentateurs

(car l'importance de la détermination de ce rapport a été reconnue dès le commencement du siècle) ont obtenu des résultats qui diffèrent de celui qui a été donné plus haut, quoique de quantités très petites. Comme il est indifférent de prendre une base ou une autre pour les poids atomiques qui ne représentent que des nombres relatifs, on a généralement convenu de prendre comme base le poids atomique de l'oxygène, auquel on attribue la valeur 16; dans ce cas, le poids atomique de l'hydrogène, d'après la détermination de Lord Rayleigh, est 1,0074.

Si nous prenons le poids atomique de l'oxygène égal à 16, celui du cuivre sera 63,34; et pour les autres éléments, on opérera comme pour le cuivre

Il est très rare que le poids atomique d'un élément ait été comparé à celui de l'hydrogène; on l'obtient presque toujours par l'analyse d'un chlorure, d'un bromure ou d'un oxyde; et les poids atomiques du chlore et du brome ont été soigneusement comparés à celui de l'oxygène. Il y a en outre un autre avantage à l'adoption du nombre 16 pour le poids atomique de l'oxygène; c'est que beaucoup de poids atomiques sont alors représentés par des nombres entiers au lieu d'être des nombres fractionnaires; ainsi, le poids atomique du soufre est 32 si celui de l'oxygène est 16; si, pour ce dernier nombre, on prenait la valeur 15,882, le poids atomique du soufre serait 31,764, nombre très difficile à retenir.

Nous voyons donc qu'il convient de rapporter la densité de l'argon à celle de l'oxygène prise égale à 16. La densité obtenue par le professeur Ramsay, en février

1895, en employant un ballon de faible capacité (160 centimètres cubes seulement), était de 19,94; Lord Rayleigh donna exactement le même nombre, d'après des expériences effectuées en juin 1895, sur de l'argon préparé au moyen de la décharge électrique, et en employant un ballon de plus grande capacité, qui contenait environ deux litres de gaz.

Comme une molécule d'oxygène est formée de deux atomes, le poids d'une molécule est égal à deux fois le poids atomique, soit 32; et, un volume donné d'argon contenant le même nombre de molécules que le même volume d'oxygène, le poids d'une molécule d'argon est égal à deux fois 19,94, soit 39,88.

Ceci ne nous donne pas d'indication en ce qui concerne le poids relatif de l'atome d'argon. Pour déterminer cette grandeur, on peut choisir deux méthodes. L'une consiste à former des composés de cet élément, et c'est celle que nous considérerons d'abord. Puisqu'on définit l'atome d'un élément comme la plus petite quantité de ce corps qui puisse exister en combinaison, on pourra, après examen de nombreux composés d'un élément, admettre que celui de ces composés qui en renferme le moins contient un seul atome, à moins qu'il n'y ait des raisons contraires. Par exemple, pour revenir à un cas déjà examiné, les proportions d'oxygène et d'hydrogène qui forment l'eau sont, en nombres ronds, 16 et 2. On a déjà indiqué des raisons pour lesquelles la formule de l'eau doit être H^2O et non HO , la molécule contenant deux atomes d'hydrogène. Mais on connaît un autre composé d'oxygène et d'hydrogène dans lequel les proportions sont de 16 parties en poids d'oxy-

gène pour une partie en poids d'hydrogène. Ici encore il y a des raisons de croire que ce composé, le peroxyde d'hydrogène, contient deux atomes d'hydrogène; il en résulte qu'il doit contenir deux atomes d'oxygène; il est donc formé de 32 parties d'oxygène pour 2 d'hydrogène et sa formule est H^2O^2 . On ne connaît pas d'autre composé d'hydrogène et d'oxygène, et nous nous contenterons d'indiquer brièvement qu'on ne connaît aucun composé d'oxygène avec un autre élément qui contienne moins de 16 d'oxygène, le poids de ce gaz étant naturellement comparé avec le poids atomique du ou des autres éléments qui forment le composé. En partant de là, on admet le nombre 16 pour représenter le poids atomique de l'oxygène.

S'il était possible de préparer des composés de l'argon, on pourrait leur appliquer le même raisonnement et regarder le composé le moins riche en argon comme indiquant le poids atomique de cet élément. Bien des tentatives furent faites pour faire entrer l'argon en combinaison. Et les continuels succès de ces tentatives conduisirent à donner au nouvel élément le nom d'« argon », c'est-à-dire « inactif ».

Les méthodes employées pour préparer l'argon privé d'azote, c'est-à-dire l'action des décharges électriques sur un mélange de ces gaz avec l'oxygène, ou l'action du magnésium chauffé au rouge, montrent que ce gaz est incapable de se combiner avec l'un des éléments les plus électro-négatifs, l'oxygène, aussi bien qu'avec l'un des plus électro-positifs, le magnésium. Il ne manifeste aucune affinité pour l'hydrogène ni pour le chlore quand on le fait traverser par des étincelles en pré-

sence de ces gaz ; quand on le fait passer dans un tube chauffé au rouge avec des vapeurs de phosphore, de soufre, de tellure ou de sodium, il n'est pas absorbé et son volume ne change pas. La soude caustique, ou un mélange de chaux et de soude chauffé au rouge, mélange qui attaque le platine, le plus réfractaire des métaux, est sans action sur l'argon. L'influence combinée de l'oxygène et d'un alcali, sous forme de nitrate de potassium ou de peroxyde de sodium chauffé au rouge, ne produit aucun effet. L'or, il est vrai, résiste à ces mêmes actions, mais il est attaqué par un autre réactif, le persulfure de sodium ou de calcium ; ce corps fut exposé à l'action d'un courant d'argon, au rouge, sans aucun résultat. Le chlore naissant, c'est-à-dire le chlore au moment même où il est formé, au moyen d'un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique, ou d'acide chlorhydrique et de permanganate de potassium, est sans action. M. Moissan, le savant chimiste qui parvint le premier à préparer le fluor à l'état de pureté, soumit à l'action des effluves électriques un mélange d'argon et de fluor, le plus actif de tous les éléments, sans observer aucune apparence de combinaison chimique.

On essaya aussi de combiner l'argon avec le carbone en produisant un arc électrique, entre deux tiges de charbon, dans une atmosphère d'argon. On crut d'abord à une combinaison, car il y avait dilatation, le volume du gaz étant plus grand à la fin que le volume primitif ; mais de nouvelles expériences montrèrent que cette augmentation était due à la formation d'un peu d'oxyde de carbone, provenant de l'oxygène adhérent aux tiges

de charbon. En absorbant cet oxyde par son réactif ordinaire, le chlorure de cuivre ammoniacal, on retrouvait l'argon non modifié.

M. Berthelot, le célèbre chimiste français, a indiqué qu'il avait réussi à produire une combinaison de l'argon en soumettant à l'effluve électrique un mélange de ce gaz avec des vapeurs de benzine. Il est certain que cette opération produit une diminution de volume, mais il est douteux que cette diminution soit due à une véritable combinaison. La benzine est changée en une masse résineuse qui recouvre les parois du tube; et il n'est pas improbable que l'argon puisse être dissous, ou retenu mécaniquement par cette espèce de vernis. L'hélium, gaz qui ressemble beaucoup à l'argon par ses propriétés, peut former avec le platine métallique une combinaison analogue, si cela peut s'appeler une combinaison; mais la quantité absorbée dans les deux cas est extrêmement petite, et le gaz se dégage sans modification quand on chauffe la résine ou le métal.

Le professeur Ramsay a fait aussi des essais relatifs à l'action de l'effluve électrique sur un mélange d'argon et de tétrachlorure de carbone; ce dernier corps se décompose, donnant, non pas une résine, mais du chlore libre et des cristaux de benzine hexachlorée; mais le volume de l'argon n'est pas modifié, on retrouve ce gaz sans aucune perte.

Enfin, les éléments rares, titane et uranium, ont été chauffés au rouge dans un courant d'argon sans qu'il y ait eu absorption ni altération du gaz.

Bref, tous les réactifs analogues ont été essayés

comme absorbants de l'argon ; dans aucun cas, il n'a été obtenu de véritable combinaison chimique.

Cette incapacité de former des combinaisons empêche qu'on puisse déduire la moindre indication sur le poids atomique de l'argon de l'étude de ses composés, puisqu'il n'en forme pas. Il est, en fait, tout à fait improbable que, si de tels composés existent, on n'en ait pas trouvé dans la nature. Il existe, à la vérité, un petit nombre d'éléments, tels que le platine et les métaux de la même famille, qui se présentent toujours à l'état natif, c'est-à-dire non combinés ; mais ceux-là même sont attaqués par les réactifs dont on a essayé l'action sur l'argon. On ne peut donc pas affirmer, d'une façon absolue, qu'aucun élément ne se combine avec l'argon ; mais il semble très peu probable que des composés de ce corps puissent se former.

Il était par suite nécessaire de chercher, pour déterminer le poids atomique de l'argon, des méthodes différentes, se rapportant aux propriétés physiques plutôt qu'aux propriétés chimiques, puisque, seul parmi tous les éléments, l'argon paraît dénué de propriétés chimiques.

Pour mieux faire comprendre le raisonnement qui a été suivi, il sera utile de rappeler d'abord à la suite de quelles considérations on a adopté pour le poids atomique du mercure le chiffre 200. On détermine aisément la proportion de mercure qui se combine avec seize parties d'oxygène, en chauffant une quantité connue d'oxyde de mercure, comme le firent Scheele et Priestley, et en pesant le résidu métallique. Les expériences les plus précises indiquent que 200,36 grammes de mercure se

combinent avec 16 grammes d'oxygène ; si le composé était formé d'un atome de chaque élément, le poids atomique du mercure serait 200,36. La première idée qui se présente naturellement est de chercher le poids relatif de la vapeur de mercure ; cette mesure a été faite, et a montré que le poids de la vapeur de mercure est avec celui de l'oxygène dans le rapport 100 à 16. En doublant ces nombres, nous aurons les poids moléculaires, puisqu'une molécule d'oxygène contient deux atomes et doit posséder par suite un poids double. Nous obtenons ainsi les nombres 200 et 32 pour représenter respectivement les poids des molécules de mercure et d'oxygène. On pourrait conclure de là que le poids atomique du mercure n'est pas 200, mais 100, et que le composé du mercure avec l'oxygène contient deux atomes de mercure et se trouve représenté par la formule Hg_2O et non HgO . Mais en étudiant tous les composés connus du mercure, on voit qu'il n'y en a aucun dans la molécule duquel il entre moins de 200 parties de mercure, ou dans lequel on ne puisse concevoir que le mercure soit remplaçable par 2 parties en poids d'hydrogène. Et, quand on pèse à l'état gazeux les composés du mercure qui ne se décomposent pas par la chaleur, comme l'oxyde, on trouve que pour atteindre le poids moléculaire trouvé il faut toujours prendre une quantité de mercure égale à 200. Par exemple, un composé du mercure avec l'hydrogène et le carbone, appelé le mercure-méthyle, a pour densité 120 par rapport à celle de l'oxygène prise égale à 16 ; son poids moléculaire est donc 240. Or, on sait qu'il contient deux atomes de carbone et six atomes d'hydrogène, dont les poids ato-

miques sont $24 + 6 = 30$. En retranchant 30 de 240, il reste 210 comme valeur approximative du poids atomique du mercure. Cela peut, il est vrai, représenter le poids de deux atomes de mercure ; mais il serait très singulier qu'aucun composé du mercure n'en contint une plus faible proportion ; de plus, une autre raison, que nous allons examiner, conduit également à admettre le nombre 200 pour la valeur exacte du poids d'un atome.

Dulong et Petit découvrirent au commencement du siècle que, plus le poids atomique d'un élément est élevé, moins il faut de chaleur pour faire varier la température d'un poids donné de cet élément d'un nombre déterminé de degrés. Cette quantité de chaleur peut être mesurée en plongeant dans un poids connu d'eau froide un fragment de l'élément, soigneusement pesé, et chauffé à une température connue, et en mesurant l'élévation de température que subit l'eau au contact du corps chauffé. Les valeurs relatives de ces quantités de chaleur (l'eau étant prise comme étalon) sont appelées chaleurs spécifiques. L'expérience ayant montré que les chaleurs spécifiques des éléments sont inversement proportionnelles à leurs poids atomiques, le produit de la chaleur spécifique d'un élément par son poids atomique doit donner un nombre constant. Si l'on opère sur un gramme de l'élément, et que la variation de température soit d'un degré, la valeur de ce produit est approximativement 6,4.

La chaleur spécifique du mercure est égale à 0,032 ; c'est-à-dire que pour élever d'un degré la température d'un gramme de mercure, il faut les $\frac{32}{1000}$ de la

quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un gramme d'eau. Ce nombre, multiplié par le poids atomique du mercure, doit donner le produit 6,4; il faut pour cela que le poids atomique soit égal à 200, puisque $200 \times 0,032 = 6,4$. C'est donc là une raison de plus pour admettre que le poids atomique du mercure doit être représenté par le nombre 200.

Nous arrivons maintenant à un argument qui confirme très fortement le choix du nombre 200 pour le poids atomique du mercure; mais avant de l'examiner, voyons d'abord quelles sont les conséquences de l'adoption de ce chiffre. La densité de la vapeur de mercure est 100 et son poids moléculaire est par suite 200; si le poids atomique est aussi égal à 200, il s'ensuit que la molécule et l'atome sont identiques; la molécule de mercure contient donc un seul atome et non deux, comme celles de l'hydrogène et de l'oxygène. Il n'y a rien d'étrange dans cette conclusion; aucune raison évidente ne s'oppose à ce que des atomes isolés puissent se comporter comme des molécules ou particules indépendantes, et exister à l'état libre sans se combiner entre eux ou avec d'autres molécules.

La chaleur spécifique d'un gaz se mesure, en gros, de la même manière que celle d'un solide. On fait passer une quantité connue de gaz à travers un tube en spirale chauffé à une température connue; le gaz entre ensuite dans un récipient contenant un poids connu d'eau, traverse un tube en spirale immergé dans cette eau et abandonne ainsi sa chaleur. Connaissant le poids du gaz et sa température initiale, ainsi que

l'élévation de température de l'eau, on peut comparer la chaleur spécifique du gaz à la chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un poids égal d'eau. Mais on a trouvé que les gaz possédaient deux chaleurs spécifiques. Si le volume est maintenu constant, le gaz ne se contractant pas à mesure qu'il se refroidit, on obtient, pour la chaleur spécifique, une certaine valeur ; et l'on obtient une autre valeur, supérieure à la première, pour représenter la chaleur spécifique si l'on laisse le gaz varier de volume. Il est nécessaire de considérer la cause de cette différence, pour bien comprendre quelles sont les conclusions que l'on peut déduire, relativement à la constitution moléculaire de l'argon, de la détermination du rapport qui existe entre ses deux chaleurs spécifiques, la chaleur spécifique à pression constante et la chaleur spécifique à volume constant.

Si un gaz se détend dans un cylindre vertical en poussant un piston surmonté d'un poids, on dit qu'il « effectue un travail ». Le travail est mesuré par le poids placé sur le piston et la hauteur à laquelle il est élevé. Ainsi, si le poids est égal à un kilogramme, et la hauteur à un mètre, le travail effectué est égal à un « kilogrammètre » ; si le poids est égal à un gramme et la hauteur à un centimètre, le travail est égal à un gramme-centimètre. Pendant cette opération, le gaz se dilate ; s'il est enfermé dans un récipient à travers lequel la chaleur ne puisse passer (nous n'en possédons pas, mais nous pouvons avoir des récipients qui laissent passer la chaleur très lentement), la température du gaz s'abaisse à mesure qu'il se dilate ; il perd de la

chaleur. Pour chaque unité de chaleur ou calorie perdue (la calorie étant la quantité de chaleur qui élève d'un degré la température d'un gramme d'eau), le gaz effectue un travail de 42,380 grammes-centimètres; il pourrait élever à un centimètre de hauteur un poids d'environ $4 \frac{1}{4}$ kilogrammes.

Quand un gaz se détend dans l'atmosphère, on peut admettre qu'il « repousse » jusqu'à une certaine hauteur le poids de l'atmosphère, qui est, en moyenne, de 1033 grammes par centimètre carré. Imaginons qu'une quantité d'air, pesant un gramme, soit enfermée dans un long tube cylindrique, d'un centimètre carré de section. A la pression ordinaire à la surface de la terre et à la température de 0° , le volume de l'air serait de 773,3 centimètres cubes; et, comme la section du tube est d'un centimètre carré, l'air occuperait dans ce tube une longueur de 773,3 centimètres. Si l'on chauffe cet air de 0° à 1° , il se dilate, comme l'a montré Gay-Lussac, de $\frac{1}{273}$ de son volume.

Le produit de 773,3 par $\frac{1}{273}$ est de 2,83; le niveau de la surface de l'air dans le tube s'élèvera de 2,83 centimètres. En se dilatant ainsi, l'air soulèvera de 2,83 centimètres le poids de 1033 grammes; il effectuera donc un travail de 2927 grammes-centimètres. Des mesures précises ont montré que, pour effectuer ce travail, il fallait fournir au gaz une quantité de chaleur égale à 0,0692 calorie. Mais, d'autre part, on a trouvé que pour chauffer un gramme d'air d'un degré, sans qu'il se dilatât, il fallait 0,1683 calorie; c'est-à-dire que la quantité de chaleur qui chaufferait un gramme d'air d'un degré, sous volume constant, élèverait de 0° ,1683

la température d'un gramme d'eau ; en d'autres termes, la chaleur spécifique de l'air, sous volume constant, est, 0,1683. Mais si on permet au gaz de se dilater, il faut lui fournir en outre 0,0692 calorie ; la chaleur spécifique à pression constante est donc plus grande ; elle est égale à la somme de ces deux nombres $0,1683 + 0,0692 = 0,2375$.

Nous avons ainsi :

$$\begin{array}{r} \text{Chaleur spécifique à pression constante} \dots 0,2375 \\ \text{— — — à volume constant} \dots 0,1683 \\ \text{Rapport de ces deux nombres : } \frac{0,2375}{0,1683} = 1,41. \end{array}$$

Ce rapport entre ces deux chaleurs spécifiques de l'air est ordinairement représenté par la lettre γ .

Il n'est pas nécessaire de déterminer les deux chaleurs spécifiques pour arriver à connaître la valeur de leur rapport. Il suffit, comme le firent Clément et Desormes, sur le conseil de Laplace, de mesurer la chute de température qui se produit quand une masse de gaz, de volume et par conséquent de poids connus, se détend à partir d'une pression supérieure à celle de l'atmosphère, jusqu'à la pression atmosphérique. Il est vrai que la chaleur se perd rapidement à travers les parois du récipient ; mais si l'on choisit un récipient de grandes dimensions, et qu'on l'entoure de substances mauvaises conductrices, les échanges de chaleur peuvent être rendus assez lents pour devenir négligeables dans la pratique. La valeur du rapport ainsi trouvé pour l'air par Gay-Lussac et Welter est 1,376 ; mais des expériences ultérieures plus exactes ont

donné le nombre 1,405, qui est presque identique avec celui qu'on a calculé plus haut.

Cette méthode ne peut être employée que lorsqu'il s'agit d'un gaz qu'on possède en quantité illimitée, car elle comporte l'emploi de très grands récipients, et le gaz comprimé se perd en se répandant dans l'atmosphère. Il existe heureusement une autre méthode, qui conduit aux mêmes résultats et qui permet d'opérer sur une petite quantité de gaz.

Sir Isaac Newton démontra que la vitesse du son dans un gaz dépend de sa pression et de sa densité d'après la formule :

$$c = \sqrt{\frac{p}{d}}$$

dans laquelle c représente la vitesse, p la pression, et d la densité. Quand les ondes sonores se transmettent à travers l'air, certaines parties du gaz se trouvent comprimées et d'autres dilatées et la compression succédant très rapidement à la dilatation, la partie qui se trouve comprimée à un instant est dilatée à l'instant suivant, comprimée de nouveau dans un troisième intervalle de temps, dilatée dans un quatrième et ainsi de suite. Laplace fut le premier à remarquer que pendant ces rapides changements de pression produits par la transmission du son, la pression ne varie pas proportionnellement à la densité, comme cela arriverait si la loi de Boyle était rigoureusement exacte; car pendant une compression brusque la température du gaz comprimé s'élève, et pendant la décompression brusque qui suit le passage de l'onde, la température s'abaisse. Laplace montra que, dans ces circonstances, les pressions, au

lieu d'être inversement proportionnelles aux volumes, conformément à la loi de Boyle et à la formule

$$\frac{P}{P_1} = \frac{v_1}{v}$$

étaient inversement proportionnelles à des puissances des volumes dont l'exposant était le nombre γ , rapport des deux chaleurs spécifiques :

$$\frac{P}{P_1} = \left(\frac{v_1}{v} \right)^\gamma$$

or, comme

$$\frac{v_1}{v} = \frac{d}{d_1}$$

on aura :

$$c = \sqrt{\gamma \frac{P}{d}}$$

et

$$\gamma = \frac{c^2 d}{P}$$

Le rapport des deux chaleurs spécifiques d'un gaz peut donc se déterminer en mesurant la vitesse du son dans ce gaz, et notant en même temps sa densité et sa pression.

Pour déterminer la vitesse du son dans un gaz, il n'est pas nécessaire de suivre le procédé qui a été employé pour l'air, c'est-à-dire de produire brusquement un son en un endroit déterminé et de mesurer l'intervalle de temps au bout duquel ce son parvient en un autre endroit distant du premier de plusieurs kilomètres. Il y a une méthode plus simple, basée sur ce fait que les longueurs des ondes de compression et de dilatation sont proportionnelles à la vitesse du son.

De sorte que, connaissant la vitesse du son dans l'air, la vitesse dans un autre gaz sera connue si l'on détermine les longueurs relatives des ondes sonores dans l'air et dans ce gaz.

L'appareil très simple avec lequel on fait ces déterminations est dû au physicien Kundt. Il consiste en un tube de verre, à travers une extrémité duquel passe une tige de verre, de façon qu'une moitié de cette tige soit à l'intérieur du tube et l'autre moitié à l'extérieur. Dans les expériences effectuées sur l'argon, la tige était soudée au tube ; dans d'autres cas, il est préférable de la fixer avec du caoutchouc, ou de la faire passer à travers un bouchon. L'extrémité ouverte du tube communique avec un réservoir de gaz qui permet de laisser rentrer du gaz pur et sec, après que le tube a été vidé d'air (fig. 4).

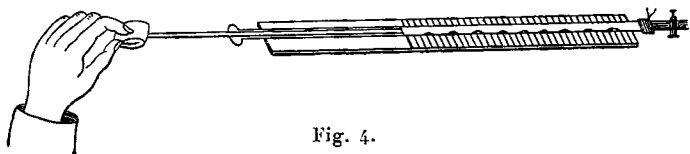


Fig. 4.

Dans le tube, on introduit une poudre légère (celle qui convient le mieux est la poudre de lycopode, formée par les spores d'une espèce de champignon) et on la distribue uniformément de telle façon que, le tube étant placé horizontalement, une bande de poudre va d'une extrémité à l'autre. On frotte alors la portion extrême de la tige de verre avec un chiffon imprégné d'alcool, de façon à lui faire rendre un son aigu, produit par les vibrations longitudinales ; la hauteur de ce son dépend naturellement de la longueur de la tige,

une tige plus longue donnant un son plus grave. Les vibrations de la tige mettent en mouvement le gaz contenu dans le tube, et les ondes sonores se propagent d'une extrémité à l'autre, à travers les gaz. Comme le tube est fermé à l'extrémité qui a servi à introduire le gaz, les ondes s'y réfléchissent ; il faut prendre grand soin que cet écho renforce les ondes, de façon que les compressions produites par les ondes réfléchies coïncident avec les compressions produites par les ondes provenant directement de la tige. Le gaz présente alors des parties comprimées et des parties dilatées, distribuées régulièrement le long du tube. Dans les endroits où il est comprimé, le gaz accumule la poudre de lycopode sous forme de petit tas, chaque tas correspondant à un nœud de compression. En comparant ensuite les distances qui séparent les nœuds de compression pour un gaz déterminé et pour l'air, on trouve les longueurs d'onde relatives dans les deux gaz ; et, comme la vitesse du son dans l'air a été mesurée très exactement, on détermine ainsi la vitesse du son dans les gaz soumis à l'expérience.

Des expériences de ce genre furent effectuées sur la vapeur de mercure par Kundt et son collaborateur Warburg ; ils en déduisirent pour le nombre γ la valeur 1,67 ; ainsi dans la formule

$$\gamma = \frac{c^2 d}{p}$$

il faut donner à γ la valeur 1,67 pour le rendre égal au produit du carré de la vitesse par la densité, divisé par la pression.

Les mêmes expériences effectuées sur l'argon conduisirent au résultat déjà trouvé par Kundt et Warburg, pour la vapeur de mercure ; mais le calcul devient bien plus simple si l'on admet que l'élasticité, c'est-à-dire la variation de pression correspondant à une variation de volume donnée, est la même pour l'argon et l'air.

Les équations sont alors :

$$n\lambda_{\text{air}} = c_{\text{air}} \sqrt{\gamma \frac{p}{d} (1 + \alpha t)_{\text{air}}}$$

et

$$n\lambda_{\text{argon}} = c_{\text{argon}} \sqrt{\gamma \frac{p}{d} (1 + \alpha t)_{\text{argon}}}$$

dans lesquelles n est le nombre de vibrations par seconde, λ la longueur d'onde du son et α le coefficient de dilatation des gaz pour une variation de température de 1° , soit 0,00367. Si donc le produit $p (1 + \alpha t)$ peut être considéré comme identique pour l'argon et pour l'air, la valeur de γ pour l'argon se calcule au moyen de la proportion suivante :

$$\frac{\lambda^2 d_{\text{air}}}{\lambda^2 d_{\text{argon}}} = \frac{1,408}{\gamma_{\text{argon}}}$$

Ceci suppose qu'on a mesuré pour l'argon la valeur de l'augmentation de pression, p , produite par une élévation de température de 1° ; ou, en d'autres termes, ceci suppose qu'on a vérifié pour l'argon les lois de Boyle et de Gay-Lussac ; cette recherche a été effectuée avec succès par le docteur Randall, de l'Université Johns Hopkins de Baltimore, et par le docteur Kuenen, de

Leyde, dans le laboratoire du professeur Ramsay. Ces savants employèrent un thermomètre à volume constant, et mesurèrent l'augmentation de pression produite par une élévation de température donnée, en opérant successivement avec les gaz argon et hélium et avec l'air. Les valeurs trouvées, entre 0° et 100° , sont les suivantes :

Un volume de gaz, chauffé de 0° à 100° , augmente de pression dans le rapport de 1 à :

- 1,3669 pour l'air ;
- 1,3668 pour l'argon ;
- 1,3695 pour l'hélium.

On peut donc considérer comme certain que, dans les limites des erreurs d'expériences, le produit $p(1 + \alpha t)$ est identique pour les trois gaz.

Nous voyons donc que, pour l'argon comme pour la vapeur de mercure, le rapport entre les deux chaleurs spécifiques, à pression et à volume constants, est égal à 1,66, tandis que pour l'air, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, l'oxyde azotique, il est égal à 1,4. Voyons maintenant quelles conclusions on peut tirer de cette différence.

Dans la théorie généralement adoptée pour la constitution de la matière, on regarde les atomes comme étant des sphères, dures, élastiques, et pratiquement incompressibles. En réalité, nous ne savons à peu près rien sur les propriétés de telles particules, si particules il y a ; mais, si on les considère, il est nécessaire de faire sur leur nature certaines hypothèses et de voir comment les faits peuvent être interprétés par notre esprit pour être mis d'accord avec ces postulats. Si, de

ce qu'on a observé sur des masses importantes on peut tirer des conclusions relatives aux petites masses, et si ces conclusions sont d'accord sur ce que nous savons des propriétés d'un ensemble de petites masses agissant simultanément, l'exactitude de notre hypothèse sera non pas démontrée, mais au moins défendable comme moyen d'interpréter les phénomènes naturels.

Les molécules, dans cette hypothèse, peuvent être considérées comme formées d'un seul atome, ou bien de deux atomes réunis à peu près comme les boules d'un haltère ; enfin, elles peuvent être formées d'un plus grand nombre d'atomes, arrangés de différentes manières, l'arrangement dépendant de leurs dimensions relatives et de l'attraction qu'ils ont l'un pour l'autre. Il est facile de comprendre que de telles images ne peuvent être regardées comme représentant la véritable nature de la matière ; ce ne sont que de simples figures par lesquelles nous cherchons à nous représenter les molécules, d'après ce que nous savons sur les propriétés de masses plus considérables.

On imagine que les molécules des gaz sont dans un continuel état de mouvement, de haut en bas, d'avant en arrière, d'un côté à l'autre. Il est vrai qu'elles peuvent aussi se mouvoir dans des directions qui ne peuvent être indiquées par les expressions précédentes, mais toute direction peut être considérée comme participant plus ou moins de celles qui ont été indiquées, c'est-à-dire comme pouvant se décomposer suivant ces trois directions. Ces mouvements sont désignés par le terme « degrés de liberté » ; ceux qu'on

vient d'envisager, dans lesquels la molécule se transporte d'un point de l'espace à un autre, forment trois des six degrés de liberté qu'une molécule peut posséder; en vertu de ces mouvements, les molécules possèdent une certaine « énergie de translation ». Les trois autres degrés de liberté consistent en rotations dans trois plans rectangulaires.

Or, on peut montrer que le produit de la pression d'un gaz par son volume, $p\nu$, est égal aux $\frac{2}{3}$ de l'énergie de translation de toutes les molécules du gaz ;

$$p\nu = \frac{2}{3} NR.$$

N étant le nombre de molécules contenu dans l'unité de volume, et R leur énergie de translation ; on conçoit qu'une pression produisant une diminution de volume correspond à un travail, à de l'énergie. Pour un gramme d'air à 0° et à la pression de 76 centimètres de mercure, la pression p mesurée en grammes par centimètre carré est 1033, et le volume ν est de 773,3 centimètre cubes ; une élévation de température de 1°, comme on l'a vu plus haut, correspond à un travail de 2 927 grammes-centimètres.

De plus, puisque le produit de la pression par le volume est égal aux deux tiers de l'énergie due au mouvement, on a l'énergie de translation du gaz.

$$NR = \frac{3}{2} p\nu = \frac{3}{2} \times 2\,927 = 4\,391 \text{ grammes-centimètres.}$$

Si l'on divise ce nombre par 42,380, l'équivalent mécanique de la chaleur, c'est-à-dire le nombre de grammes-centimètres correspondant à une calorie, le quotient est 0,1040 calorie. Si l'énergie de l'air était due au

mouvement de translation de ses molécules, nous devrions trouver la valeur 0,1040 pour la chaleur spécifique de ce gaz à volume constant ; mais, comme on l'a déjà vu, la valeur trouvée pour cette chaleur spécifique est 0,1683.

Nous avons vu que pour obtenir la chaleur spécifique à pression constante il faut ajouter 0,0692 à la chaleur spécifique à volume constant. Pour un gaz idéal, la chaleur spécifique à pression constante serait donc 0,1732 ; et le rapport entre les chaleurs spécifiques à pression et à volume constants serait de 0,1040 à 0,1732, ou de 1 à 1 2/3. On doit conclure de là que l'air, pour lequel ce rapport est de 1 à 1,41, n'est pas un gaz idéal ; quand on lui communique de la chaleur, une partie de cette chaleur est employée à produire un effet autre que l'élévation de température. Nous examinerons plus loin quelle peut être la nature de ce travail.

Les expériences de Kundt et de Warburg leur ont donné pour le rapport des chaleurs spécifiques de la vapeur de mercure la valeur idéale de 1 à 1 2/3 ; et le professeur Ramsay obtint pour l'argon ce même rapport, ou du moins une valeur très rapprochée (de 1 à 1,659). Il trouva ensuite cette valeur pour l'hélium (1 à 1,652), et dut par suite conclure que de tels gaz possèdent seulement trois degrés de liberté ; en d'autres termes, leurs molécules, quand on les chauffe, emploient toute l'énergie qu'on leur fournit à des déplacements de translation à travers l'espace.

Telle est la conséquence que nous tirons de l'hypothèse que les molécules sont des sphères dures, lisses et élastiques. Si ces molécules étaient composées de

deux atomes, nous nous les représenterions comme étant en forme d'haltères ; alors se présente une conception théorique due au professeur Boltzmann, mais qui n'a pas été acceptée par tous les physiciens.

Boltzmann imagine que, aux trois « degrés de liberté » d'une molécule monoatomique peuvent être ajoutés, quand la molécule comprend deux atomes, deux autres degrés de liberté, savoir, liberté de tourner dans deux plans rectangulaires. Les boules de chaque haltère imaginaire tournent autour du point central de la tige qui

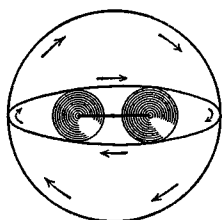


Fig. 5.

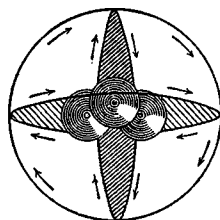


Fig. 6.

les joint et il est clair qu'elles peuvent tourner ainsi soit dans un plan horizontal, soit dans un plan vertical, comme le montre la figure 5. Ces molécules diatomiques possèdent donc « cinq degrés de liberté ». On admet qu'elles ne tournent pas autour de la droite qui joint les centres des sphères, parce que, comme on l'a déjà dit, ces atomes sont regardés comme parfaitement lisses. Mais si les molécules sont triatomiques, comme celles d'acide carbonique ou d'oxyde azoteux, elles ont six degrés de liberté, car l'addition d'un atome comporte l'existence d'un nouveau plan de rotation (fig. 6). Boltzmann a essayé de montrer que le rapport des chaleurs spécifiques des molécules diatomiques était

de 1 à 1,4. En fait, il approche de ce nombre ; pour les gaz usuels on a trouvé les chiffres suivants :

Oygène	1,402
Azote	1,411
Hydrogène.	1,412
Oxyde de carbone.	1,418

Tous ces nombres sont trop grands, et cela constitue une sérieuse objection, parce que toute tendance à la rotation autour de la ligne des centres conduirait à des valeurs inférieures à 1,4. Pour les molécules triatomiques, la valeur calculée pour le rapport γ est de $1 \frac{1}{3}$, mais toutes les valeurs trouvées jusqu'ici pour H^2O , CO^2 , Az^2O , etc., sont plus faibles que $1 \frac{1}{3}$.

Ces spéculations reposent sur une base très différente de la première conception, d'après laquelle toute la chaleur est employée à produire un mouvement de translation des molécules de vapeur de mercure, d'argon et d'hélium, et il semble que les atomes de ces trois éléments doivent nécessairement être regardés comme ayant les propriétés de sphères élastiques polies. Les atomes et les molécules peuvent, dans plusieurs cas, être identiques ; et, comme les considérations d'ordre chimique conduisent au même résultat, en ce qui concerne le mercure, il semble légitime d'admettre que l'argon et l'hélium sont des éléments monoatomiques.

CHAPITRE VII

La place de l'argon parmi les éléments.

D'après ce qui a été dit dans le chapitre précédent, on ne peut douter que le poids moléculaire de l'argon soit 39,88. Nous avons maintenant à examiner les conséquences de cette conclusion. Si l'on tient compte de ce fait que le rapport entre les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante est $1\frac{2}{3}$, il s'en suit que l'énergie fournie à ce gaz est intégralement employée à produire un mouvement de translation des molécules. Dans le cas de la vapeur de mercure, on déduit de là que les molécules sont monoatomiques, comme l'indiquent également les formules de ses composés, la densité de vapeur du mercure et celle de ses composés, ainsi que la chaleur spécifique de ce corps à l'état liquide. Est-il légitime de conclure que, puisque l'argon a le même rapport de chaleur spécifique que le mercure, il est également monoatomique ?

La conclusion dépend de la façon de concevoir un atome et une molécule, et, étant donnée l'ignorance dans laquelle nous nous trouvons actuellement en ce qui concerne ces entités abstraites, on ne peut donner une réponse positive. Il paraît certain que, lorsqu'on élève la température de l'argon, une portion très

petite, sinon nulle, de l'énergie fournie est employée à donner aux molécules un mouvement vibratoire ; et notre choix se trouve limité par notre faculté de pouvoir ou non concevoir une molécule incapable de mouvement interne. S'il y a quelque chose de vrai dans les conceptions du professeur Boltzmann, une molécule d'argon ne peut pas être formée d'un groupe complexe d'atomes ; autrement, elle posséderait plus de trois degrés de liberté et une partie de la chaleur serait employée à produire des mouvements de rotation. Comme nous savons que le rapport entre les chaleurs spécifiques des gaz diminue quand la complexité de la molécule augmente, la conclusion la plus probable est peut-être celle qu'ont adoptée les auteurs de la découverte de l'argon, savoir que les indications déduites de cette source sont en faveur de la nature monoatomique de ce gaz.

Mais cette hypothèse soulève des difficultés qui ne peuvent être traitées à la légère. Ces difficultés se présentent quand on cherche comment doit être classé l'argon parmi les autres éléments.

Après une première tentative, due à de Chancourtois, en 1862, et qui attira peu l'attention, M. John Newlands, en 1863, remarqua, dans une lettre adressée au *Chemical News*, que, si l'on range les éléments dans l'ordre de leurs poids atomiques, sous forme de table, ils se présentent naturellement en groupes tels que les éléments analogues au point de vue chimique se rangent dans les mêmes colonnes. Cette idée fut développée davantage en 1869 par le professeur Mendeleeff, de Saint-Petersbourg, puis par le professeur Lothar Meyer, et

la table à laquelle ils arrivèrent présente la forme suivante (les poids atomiques sont donnés avec des valeurs approximatives) :

Lithium. 7,0	Glucinium 9,1	Bore 11,0	Carbone 12,0
Sodium. 23,0	Magnésium 24,3	Aluminium 27,0	Silicium 28,3
Potassium 39,1	Calcium 40,1	Scardium 44,1	Titane 48,4
Rubidium 85,5	Strontium 87,5	Yttrium 89,0	Zirconium 90,6
Cæsium 132,9	Baryum 137,0	Lanthane 142,3	Cérium 140,3
? 170,0	? 172,0	Ytterbium 173,0	? 177,0
? 221,0	? 225,0	? 230,0	Thorium 232,4

Les éléments rangés dans la première colonne sont tous des substances blanches, molles, présentant l'éclat métallique, mais se ternissant rapidement au contact de l'air, par suite de l'action de la vapeur d'eau ; ils sont tous violemment attaqués par l'eau et sont tous sans exception monovalents, c'est-à-dire qu'ils remplacent l'hydrogène dans ses composés, atome pour atome.

Les éléments contenus dans la deuxième colonne sont aussi des métaux blancs, attaqués par l'eau plus ou moins facilement ; mais un de leurs atomes remplace deux atomes d'hydrogène ; c'est pourquoi on les appelle divalents. Et ainsi de suite dans les autres colonnes ; tous les éléments contenus dans une même colonne verticale présentent une certaine analogie chimique et ont souvent une ressemblance frappante dans leurs propriétés.

La subdivision produite en pliant la feuille coupée

est destinée à montrer que les éléments marqués sur cette feuille présentent une double série de ressemblances. Mais il y a dans cet arrangement des éléments

Azote . . . 14,0	Oxygène . . 16,0	Hydrogène. . 1,01	Helium . . . 4,2
Phosphore. 31,0	Soufre. . . 32,1	Fluor . . . 19,0	?
		Chlore. . . 35,5	Argon . . . 39,9
Arsenic . . 75,1	Sélénium . . 79,0	Brome. . . 80,0	?
Antimoine . 120,3	Tellure . . . 126,3	Iode. . . . 126,9	?
Erbium . . 166,0	? 167,0	? 169,0	?
Bismuth. . 208,1	? 214,0	? 219,0	?

beaucoup d'anomalies et de phénomènes inexplicables. Par exemple le cuivre, quoiqu'il remplace un atome d'hydrogène dans certains de ses composés, et soit par suite monovalent, forme des composés plus nombreux et plus stables en remplaçant deux atomes d'hydrogène et agissant ainsi comme divalent. L'or, qui appartient à la même colonne, est à la fois univalent et trivalent ; le mercure, monovalent et divalent ; le thallium, monovalent et trivalent ; l'étain et le plomb, divalents et quadrivalents ; et ainsi pour d'autres. Certains éléments semblent avoir une tendance à entrer dans une colonne qui n'est pas la leur.

De plus, en comparant les poids atomiques des éléments, on voit que les différences sont loin d'être régulières. La différence entre deux éléments consécutifs d'une même colonne verticale est en général de 16 ou d'un multiple de 16. C'est ce qui se présente pour

le lithium, le sodium et le potassium ; le glucinium, le magnésium et le calcium ; le bore, l'aluminium et le scandium ; le carbone et le silicium ; l'oxygène et le soufre ; le fluor et le chlore, tous ayant une différence voisine de 16. Mais ici se présente une divergence ; le silicium et le titane, le phosphore et le vanadium, le soufre et le chrome, le chlore et le manganèse montrent chacun une différence voisine de 20.

En continuant, on trouve entre les poids atomiques du potassium, du rubidium et du césium une différence voisine de 16×3 ; de même entre le calcium, le strontium et le baryum d'une part, le titane, le zirconium et le cerium, d'autre part, et ainsi pour d'autres, mais avec des écarts de plus en plus grands par rapport à la constante admise $48 = 16 \times 3$. Bref, nous avons un semblant de régularité, mais d'une façon très approximative, et, en fait, pour découvrir cette régularité, une imagination un peu active peut jouer un rôle important.

Jusqu'à présent, aucune raison n'a été donnée pour rendre compte des divergences de cette irrégulière régularité que chacun peut, avec un peu de temps, découvrir au milieu de tous ces nombres. Mais on a remarqué une chose ; il y a la même régularité apparente entre les propriétés physiques des éléments et celles de leurs composés : leurs volumes spécifiques, leurs points de fusion, leurs indices de réfraction, et d'autres propriétés varient, d'un terme à l'autre d'une même colonne verticale, d'une manière plus ou moins analogue à la variation périodique des poids atomiques.

Nous sommes habitués à rencontrer parmi les com-

posés du carbone, des séries de composés qui, comme variation de poids moléculaires et de propriétés, présentent une ressemblance frappante avec les séries des éléments ainsi arrangés. Ainsi nous avons :

CH ⁴	Methane.	16
C ² H ⁶	Ethane.	30
C ³ H ⁸	Propane	44
C ⁴ H ¹⁰	Butane.. . . .	58
C ⁵ H ¹²	Pentane.. . . .	72

et une suite d'autres, jusqu'au composé dont la formule est : C³⁰ H⁶² ; il y a une différence constamment égale à 14 entre le poids moléculaire d'un hydrocarbure et celui du précédent ou du suivant. Une telle série est appelée série homologue. L'analogie est très tentante ; on peut supposer que la même différence constante existe entre les poids atomiques des éléments et que ces corps sont des composés non décomposables de deux éléments inconnus, mais il n'existe aucune preuve de l'exactitude de cette séduisante hypothèse ; elle est au contraire rendue très improbable par les irrégularités qu'on a mentionnées plus haut.

Un fait mérite cependant d'être noté dans l'arrangement périodique des éléments ; c'est que, quoique les différences soient très irrégulières (entre le bore = 11 et le carbone = 12, la différence est de 1, tandis qu'entre l'oxygène = 16 et le fluor = 19, elle est de 3), il n'y a aucun déplacement dans l'ordre même des éléments ; aucun n'a un poids atomique inférieur à celui qui le précède sur la ligne horizontale. Pendant quelque temps, on supposa que le tellure et l'iode étaient mal placés, et, en fait, bien que cela ne soit pas encore

tout à fait établi, il y a des présomptions pour que le poids atomique du tellure soit plus faible que celui de l'iode.

L'argon cependant est une exception marquée ; avec un poids atomique de 39,88, il viendrait se placer entre le potassium et le calcium ; mais là, il n'y a pas de vide. On a été conduit, en partant de là, à douter de la validité de la conclusion tirée du rapport des chaleurs spécifiques, savoir que la molécule et l'atome sont identiques. Si l'argon était un gaz diatomique, comme le chlore et l'hydrogène, son poids atomique serait 19,94 et il trouverait une place après le fluor et avant le sodium. La différence entre son poids atomique et celui de l'hélium, qui, pour les mêmes raisons, serait égal à 2,0, aurait la valeur 17,94, peu différente de 16. Mais, comme on l'a déjà remarqué, il est difficile de concevoir une structure diatomique dans laquelle toute l'énergie fournie sous forme de chaleur se transforme en mouvement de translation, et, en fait, on n'en connaît aucun exemple.

Il y a deux moyens d'échapper à ce dilemme. Si les gaz appelés argon et hélium ne sont pas des éléments simples, mais des mélanges d'éléments monoatomiques, ce qui a été appelé leur poids atomique représente, en réalité, la moyenne proportionnelle des poids atomiques de deux éléments, ou plus. Supposons, par exemple, que l'argon soit un mélange d'un élément de poids atomique 37 avec un autre de poids atomique 82 ; le poids atomique trouvé, voisin de 40, indique qu'il y aurait 93,3 p. 100 du premier et 6,7 p. 100 du second. Nous devons donc examiner soigneusement toutes les

raisons favorables ou contraires à l'hypothèse que l'argon est un mélange de plusieurs éléments.

Il est bien connu que les éléments à poids atomique élevé ont, en règle générale, un point d'ébullition plus élevé que ceux qui appartiennent aux mêmes colonnes, avec un poids atomique plus faible. Tandis que le fluor qui n'a été liquéfié que tout récemment bout à environ -185° , le chlore bout à -34° , le brome à $+59^{\circ}$ et l'iode $+184^{\circ}$. Si on refroidit un mélange de chlore et de brome gazeux, le brome, s'il existe en quantité suffisante, se condensera le premier, presque pur et n'entraînant qu'une petite quantité de chlore. Dans un mélange contenant seulement 7 p. 100 de brome (analogue au mélange des deux constituants supposés de l'argon), la pression du brome sera seulement les 7/100 de la pression normale, soit 53,2 millimètres. A cette pression, le point d'ébullition du brome est d'environ -5° , de sorte que, soumis à cette température, le brome commencerait à donner des signes de liquéfaction. On est encore à près de 30° au-dessus du point d'ébullition du chlore; et il ne serait pas difficile de reconnaître une telle proportion de brome dans un mélange de chlore et de brome, en refroidissant d'une manière modérée (1).

L'argon a été liquéfié; un échantillon d'argon pur fut envoyé par le professeur Ramsay au professeur Olszewski, de Cracovie, bien connu pour ses belles recherches aux basses températures, qui trouva pour

(1) Ces considérations supposent qu'il ne se produit pas de combinaison entre le brome et le chlore.

le point d'ébullition de l'argon à la pression atmosphérique — $186^{\circ},9$ et pour le point de fusion — $189^{\circ},6$. Il n'y avait aucune trace de liquide avant que le point d'ébullition fût atteint; il n'y avait pas non plus de variation de température pendant l'ébullition de l'argon; ce sont là les caractères d'une substance simple et non d'un mélange; de plus, le point de fusion est bien défini et les mélanges ne fondent jamais brusquement, mais commencent par se ramollir avant de devenir liquides. Ce genre de recherches conduit donc à la conclusion que l'argon n'est pas un mélange de deux éléments.

Une autre preuve est fournie par le spectre de l'argon qui a été soigneusement examiné par sir William Crookes. Il se compose d'un grand nombre de lignes, s'étendant à travers tout le spectre, depuis les premières portions du rouge jusqu'aux dernières régions du violet visible; les régions invisibles furent étudiées à l'aide de la photographie, car la lumière ultra-violette, insensible à l'œil, impressionne la plaque photographique. Le caractère le plus frappant de ce spectre est la modification qu'il subit quand on change l'intensité de la décharge électrique qui passe à travers le tube rempli d'argon sous une faible pression. Quand on intercale une bouteille de Leyde entre les pôles de la bobine d'induction qui fournit les étincelles dirigées à travers le gaz, la couleur de la lumière émise par le tube passe d'un rouge brillant à un bleu également brillant. Quand on intercale la bouteille de Leyde, un grand nombre de lignes disparaissent dans le rouge, tandis qu'un grand nombre de lignes dans le vert, le

bleu et le violet, invisibles auparavant, brillent avec un grand éclat. Aucun autre gaz ne donne une telle différence pour des variations d'intensité de la décharge, quoique, dans beaucoup de gaz réputés simples, on puisse produire des changements de même nature. D'après ce que nous savons, ce changement, qui est d'ailleurs un phénomène très remarquable, ne peut pas être attribué à la présence d'un mélange de deux éléments.

On peut séparer les constituants d'un mélange, en utilisant leur différence de solubilité dans l'eau ou dans un autre liquide approprié. Comme l'eau dissout 4 vol. p. 100 d'argon et seulement 0,7 p. 100 d'hélium, il n'est pas déraisonnable de supposer que, si l'argon est un mélange d'éléments, l'un de ces corps soit plus soluble que l'autre. Il reste à faire, sur ce sujet, des expériences définitives ; mais des essais de lord Rayleigh rendent très improbable qu'on puisse séparer les constituants de l'argon de cette façon, si ce corps est un mélange. Cherchant à déterminer s'il y avait de l'hélium dans l'air, il agita de l'argon atmosphérique avec de l'eau jusqu'à ce que tout fût dissous sauf une très petite portion. Le spectre de ce petit résidu était identique à celui de l'argon primitif, d'où il ressort que cette méthode, au moins, est impuissante à effectuer une séparation.

Une preuve décisive que l'argon n'est pas un mélange a été fournie par les expériences du docteur Collie et du professeur Ramsay, dans lesquelles une grande quantité d'argon fut soumise à la diffusion fractionnée. Si l'argon était un mélange de deux gaz de

densités différentes, ce procédé le séparerait, d'une façon plus ou moins complète, en ses deux constituants. Après une longue série de diffusions, cependant, on trouva que la densité des portions de gaz passant les premières, qui aurait dû être plus faible s'il y avait eu mélange avec un gaz plus lourd, était identique à celle des dernières portions. D'autre part, avec le même appareil à diffusion, on put séparer partiellement de l'oxygène (de densité 16) de l'acide carbonique (de densité 22) quoique, comme on le voit, les densités de ces gaz ne fussent pas très différentes.

Donc si l'argon est formé de deux substances différentes, elles ont la même densité, par suite le même poids moléculaire, et la difficulté n'est pas écartée. Mais comme les spectres des premières et des dernières portions étaient identiques à celui de l'argon, cette hypothèse est très improbable.

Ces faits sont donc en contradiction avec l'hypothèse que l'argon est un mélange de deux ou plusieurs éléments.

Il y a cependant une autre manière d'envisager le poids atomique élevé de l'argon, qui, s'il était réduit de quelques unités, trouverait sa place entre celui du chlore et celui du potassium. Elle consiste à regarder l'argon comme un mélange de molécules monoatomiques avec quelques molécules diatomiques. Si l'on admettait qu'il y eût 500 molécules diatomiques sur 10 000 molécules de gaz, la densité du gaz, supposé complètement formé de molécules monoatomiques, serait de 19; le poids moléculaire et atomique serait 38,

nombre compris entre le poids atomique du chlore, 35,5, et celui du potassium, 39,1. On connaît plusieurs exemples de cas analogues. Les molécules du chlore, chauffé à température élevée, deviennent monoatomiques, de diatomiques qu'elles étaient à froid, et une diminution de densité accompagne ce changement. Par exemple, à 1000°, la densité trouvée pour le chlore est 27, et par suite le poids moléculaire est 54; or, ce nombre 54 n'est ni le poids d'une molécule monoatomique de chlore, soit 35,5, ni le poids d'une molécule diatomique qui est 71; mais il correspond à un mélange de molécules monoatomiques et diatomiques. Ici, un abaissement de température détermine la combinaison des molécules monoatomiques, qui forment des molécules diatomiques; et une élévation de température, au contraire, augmente le nombre des molécules monoatomiques, aux dépens des molécules diatomiques. N'y a-t-il pas quelque chose d'analogue avec l'argon?

On a déjà mentionné que l'augmentation de pression de l'argon par élévation de température a été soigneusement mesurée par les docteurs Randall et Kuenen et trouvée tout à fait normale; aucune irrégularité n'a été observée. Mais l'intervalle de température était peu étendu (0° à 280°) et il est possible que la variation, si elle existe, soit assez faible pour avoir échappé à l'observation. La mesure du rapport des chaleurs spécifiques est un procédé plus délicat pour faire ressortir une telle variation. Le nombre obtenu qui semble le plus exact est 1,659, la valeur théorique étant 1,667. Un mélange de 5 p. 100 de molécules diatomiques réduirait le rap-

port à 1,648. On ne peut donc rien conclure de là; mais dans leur ensemble, les faits sont contraires à l'hypothèse que l'argon soit un mélange de molécules monoatomiques et diatomiques.

Il nous reste donc encore à rendre compte de ce fait que l'argon ne trouve pas de place dans la table périodique, si l'on admet que les éléments doivent se suivre dans l'ordre de leurs poids atomiques. Si les nombres actuellement inscrits dans la table présentaient des intervalles réguliers, ou si leurs différences étaient parfaitement constantes, l'argon pourrait être regardé comme un cas tout à fait exceptionnel. Mais il n'en est pas ainsi. L'argon est un cas extrême de divergence, mais il y a beaucoup d'exemples de divergences analogues quoique moins considérables.

En cherchant à expliquer ces anomalies, il faut se rappeler que la question remonte très loin; si l'argon a servi de nouveau à attirer l'attention sur les irrégularités de la table périodique, les irrégularités n'en existaient pas moins avant que l'argon fût découvert. Il est avant tout nécessaire de spécifier clairement le point en discussion. Nous parlons de « poids atomiques » et de « masses atomiques »; que signifient exactement ces expressions ?

Par masse, nous entendons cette propriété d'un corps en vertu de laquelle, sous l'action d'une certaine force agissant pendant un certain temps, il acquiert une certaine vitesse. La moitié du produit de la masse par le carré de la vitesse, $\frac{1}{2} MV^2$ (M étant la masse, V la vitesse) est ce que l'on appelle l'énergie cinétique. Si la masse est d'un gramme, la vitesse d'un centimètre par seconde,

le produit $\frac{1}{2} MV^2$ est égal à l'unité d'énergie; on l'appelle un *erg*. La même unité d'énergie, l'*erg*, est également le travail d'une force égale à l'unité, c'est-à-dire d'une *dyne* produisant un déplacement d'un centimètre. Nous avons ainsi deux équations : énergie cinétique $= \frac{1}{2} MV^2$ et énergie linéaire $= FL$ (F représentant la force et L la longueur).

Maintenant, nous choisissons la masse comme unité de mesure dans la *quantité de matière*; cette manière de faire est justifiée parce que l'expérience a montré que la masse de la matière, enfermée dans un espace clos, ne subit pas de variation appréciable. La masse est proportionnelle au *poids*, c'est-à-dire à la force qui, à une latitude donnée, attire le corps vers le centre de la terre. Cette force est égale à 981 dynes à Paris. On ne connaît pas la raison pour laquelle le poids et la masse doivent être proportionnels; car la cause de l'attraction de la terre n'a jamais été élucidée d'une façon satisfaisante. Nous employons cependant le poids, ou l'attraction de la terre, comme un moyen commode pour déterminer les masses relatives de deux objets. D'après cela, il semble rationnel de préférer l'expression de « poids atomique » à celle de « masse atomique », parce que la première représente le résultat direct de l'expérience, et aussi parce que nous ne considérons, dans les poids atomiques, que des nombres relatifs; c'est là d'ailleurs une question de convention.

Les poids atomiques représentent donc les masses relatives suivant lesquelles se combinent en général les éléments. Ils se combinent souvent aussi suivant des

multiples de ces poids, comme l'indique la seconde loi de Dalton. Ces poids rangés en colonnes, par ordre de grandeur numérique, nous donnent la table périodique.

Or l'énergie peut être mesurée avec d'autres unités que la force et la masse. La chaleur est une forme d'énergie qui est mesurée par un intervalle de température et une propriété que nous appelons chaleur spécifique. Il arrive que cette dernière propriété varie, non avec la masse de la substance chauffée, mais avec sa masse atomique, de sorte que tous les éléments ont sensiblement la même chaleur atomique ; cela signifie qu'il faut sensiblement la même quantité de chaleur pour élever d'un même nombre de degrés la température de masses des différents éléments, proportionnelles à leurs poids atomiques. Ceci est l'expression de la loi de Dulong et Petit à laquelle on a déjà fait allusion. Mais ici nous rencontrons des irrégularités qui ont jusqu'ici défié toute classification. La chaleur fournie à une agrégation d'atomes n'est pas employée uniquement à élever sa température ; un autre travail est aussi effectué, d'après ce qu'on suppose généralement, pour produire la dilatation et surmonter l'attraction qui existe entre les atomes d'une même molécule, ou pour imprimer à ces atomes certains mouvements ; ce travail correspond cependant à une dépense d'énergie qui est ou bien une très petite proportion de l'énergie totale, ou bien une quantité sensiblement constante pour tous les éléments. A l'heure actuelle, nous ne pouvons choisir entre ces deux hypothèses, vu notre ignorance de la nature des liquides et des solides. Il reste cependant

incontestable que la même quantité de chaleur détermine des variations de température égales, non sur des masses égales des éléments, mais sur leurs masses atomiques.

D'autre part, beaucoup de composés dissous dans l'eau peuvent transmettre le courant électrique en même temps qu'ils se décomposent; les différents constituants du composé se déposent le plus souvent aux points où le courant pénètre dans le liquide et en sort; quand ils ne se déposent pas ainsi, c'est généralement par suite de leur action sur l'eau qui sert de dissolvant. Faraday trouva que, lorsqu'on décompose des éléments, des quantités égales d'électricité transportent des nombres égaux d'atomes ou des fractions simples de ces nombres. Cette fraction est désignée par le mot *valence*. Ainsi nous disons qu'un atome d'oxygène est divalent (dyad) parce qu'il transporte deux fois plus d'électricité qu'un atome d'hydrogène, qui est dit monovalent ou univalent (monad). Nous trouvons ici un rapport direct entre le transport d'une charge électrique et le poids atomique. L'unité de quantité d'électricité est, en fait, définie comme étant celle qui est transportée, dans le même temps, par un certain poids d'hydrogène, par un poids huit fois plus grand d'oxygène, un poids cent huit fois plus grand d'argent, et ainsi de suite. L'unité d'électricité se trouve ainsi reliée, non avec l'unité de masse ou l'unité de gravité, mais avec l'unité atomique.

Nous avons ainsi un certain nombre de systèmes, dont chacun comporte une unité d'énergie dont les termes sont reliés d'une façon encore inconnue l'un avec l'autre, mais souvent plus directement qu'ils

ne peuvent être reliés avec la masse ou le poids. Cette relation est seulement approximative dans le cas des chaleurs spécifiques; elle paraît être rigoureuse en ce qui concerne le transport de l'énergie électrique. L'arrangement des éléments dans la table périodique doit donc être envisagé par rapport aux indications de ces vues générales.

Je me risquerai à indiquer comme une méthode susceptible de résoudre ce problème, qu'il faudrait chercher si la masse et le poids sont des propriétés de la matière aussi invariables qu'on l'admet généralement. Il est exact, autant que nous pouvons le déterminer, que les poids relatifs ou les masses suivant lesquelles se combinent les éléments restent dans une proportion invariable; mais il ne faut pas oublier que nous ne pouvons produire ces combinaisons que dans des conditions très limitées. Par exemple, la combinaison égalise la température de deux atomes qui se combinent; elle égalise aussi, selon toute probabilité, leurs charges électriques. Il est légitime de se demander si, dans le cas où nous pourrions maintenir entre les atomes une différence de température ou de potentiel électrique, les poids atomiques ne seraient pas également modifiés. En réalité, nous ne savons pas si la masse n'est pas modifiée par les variations de température. Des expériences de sir John Airy, interprétées par le professeur Hicks, semblent montrer que les variations de température ne sont pas sans influence sur l'attraction terrestre. D'autres essais du professeur Landolt semblent conduire à la même idée.

Il ne me semble donc pas impossible que la masse

des atomes soit affectée, d'une façon plus ou moins marquée, par les propriétés différentes et variées qu'ils possèdent. On peut admettre que les atomes diffèrent les uns des autres par la facilité avec laquelle ils se combinent avec des atomes de même nature pour former des molécules, et que les molécules diffèrent entre elles par leur capacité de former des agrégations moléculaires. Prenons par exemple le cæsium et le fluor, tous deux énergiquement actifs au point de vue chimique, mais dans des directions différentes, le cæsium étant le plus électro-positif des métaux, le fluor le plus électro-négatif des éléments. Sûrement leur activité doit être due à une cause qui ne peut pas être sans influence sur leurs autres propriétés, telles que leur masse et leur gravité, ainsi que leurs chaleurs spécifiques et la plupart de leurs propriétés physiques. Comme contraste à ces exemples, nous avons l'argon et l'hélium, les plus indifférents de tous les corps, dont les atomes ne peuvent s'associer même entre eux; il est à peine concevable que ces particularités laissent invariables toutes leurs autres propriétés, comme nous avons l'habitude de le supposer. Je crois pouvoir suggérer l'idée que ces puissances de combinaison, dues à une certaine configuration, ou à quelque force attractive, tendent à affaiblir l'attraction de la gravité au moyen de laquelle nous mesurons les poids atomiques; que par suite, l'hélium et l'argon, qui ne possèdent pour ainsi dire aucun pouvoir de combinaison, présentent ce qu'on peut appeler les poids atomiques normaux, puisque l'attraction de la gravité ne subit aucune influence attribuable à leur puissance de réaction.

Je suis porté à croire que, lorsque ces puissances de combinaison auront reçu une expression numérique, on sera conduit à augmenter les poids atomiques de façon à faire apparaître cette régularité, qui, autant que nous en pouvons juger actuellement, est remarquable par son absence.

Je sais que toutes ces idées ont un caractère purement spéculatif; et cependant je me hasarde à les émettre dans la ferme conviction que les progrès de la science n'ont jamais été effectués sans de telles spéculations. Ce fut la théorie spéculative du phlogistique qui relia entre eux deux phénomènes aussi différents en apparence que la combustion d'une chandelle et l'oxydation du fer. Il est vrai que cette théorie est actuellement un fantôme du passé, mais elle a néanmoins atteint son but en dirigeant l'attention sur des phénomènes d'un caractère semblable. Il serait aisé de multiplier les exemples de ce genre; dans la plupart des cas, un résultat utile a été obtenu par des spéculations qui en précédaient la connaissance exacte. Le but de la science, comme celui de la recherche, dans toutes les branches de la connaissance humaine, est de mettre d'accord l'œuvre de l'homme avec l'œuvre de la nature et d'essayer de connaître en partie ce que nous espérons pouvoir un jour connaître d'une façon complète.

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE	I
-------------------	---

CHAPITRE PREMIER

Les expériences et les théories de Boyle, Mayow et Hales. . .	I
---	---

CHAPITRE II

L'air fixe et l'air méphitique. Leur découverte par Black et Rutherford.	31
--	----

CHAPITRE III

Découverte de l'« air déphlogistiqué » par Priestley et Scheele. — Renversement de la théorie du phlogistique par Lavoisier.	55
---	----

CHAPITRE IV

Recherches de Cavendish sur l'« air phlogistique ». Découverte de la composition de l'eau.	97
--	----

CHAPITRE V

La découverte de l'argon	119
------------------------------------	-----

CHAPITRE VI

Les propriétés de l'argon	146
-------------------------------------	-----

CHAPITRE VII

La place de l'argon parmi les éléments.	174
---	-----