

# A.M. Ampère et la découverte des halogènes

Myriam Scheidecker-Chevallier\* maître de conférence

L'histoire a retenu le nom d'Ampère (photo 1) pour ses travaux en électrodynamique, science entièrement nouvelle à son époque, si bien qu'à la fin du XIXe siècle, Maxwell le qualifia de « Newton de l'électricité ». Esprit encyclopédique, Ampère se trouva mêlé aussi bien aux débats scientifiques : en mathématiques, en histoire naturelle, en chimie ... que philosophiques [1].

A.M. Ampère s'est intéressé très tôt à la chimie. A Lyon, en 1797, avec J.J. Bonjour qui fut pendant trois ans l'assistant de Berthollet, il étudie les œuvres de Lavoisier. A Paris, il fréquente les plus éminents chimistes de l'époque : Thénard, Gay-Lussac..., tous membres de la Société d'Arcueil. Dans la correspondance suivie qu'il entretient avec le chimiste anglais, H. Davy, il participe à toutes les discussions sur la nature des nouveaux éléments : potassium, sodium, iode, chlore, fluor...

Nous nous proposons de montrer ici la part active qu'Ampère a prise dans la découverte des trois «éléments» de la famille des halogènes, le chlore, l'iode, le fluor.

En France, entre 1805 et 1825, l'École polytechnique est un foyer très actif de recherches physico-chimiques. La

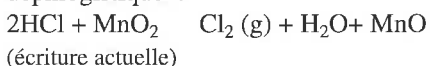
chimie est l'objet de cours magistraux et de travaux pratiques.

Ampère qui, à partir de 1804, est logé à l'École pour y donner des cours de mathématiques, se passionne tout comme ses collègues physiciens et chimistes pour les phénomènes de décomposition de substances produite par l'action de la nouvelle pile de Volta.

De nouveaux corps simples sont ainsi découverts et étudiés : le potassium et le sodium en 1807, l'iode en 1811 et, entre temps, le chlore par décomposition de l'acide muriatique (HCl). Ampère participe à toutes les discussions relatives à la nature de ces corps.

## Le caractère élémentaire du «chlore»

En 1774, Scheele mettait en contact l'acide muriatique (HCl) et la pyrolusite (MnO<sub>2</sub>) finement pulvérisée, il constatait que l'acide acquérait une odeur suffocante, semblable à celle de l'eau régale chaude. Il supposait que la pyrolusite s'emparait du «phlogistique» contenu dans l'acide muriatique et que le produit obtenu (le chlore) pouvait être désigné par «acide muriatique déphlogistique».



Rien ne laissait supposer alors que le chlore fût une substance élémentaire, bien au contraire. En 1785, Berthollet pensait que le gaz suffocant obtenu était un composé d'acide muriatique et d'oxygène.

De fait, les solutions de chlore laissées à la lumière se décomposaient en donnant de l'oxygène gazeux, ce qui dans le cadre conceptuel de l'époque,

pouvait s'interpréter comme une décomposition du «chlore» en acide marin et oxygène.

Au début du XIXe siècle, des recherches systématiques sont entreprises pour analyser le «chlore».

Si le «chlore» est un composé d'oxygène, on doit pouvoir le montrer en le soumettant à l'action du charbon.

En juillet 1810, dans une communication lue à la Royal Society, H. Davy entreprend le commentaire détaillé d'un mémoire de Gay-Lussac et Thénard de 1809 et fait remarquer à ce sujet : « un des phénomènes les plus singuliers que j'ai observé à ce propos [...] est que le charbon, même chauffé à blanc dans du gaz d'acide oxymuriatique ... n'y produit aucun effet [...]. Cette expérience, que j'ai répétée à plusieurs reprises, m'a conduit à douter que cette substance confint l'oxygène. »

Multipliant les expériences sur le gaz oxymuriatique, H. Davy est en mesure de conclure dans un second mémoire lu à la Royal Society le 15 novembre 1810 : « appeler un corps qui, à notre connaissance, ne contient pas d'oxygène et qui ne peut pas contenir d'acide muriatique, l'acide oxy-muriatique, est contraire au principe de nomenclature [...]. Après consultation des quelques plus éminents philosophes chimistes de ce pays, on a jugé plus approprié de suggérer un nom basé sur une de ses propriétés les plus évidentes et caractéristiques, sa couleur, et de l'appeler «chlorine» (du mot grec «χλωροζ» qui signifie «vert»). »

La correspondance d'Ampère nous renseigne sur la part qu'il a pu prendre dans la découverte du caractère élémentaire du chlore.

La première lettre qu'Ampère écrit à H. Davy est datée du 1er novembre 1810.

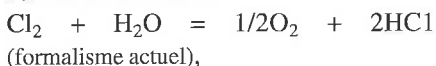
\* Histoire des sciences, Laboratoire de chimie organique du fluor, Université de Nice-Sophia-Antipolis, 28 avenue Valrose, 06108 Nice Cedex 2.  
Tél. : 93.52.98.98. Fax : 93.52.99.19..

Il commence par s'excuser de « l'espèce d'indiscrétion qu'il peut y avoir à vous adresser cette lettre sans être connu de vous et ne pouvant, Monsieur, vous offrir pour tout titre à un peu de bienveillance de votre part que mon admiration pour les brillantes découvertes par lesquelles vous avez donné une si heureuse extension aux connaissances qu'on avait avant vous en chimie, et au système général de cette science dont vous avez étendu et généralisé les lois en faisant rentrer les terres et les alcalis dans la classe des autres oxydes.

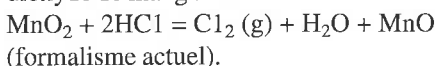
A cette découverte capitale, vous venez d'en joindre une nouvelle [...]. Vous aviez augmenté le nombre des corps combustibles, vous venez de joindre à l'oxygène un second corps comburant, le gaz oxy-muriatique, qui formera désormais avec lui une classe de corps simples distingués de tous les autres corps simples que nous nommons combustibles par la tendance électrique opposée. Il m'a semblé évident que, pour refuser au gaz oxy-muriatique le nom de corps simple, il faudrait renoncer à cet axiome de la chimie moderne qu'on doit donner ce nom à tous les corps qu'on n'a point encore décomposés. J'ai été également frappé de l'analogie des gaz oxygène et oxy-muriatique, celui-ci formant, avec des corps combustibles comme l'hydrogène, le soufre, le phosphore, l'étain, etc., des acides qu'on pourrait nommer : acide hydromuriatique (acide muriatique ordinaire) (HCl) ; acide sulfuro-muriatique (liqueur rouge de M.Thomson) (SCl<sub>2</sub>) ; acide phosphoro-muriatique (liqueur dont vous avez fait connaître la composition ammoniacale) (PCl<sub>3</sub>) ; acide stanno-muriatique (beurre d'étain), (SnCl<sub>2</sub>) ; etc.

(NDLR : les formules entre parenthèses ont été ajoutées au texte original dans l'extrait ci-dessus, comme dans les suivants).

En outre, Ampère interprète correctement la réaction de la solution de chlore laissée à la lumière :



ainsi que la réaction de formation du chlore (acide oxy-muriatique) à partir du dioxyde de manganèse :



« Tout cela suppose que l'oxygène que l'on obtient en exposant l'acide oxy-

muriatique liquide à la lumière vient de l'eau décomposée et que l'oxyde noir de manganèse donne naissance au gaz oxy-muriatique, parce que son oxygène enlève, pour former de l'eau, l'hydrogène uni à ce gaz dans l'acide hydromuriatique. »

On peut remarquer que ces deux dernières réactions ne figurent pas explicitement dans le mémoire que H. Davy a lu à la Royal Society en juillet 1810, mais elles sont clairement explicitées dans le second mémoire de Davy du 15 novembre 1810, comme elles le sont dans la correspondance d'Ampère.

### La découverte du caractère élémentaire de «l'iode»

Depuis longtemps, on préparait le salpêtre en brûlant des algues brunes (Fucus, Aminaria ...). Ainsi, on obtenait des cendres riches en chlorures, bromures, iodures, carbonates et sulfates de sodium, potassium, magnésium et calcium. Jusque là, on ne cherchait à garder que les composés de sodium et de potassium. Les liqueurs mères que l'on obtenait par extraction à l'eau étaient connues sous le nom de salin de varech ou soude de varech. Pendant le processus d'évaporation, le chlorure de sodium commençait à précipiter et, un peu plus tard, le chlorure et le sulfate de potassium. Pour détruire les composés sulfurés : polysulfures, sulfites et hyposulfites résultant de la réduction des sulfates lors de la calcination, il fallait ajouter de l'acide sulfurique dans la liqueur-mère. Un jour de 1811, ayant sans doute utilisé un excès d'acide, le salpêtrier Bernard Courtois eut la surprise de constater un dégagement de vapeurs violettes dont l'odeur irritante est semblable à celle du chlore. Lorsque ces vapeurs se condensent sur des objets froids, elles ne donnent aucun liquide mais de jolis cristaux très foncés d'un bel aspect métallique.

Bien que les propriétés saisissantes de la nouvelle substance lui fassent suspecter la présence d'un nouvel élément, Courtois ne dispose ni d'un laboratoire suffisamment équipé, ni du temps nécessaire à de telles recherches, les guerres de l'Empire exigeant de grosses livraisons de salpêtre. Aussi demande-t-il à deux de ses amis, C.B. Désormes et N. Clément, de poursuivre cette investigation, dans

leur laboratoire du Conservatoire des Arts et Métiers et leur permet d'annoncer leur découverte au monde scientifique ; cette annonce n'aura lieu que deux ans plus tard ; le 29 novembre 1813 à l'Institut, Clément et Désormes donnent tous les détails pour l'obtention de la nouvelle substance selon le procédé découvert par Courtois et suggèrent que, combinée à l'hydrogène, elle semble donner de «l'acide muriatique».

Aussitôt Gay-Lussac, qui a été nommé rapporteur des travaux par Clément, se met à l'étude de l'iode. Dès lors, Gay-Lussac et Davy entrent en compétition, et les conclusions qu'ils donnent, le 12 décembre pour le premier, et le 13 pour le second, sont pratiquement les mêmes, aussi les historiens des sciences admettent qu'ils doivent se partager tout deux l'honneur d'avoir élucidé la nature de l'iode.

Quelle part A.M. Ampère a-t-il joué dans la découverte du caractère élémentaire de l'iode ?

En juin 1813, Ampère qui connaît la découverte de B. Courtois et les travaux de Clément et Désormes, écrit à Davy. « Aujourd'hui, toutes les substances simples semblent se partager en deux grandes classes : les corps comburants et les corps combustibles. L'existence de deux comburants, l'oxygène et le chlore, est actuellement mise hors de doute. Le fluorine va s'y joindre, et peut-être en trouvera-t-on bientôt un quatrième dans une substance nouvelle, récemment découverte en France, et dont j'ai vu des effets extrêmement singuliers, mais sur laquelle je ne puis encore vous donner aucun détail. »

Lorsque H. Davy arrive en France, le 20 octobre 1813, quelle n'est pas sa surprise de constater que M. Ampère « qu'il considérait comme le seul chimiste de Paris à avoir pleinement compris la valeur de ses découvertes » vienne le trouver en compagnie de Clément et Désormes, pour lui donner un échantillon de la substance découverte par Courtois, deux ans auparavant.

Sir Humphry Davy s'empresse de faire plusieurs expériences, avec son matériel de voyage, ce qui lui permet d'être compétitif vis-à-vis de ses homologues français.

A.M. Ampère, avec une pointe de regret, confie à un ami, quelques mois plus tard, tout ce que les chimistes

découvrent sur l'iode : « vous savez toutes les belles choses qu'on a faites sur l'iode qui s'est trouvé être un quatrième oxygène comme je l'avais conjecturé le premier. Cette substance a toutes les propriétés du chlore, ci-devant acide muriatique oxygéné, et n'en diffère que parce qu'elle est solide et semblable à de la mine de plomb à la température ordinaire ». Un an après, il reste convaincu que d'autres ont mené jusqu'au bout des conjectures qu'il avait faites le premier. C'est encore à un ami, le philosophe Ballanche, cette fois qu'il fait part de son amertume : « Heureux ceux qui cultivent une science à l'époque où elle n'est pas achevée, mais où sa dernière révolution est mûre ! La voilà faite entièrement par Gay-Lussac qui achève l'ébauche créée par le génie de M. Davy, mais que j'eusse infailliblement faite, que j'ai faite réellement le premier, mais que, malheureusement, je n'ai pas publiée quand il en était temps. Que m'importe au reste. »

Ainsi, dans les recherches sur l'iode, comme dans celles sur le chlore, Ampère est au cœur des débats. Mais, parce qu'il n'apporte pas de faits nouveaux, il ne peut rien publier et les chimistes d'Arcueil ne semblent pas prêts à entendre ses interprétations des phénomènes. Aussi, se tourne-t-il naturellement vers Davy, recherchant chez lui une reconnaissance qu'on lui refuse à Paris.

### Le caractère élémentaire du fluor

Comme on le sait, il faudra attendre jusqu'en 1886 pour que Moissan réussisse à isoler le fluor gazeux sur l'anode de platine irradiée d'une cuve à électrolyse contenant une solution de fluorure acide de potassium dans l'acide fluorhydrique anhydre.

Mais les terres contenant du fluor à l'état de fluorures étaient connues depuis très longtemps et désignées par le nom de spath fluor. En 1771, Scheele faisait l'investigation du spath fluor vert et blanc et trouvait que le spécimen de couleur verte contenait une trace de fer et que le blanc n'en contenait pas. Le minerai chauffé dans de l'huile de vitriol ( $H_2SO_4$ ) corrodait le verre. Il concluait, entre autres, que le spath fluor consistait essentiellement en une terre calcaire saturée d'un acide spécifique.

Scheele s'aperçut que l'acide du spath fluor pouvait dissoudre la terre siliceuse,

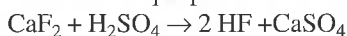


Photo 1 - Autoportrait d'André Marie Ampère (1775-1836). Bibliothèque de l'Institut (photo Jean-Loup Charmet).

ce qui rendait pratiquement impossible sa préparation dans des récipients en verre.

La décennie suivante, les chimistes J.C.F. Meyer (1781), C.F. Wenzel (1783) et Scheele (1786) prirent l'habitude de préparer l'acide dans des vases métalliques, en étain ou en plomb, et commencèrent à obtenir de petites quantités d'acide fluorhydrique pratiquement pur en solution.

En 1809, en chauffant un mélange de spath fluor, supposé exempt de silice, dans l'acide sulfurique bouillant Gay-Lussac et Thénard pensent obtenir de l'acide fluorique pur selon la réaction :



(écriture actuelle)

De plus, ils élucident l'action de l'acide fluorhydrique sur la silice et sur l'oxyde borique.

Les historiens des sciences retiennent généralement que c'est A.M. Ampère qui a fait la suggestion à H. Davy que

l'acide fluorhydrique devait être un composé d'hydrogène et d'un élément inconnu analogue au chlore et à l'iode et qu'il propose de nommer fluor, puis phtore. En effet, la correspondance entre A.M. Ampère et H. Davy, faisant part de ses réflexions au célèbre chimiste, postule l'existence d'un troisième corps comburant : « Permettez-moi de donner à ce troisième corps comburant le nom d'oxy-fluorique (fluor) ; il se trouverait combiné avec le calcium dans ce qu'on appelle le fluat de chaux. Quand cette dernière substance est chauffée dans un tube de plomb avec de l'acide sulfurique concentré où il y a toujours de l'eau, l'oxygène de cette eau convertirait le calcium en chaux pour donner naissance au sulfate de chaux qui se forme, et son hydrogène se combinerait avec l'oxy-fluorique pour former cet acide hypo-fluorique (HF) sous forme liquide, qui produit de si terribles effets sur les corps vivants. Celui-ci mis en contact avec

*l'oxyde de silicium, il y aurait formation d'eau et le silicium uni à l'oxy-fluorique donnerait ce gaz qu'on nomme acide fluorique silicé, que, dans cette hypothèse, on devrait appeler acide silicio-fluorique (SiF<sub>4</sub>) et qui serait analogue aux autres acides gazeux...»*

Il n'ose pas encore appeler le nouveau corps comburant fluorine (par analogie au chlore) et l'appelle oxy-fluorique (par analogie à l'oxy-muriatique, ancien nom donné au chlore) alors qu'il est déjà à peu près persuadé, comme H. Davy, que le chlore ne contient pas d'oxygène.

Il fait l'hypothèse de la formation de SiF<sub>4</sub> (acide fluorique silicé) et de BF<sub>3</sub> (acide boro-fluorique) ; et, en continuant les analogies entre le fluor et le chlore, il soupçonne qu'il est possible de former des combinaisons binaires entre le fluor et le soufre et entre le fluor et le phosphore.

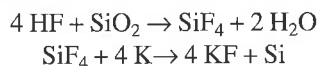
La réponse de H. Davy, écrite le 8 février 1811, ne parviendra à Ampère que le 14 août 1812 (dix-huit mois plus tard !).

« [...] Vous avez mis en évidence d'une manière magistrale les analogies entre les gaz fluorique (HF) et muriatique (HCl). Je ne vois qu'une objection à vos vues, c'est qu'il semble se former de la potasse en brûlant du potassium dans le gaz silico-fluorique (SiF<sub>4</sub>) ; ce qui semble impliquer qu'il y a en lui quelque substance contenant de l'oxygène.»

L'objection de H. Davy est assez faible. Si de la potasse (oxyde de potassium) semble se former en faisant brûler du potassium dans du gaz fluorosilicique (SiF<sub>4</sub>), cela ne semble-t-il pas indiquer que l'acide fluorique (HF) contient de l'oxygène ?

Ampère n'a pas de grandes difficultés à convaincre H. Davy de lever son objection ; dans la lettre très détaillée qu'il lui adresse le 26 août 1812, on y constate clairement qu'Ampère veut signifier à Davy que si HF et HCl sont analogues dans leurs propriétés, il se formera seulement du SiF<sub>4</sub> et de l'eau par action de HF sur la silice, et que le SiF<sub>4</sub> mis à réagir sur le potassium ne peut donner qu'une « combinaison de potassium et de fluorine avec du silicium... tant qu'on n'y joindrait pas d'eau [...] (et) qu'il ne pourrait jamais se former d'oxyde de potassium.»

Autrement dit, dans notre formalisme actuel :



Les arguments d'Ampère sont totalement acceptés par H. Davy si l'on en juge par la lettre qu'il lui adresse le 6 mars 1813 : « Vos vues ingénieuses concernant le fluor peuvent être confirmées. J'ai quelques raisons pour conclure de mes expériences qu'il n'y a pas d'oxygène combiné avec le potassium dans l'expérience sur la combustion du potassium dans le gaz silico-fluoré et que la première vue que je me formais à ce sujet était incorrecte. Le 8 juillet 1813, H. Davy reconnaît l'analogie frappante entre le chlore et le fluor et remercie Ampère pour sa contribution originale.

« Mais H. Davy ne déclare pas expressément que le fluor est un élément au sens où nous l'entendons aujourd'hui : « Dans les vues que j'ai eu l'occasion de développer, il n'est pas affirmé que l'oxygène, la chlorure ou la fluorine sont des éléments, il est seulement affirmé qu'ils n'ont pas encore été décomposés.»

Cette fois-ci, Ampère prendra soin de faire connaître à la communauté scientifique le rôle qu'il a joué pour établir la nature élémentaire du fluor et la composition de l'acide fluorhydrique.

Dans ce débat scientifique sur la nature élémentaire des halogènes, Ampère se préoccupe aussi de nomenclature ; tout comme Lavoisier, il veut donner à la chimie un « système de signes dont toutes les parties soient en harmonie. »

Or, le genre féminin pour désigner les nouvelles substances ne lui convient pas, il faudrait, selon l'usage, dit-il : « donner le genre masculin aux noms de tous les corps simples et (de) réserver le genre féminin aux composés comme les pierres et les substances végétales ou animales ». Il déplore que H. Davy nommât l'iode « iodine » qui, « dans notre système de nomenclature, rappelle l'idée d'une substance pierreuse composée. »

L'impression générale qui se dégage de l'attitude d'Ampère au cours du débat scientifique sur la découverte du caractère élémentaire des trois halogènes : chlore, iode, fluor est, nous

semble-t-il, son ouverture d'esprit, sa façon très vive de saisir les analogies et de croire à l'unité de lois naturelles.

A.M. Ampère a eu du mal, n'étant pas chimiste lui-même, à se faire entendre par ses collègues français Gay-Lussac et Thénard qui ont dû se demander de quoi il se mêlait. Dans chaque situation, nous l'avons vu, c'est toujours H. Davy qui a été son interlocuteur privilégié, et les discussions entre ces deux savants, de tempérament si proche en dépit de leur nationalité différente, n'ont pas été infécondes.

A.M. Ampère qui n'a pas eu la possibilité de faire lui-même des expériences de laboratoire, nous a malgré tout laissé une œuvre en chimie non négligeable. Trois sortes de travaux théoriques ont fait l'objet de publications de sa part :

- 1) une classification de tous les corps simples connus à l'époque, qui est une synthèse remarquable de tous les travaux accumulés dans les laboratoires de chimie,
- 2) une démonstration de la loi de Mariotte : les gaz à cette époque, sont étudiés par les chimistes puisqu'ils sont considérés comme une combinaison des corps avec le « calorique », substance matérielle impondérable,
- 3) et une théorie géométrique de la combinaison chimique où il met en relation les résultats de la cristallographie d'Haüy, les lois sur les proportions définies et multiples et la loi volumétrique sur les gaz de Gay-Lussac.

Ainsi, ce savant, encyclopédiste et métaphysicien, a pleinement mesuré les enjeux de la chimie de son temps :

« A l'égard de la chimie, je ne saurais y faire de découvertes puisque je ne peux faire d'expérience. Je me borne à réfléchir sur celles qu'on a faites depuis peu et dont la plupart ne sont pas encore publiées, ce qui fait que je n'en ai que des notions très vagues. Néanmoins, j'aperçois beaucoup de conséquences qui vont lui faire faire des pas immenses, ou même la changer de face.»

## Références

- [1] M. Scheidecker-Chevallier, R. Locqueneux « Liens entre philosophie et sciences physiques dans l'œuvre d'André-Marie Ampère », dans *Archives Internationales d'Histoire des Sciences*, décembre 1992, 42, 129, p. 227-268.