

Jean-Baptiste Dumas dans les débats théoriques des années 1830-1860

Christian Gérard

Summary

Jean-Baptiste Dumas and the theoretical debates from 1830 to 1860

Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) was involved in, and often responsible for the theoretical debates taking place during 1830-1860. After he had noticed some anomalies in the determination of vapor densities of some simple bodies (1826-1832), he became a virulent anti-atomist. During 1857-59, he worked on determining the equivalent atomic weights in order to confirm the validity of the Prout's hypothesis (1815). His etherin radical theory (1827) got him involved in a debate with Berzelius and Liebig about radicals. He pioneered the idea of hydrogen substitution (« métalepsie ») by chlorine in organic compounds, but first hesitated on its interpretation (1835). In 1840, after he had been attributed some ideas previously developed by A. Laurent, he finally succeeded in giving the theoretical explanation. His « chemical types » theory led to the rejection of the Berzelius' electrochemical dualistic theory.

Mots-clés

Dumas, radicaux, substitution, poids atomiques.

Key-words

Dumas, radicals, substitution, atomic weights.



Jean-Baptiste Dumas (1800-1884).

Dans un récent article publié par *L'Actualité Chimique* [1], Jean-Pierre Senet profitait de l'occasion du bicentenaire de Jean-Baptiste Dumas et de la reconstruction de sa statue à Alès, sa ville natale, pour rappeler ce grand chimiste à notre mémoire. Si parmi les statues malmenées durant l'Occupation de 1940-44, celle de Marcelin Berthelot de la place du même

nom, située devant l'entrée du Collège de France, avait pu sauver sa tête, ce ne fut pas le cas de celle de Lavoisier à la Place de la Madeleine à Paris, pas plus que celle d'Auguste Laurent à Langres ou de Jean-Baptiste Dumas à Alès (Alais à l'époque).

Les anniversaires et inaugurations sont certes utiles pour sortir de l'oubli les savants qui ont marqué leur époque, mais les discours prononcés à ces occasions sont souvent marqués par des propos très lisses, gommant tout ce qui pourrait fâcher et faire douter de la perfection d'un personnage, dont on a l'impression qu'il vivait hors des contradictions de son temps !

Scientifique complet, Dumas a marqué son époque aussi bien sur le plan expérimental que théorique : en plus de résultats expérimentaux sur de nombreux composés, il a notamment réalisé des progrès décisifs dans la détermination des densités de vapeur, ainsi que dans la détermination de leur composition en azote ; il fut impliqué dans tous les débats théoriques de l'époque : nous soulignerons ici la théorie des radicaux, la substitution, ainsi qu'une contribution lourde de conséquences dans le débat sur la théorie atomique. Dumas a marqué à ce point la chimie de son époque qu'une nouvelle contribution, même quelques mois après le bicentenaire, ne nous a pas paru superflue. Nous nous proposons d'examiner plus en détail le rôle de J.-B. Dumas dans ces débats, en les replaçant dans le contexte d'une époque où la chimie se constituait comme science, époque faite de tâtonnements, d'avancées importantes et de reculs.

Les atomes

La relation de Dumas avec les atomes a été mouvementée. Tout commence plutôt bien comme on peut le lire dans l'introduction au « *Traité de chimie appliquée aux arts* » [2] publié en 1828 :

« *La théorie atomique telle qu'elle est admise aujourd'hui par le plus grand nombre de chimistes, repose sur des bases tellement simples qu'on peut l'exposer d'une manière générale en peu de mots. [...] Chaque atome n'éprouve donc aucune altération réelle*

en formant des composés, et les propriétés nouvelles que ceux-ci présentent, proviennent du groupement des atomes de diverses natures. Lorsqu'on détruit un composé, de telle sorte que les corps simples qui le constituent se trouvent isolés, les atomes de ceux-ci reparaissent avec leurs propriétés primitives, et probablement avec leur forme et leur dimension première, sans aucune altération.

L'atome d'un corps simple est donc la particule très petite de ce corps, qui n'éprouve plus d'altération dans les réactions chimiques.

L'atome d'un corps composé, n'est à son tour que le petit groupe formé par la réunion des atomes simples qui le constituent ».

Cette définition, qui ne lève pas une confusion courante à l'époque entre atomes et molécules, pourtant clairement définis par Amédéo Avogadro en 1811, entre corps simples et corps composés, porte en elle son futur rejet par les chimistes lorsque les données expérimentales vont s'accumuler. Le retour à une théorie atomique réellement fondée sur les deux hypothèses d'Avogadro n'interviendra qu'après les travaux longtemps ignorés de Charles Gerhardt dans les années 1840, et leur réhabilitation par Stanislao Cannizzaro en 1858. Entre temps, en France, Dumas a porté le coup de grâce à cette théorie atomique mal assimilée dans une de ses « *Leçons de philosophie chimique* » [3] donnée le 28 mai 1836, dont la chute un peu théâtrale est restée célèbre :

« Mais, vous le voyez, messieurs, que nous reste-t-il de l'ambitieuse excursion que nous nous sommes permise dans la région des atomes ? Rien, rien de nécessaire du moins.

Ce qui nous reste, c'est la conviction que la chimie s'est égarée là, comme toujours, quand, abandonnant l'expérience, elle a voulu marcher sans guide au travers des ténèbres. [...]

Ma conviction, c'est que les équivalents des chimistes, ceux de Wenzel, de Mitscherlich, ce que nous appelons **atomes**, ne sont autre chose que des groupes moléculaires. Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot **atome** de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience ; et jamais en Chimie nous ne devons aller plus loin que l'expérience ».

Si Dumas a dramatisé la fin de sa conférence, il est intéressant de suivre le raisonnement rigoureux qui précède et qui conduit à une critique argumentée de la loi de Dulong et Petit, ainsi que de celle d'Avogadro (qu'il ne nomme pas), mais sur les bases erronées qu'on a vu plus haut. Après qu'il ait mis au point en 1826 [4] une méthode de mesures des densités de vapeurs permettant l'étude de composés à point d'ébullition élevé (figure 1), Dumas est confronté à un certain nombre d'anomalies, soulevées notamment en 1832 [5] et dès 1826 pour le mercure [4]. Il se base sur l'analogie de propriétés entre l'azote et le phosphore, par exemple dans NH_3 et PH_3 , pour prévoir la densité de vapeur du phosphore : les résultats des mesures sur le phosphore lui-même donnent une valeur double ! (le phosphore est sous forme P_4 et l'azote N_2).

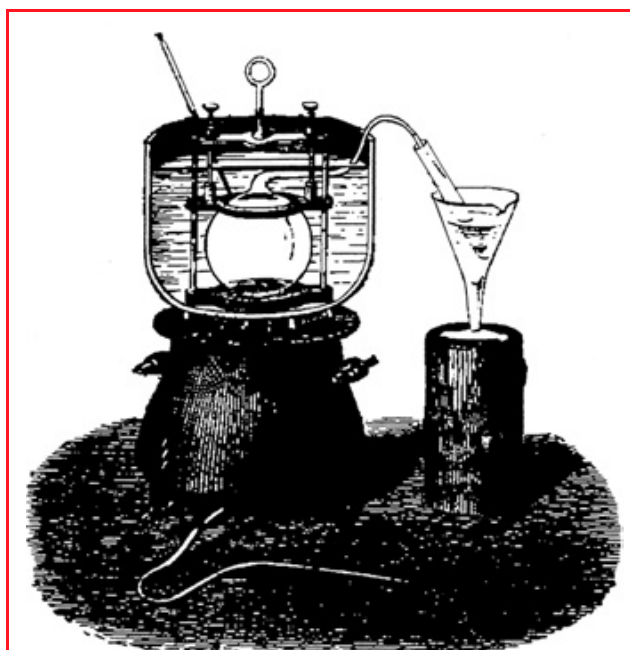


Figure 1 - Méthode de mesures des densités de vapeur qui permet des mesures à température élevée (1826). Le col du ballon d'environ 300 mL est étiré à la lampe et pesé plein d'air sec ; le ballon est ensuite chauffé et la pointe trempée dans le tube contenant le liquide à analyser ; par refroidissement, le liquide est aspiré dans le ballon et un nouveau chauffage le vaporise. Quand la température est stabilisée à environ 50 °C au-dessus du point d'ébullition, le col est scellé à la hauteur du bain d'huile, la température et la pression notées. Le ballon est ensuite refroidi et pesé avec la partie effilée qui a été détachée. Il est ensuite retourné sur du mercure et la pointe brisée permet l'entrée du mercure dont on mesure ensuite le volume. (Source : réf. [4] et A. Wurtz, *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, t. 1(1), Hachette, Paris, 1869).

Il arrive à des conclusions semblables pour le soufre, l'arsenic et le mercure, pour lesquels les densités de vapeur sont respectivement 3 fois, 2 fois et la moitié de celles attendues !

Face à ces difficultés, le repli s'organise. En 1840, la plupart des chimistes ont rejoint le courant de pensée anti-atomiste, animé notamment par Leopold Gmelin. On ne prêtera bientôt plus d'attention à la loi pourtant empirique de Gay-Lussac, les formules chimiques correspondant tantôt à deux volumes de gaz, tantôt à quatre (un volume correspondant à ce qui deviendra une demi-mole de gaz) ; on revient à des conceptions strictement empiriques sur les « équivalents », proportions selon lesquelles les substances réagissent entre elles ; l'eau redevient HO avec O = 8.

Les poids atomiques ou poids équivalents

Tout d'abord, notons avec J. Fournier [6] que Dumas n'est pas à l'origine du choix de la valeur unité pour le poids atomique de l'hydrogène ; c'est John Dalton, le fondateur de l'atomisme scientifique, qui propose cette valeur dès 1803 puis dans son « *nouveau système de philosophie chimique* » publié à partir de 1808 et qui sera suivi par l'école anglaise, alors que les

chimistes influencés par J. Berzélius adoptent comme base de détermination $O = 100$; ce choix d'une valeur unité n'est d'ailleurs en rien décisif dans la compréhension des phénomènes chimiques, puisque quelle que soit la valeur étalon, les proportions demeurent inchangées. La détermination rigoureuse des poids atomiques sera surtout l'œuvre du chimiste suédois qui y consacra une grande partie de sa carrière, avec des remises à jour régulières à mesure que de nouvelles méthodes de détermination voient le jour : elle fera autorité dans toute l'Europe. Ce qui n'empêche pas Dumas de s'attaquer lui aussi à cette question expérimentale fondamentale, en prise directe avec les débats théoriques du moment. En 1833, il améliore la méthode de dosage de l'azote (figure 2).

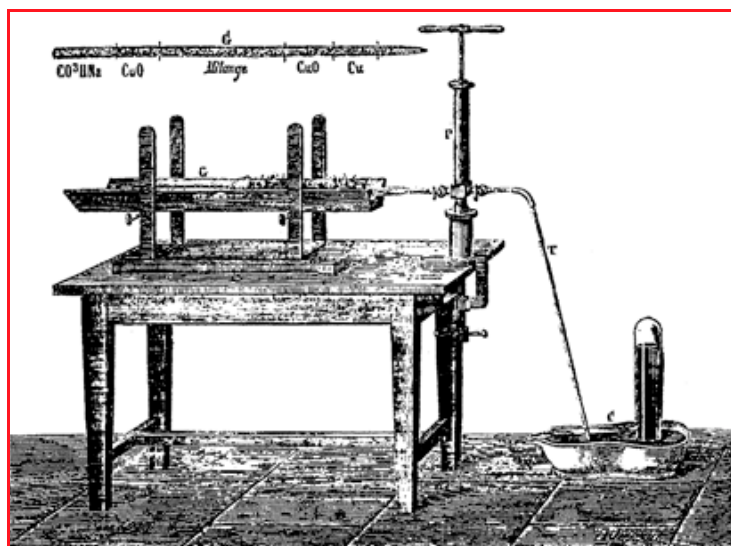


Figure 2 - Méthode d'analyse quantitative de l'azote dans les substances organiques, améliorée par Dumas en 1835. Cette méthode est basée sur la mesure du volume de diazote libéré par combustion d'une quantité connue de substance mélangée à CuO , puis réduction par Cu des oxydes d'azote formés. La phase de purge du dispositif est donc très importante : 1) un vide partiel est fait à l'aide de la pompe (le mercure monte dans le tube dont la hauteur est supérieure à 76 cm) ; 2) le bicarbonate (hydrogénocarbonate) est chauffé et « l'acide carbonique » formé entraîne l'air restant. La cloche graduée remplie de mercure et d'une solution de potasse est alors posée au-dessus de la sortie du tube et le mélange chauffé afin de libérer l'azote ; un nouveau chauffage du bicarbonate entraîne le reste d'azote dans la cloche, l'acide carbonique étant piégé par la potasse. Le volume d'azote humide (à corriger) et la mesure de la pression permettent d'obtenir la composition de la substance. (Source : A. Wurtz, *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, t. 1(2), Hachette, Paris, 1870).

Il reprend avec J. Stas la détermination du poids équivalent du carbone sur laquelle il publie en 1840 les résultats de plusieurs mois de mesures directes de combustion de graphite de différentes provenances et de diamant. Sa conclusion est une remise en cause des résultats de Berzélius admis jusqu'alors, basés quant à eux sur l'analyse du carbonate et de l'oxalate de plomb : la combinaison du carbone est donc de 75 pour 200 d'oxygène, soit $C = 6$ pour $O = 8$, alors que la valeur donnée par Berzélius est 2 % plus élevée. Cela conduit à des analyses erronées des composés organiques, notamment ceux à fort pourcentage en carbone : « *ainsi, tel corps qui était censé exempt*

d'oxygène va en contenir ; dans tel autre la proportion d'oxygène va doubler ou augmenter au moins dans un rapport tel que les formules admises en soient complètement changées » [7].

En fait, les motivations de Dumas vont au-delà : il vient de proposer une théorie très contestée de la substitution dans les composés organiques (voir plus loin) avec laquelle la valeur en vigueur pour le poids atomique du carbone s'accorde mal. Cette détermination est pour lui l'occasion de participer à la réactivation d'une hypothèse formulée en 1815 par le chimiste anglais William Prout, selon laquelle les poids atomiques des éléments sont des multiples de celui de l'hydrogène ; démarche qui peut surprendre venant de quelqu'un qui ne veut pas « *aller plus loin que l'expérience* » : l'hypothèse de Prout conduit nécessairement à l'idée que tous les éléments résultent de la condensation d'un élément primitif, l'hydrogène. Dumas s'engage alors dans un vaste programme de reprise des déterminations des poids atomiques exposé à l'Académie des Sciences à partir de fin 1857 et qui sera publié en 1859 sous forme d'un mémoire « *sur la détermination des équivalents des corps simples* » [8]. Les relations numériques entre les différents poids atomiques y sont examinées en détail, comme par exemple les « triades » déjà mises en évidence par Döbereiner (1829). La proposition de Prout y est invalidée dans sa forme initiale, mais réactivée sous une forme édulcorée plus difficilement contestable, les poids équivalents pouvant être des multiples de la moitié ou du quart de celui de l'hydrogène ! L'hypothèse de Prout sera peu à peu délaissée après les nouvelles déterminations de poids atomiques par J. Stas (1860).

Les radicaux

En ce début de XIX^e siècle, la chimie organique est en plein essor, mais les bases théoriques ayant cours sont issues de la chimie minérale : la théorie dualiste électrochimique élaborée par J. Berzélius règne sans partage sur la chimie européenne (voir encadré). Face à la découverte et la synthèse de nouveaux composés organiques qui arrivent par centaines, les chimistes sont dubitatifs et cherchent à comprendre comment une matière constituée pour l'immense majorité seulement de carbone, hydrogène, oxygène et azote peut donner une telle variété de composés. Les outils disponibles pour étudier ces substances organiques sont essentiellement l'analyse élémentaire, la mesure de densités de vapeurs associée à la loi de Gay-Lussac et les propriétés chimiques observables qui permettent de donner des éléments de classement des substances.

La théorie des radicaux composés a constitué un progrès pour la chimie de l'époque, en jetant un pont entre chimie minérale et organique. On peut dater le début de la réflexion sur les radicaux à la découverte du cyanogène par Gay-Lussac en 1815 ; on observe dès cette époque son comportement de pseudo-halogène

La théorie électrochimique de Berzélius

Très rapidement après la mise au point de la pile de Volta et son utilisation dans l'électrolyse (1800), le chimiste suédois J. Berzélius propose une théorie des combinaisons chimiques fondée sur le rôle de l'électricité, qu'il expose notamment dans son « *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité* » [21] :

« Nous avons observé que lorsque la pile électrique exerce son action dans un liquide conducteur, les éléments de ce liquide se séparent, l'oxygène et les acides sont repoussés du pôle négatif vers le positif, et les corps combustibles, ainsi que les bases salifiables, le sont du pôle positif vers le négatif [...]. Dans l'état actuel de nos connaissances, l'explication la plus probable... est donc : que dans toute combinaison chimique, il y a neutralisation des électricités opposées. [...] Quand les électricités se montrent séparément dans un corps où il y a continuité, elles se trouvent concentrées dans deux points opposés de ce corps... nous ne pouvons concevoir d'électricité libre qu'en conséquence d'une pareille polarité [...].

Mais les moindres parties d'un corps doivent posséder cette polarité ; car on ne peut pas concevoir une portion d'un corps élémentaire qui n'ait point les propriétés du tout [...].

Figurons-nous que dans les molécules d'un corps, l'électricité de l'un des pôles est ou prédominante ou plus concentrée dans un certain point que l'électricité de l'autre pôle... figurons-nous encore qu'il existe dans les moindres parties de chaque corps une

semblable unipolarité spécifique en vertu de laquelle, chez les uns le pôle positif, chez les autres le pôle négatif domine, et nous concevons assez bien comment l'électricité peut se trouver dans les corps... Les corps sont donc électropositifs ou électronégatifs, suivant que l'un ou l'autre pôle y domine ».

Fidèle aux conceptions inaugurées par Lavoisier, Berzélius place l'oxygène au centre de son dispositif : il est l'élément le plus électronégatif (le fluor ou « radical fluorique » est alors identifié mais ne sera isolé qu'en 1886 par Henri Moissan ; il n'est placé qu'en cinquième position par Berzélius dans son classement des éléments par électronégativité décroissante). L'acide sulfurique (SO₃) est négatif par rapport aux oxydes métalliques comme la potasse (KO) puisque le soufre est plus électronégatif que le potassium ; les deux combinaisons de premier ordre SO₃ et KO peuvent donc à leur tour donner une nouvelle combinaison, de deuxième ordre, le sulfate de potasse, qui n'est pas composé de soufre, de potassium et d'oxygène, mais d'acide sulfurique et de potasse, et se note SO₃, KO.

« Ce même point de vue est applicable à la chimie organique, et chaque produit organique peut être considéré comme divisible en oxygène et en un radical composé », proposition tout de même nuancée, cette division électrique ne pouvant être « possible qu'en idée, parce qu'il est probable que, dans la plupart des cas, le radical électropositif, hors de l'oxide construit d'une manière déterminée, ne peut pas exister isolément ».

et il est isolable : il joue donc le rôle d'un élément, au même titre que le chlore, le brome ou l'iode.

Dumas et Boulay fils apportent une contribution décisive avec leur mémoire « *sur les éthers composés* » publié aux Annales en 1827 [9] et qui analyse en détails les dits éthers composés (aujourd'hui **esters**²) obtenus à partir de l'alcool et d'acides oxygénés : nitrique, oxalique, acétique et benzoïque (l'éther [dioxyde d'éthyle] peut être obtenu à partir des acides sulfurique, phosphorique ou arsénique, et est baptisé « éther sulfurique »). Ces éthers composés présentent une apparente contradiction sur le plan de l'analyse ; ainsi l'éther acétique (notre acétate d'éthyle) « *fournit plus de carbone que l'alcool, et cependant l'acide acétique est moins riche en carbone que l'alcool*³. [...] Il a donc bien fallu se résoudre à adopter l'hypothèse qui seule pouvait concilier ces phénomènes contradictoires. [...] Elle consiste à supposer que les éthers composés que nous examinons, sont formés d'un acide oxygéné et d'éther sulfurique »⁴.

Après une reprise des synthèses et analyses de ces éthers composés, Dumas et Boulay livrent leurs conclusions qui valident l'hypothèse précédente :

- « le résultat le plus immédiat de nos recherches consiste à regarder l'éther sulfurique comme une

base salifiable, et l'alcool comme un hydrate d'éther » ;

- en reportant le caractère alcalin sur le gaz hydrogène bi-carboné⁵ (l'éthylène actuel) qui a même capacité de saturation que l'ammoniac, « *on acquiert ainsi la faculté d'embrasser d'un seul coup d'œil les combinaisons les plus variées de cet ordre* » ;
- « *les éthers composés sont des sels de l'hydrogène bi-carboné, sels qui sont anhydres lorsqu'ils sont formés par des hydracides, et hydratés lorsqu'ils le sont par des oxacides* ».

Ces conclusions sont regroupées dans le *tableau I*, « *on y remarquera la ressemblance entre l'ammoniac et l'hydrogène bi-carboné, que nous avons lieu d'espérer qu'on regardera nos opinions comme étant dictées par les faits... si nous nous sommes trompés, le temps et l'expérience feront justice de nos erreurs ; mais dans le point de vue actuel, nos expériences nous paraissent presque forcées* ».

Ces propositions sont conformes à la théorie dualiste de Berzélius qui, d'abord réservé, va rapidement y voir une possibilité de généralisation de sa théorie jusque là limitée aux composés minéraux : il baptisera *éthérine* le radical C⁴H⁴. Les idées sur les radicaux vont évoluer de façon importante avec Liebig et

Tableau I - Analogies de l'ammoniac et du gaz oléfiant (éthylène) proposées par J.-B. Dumas, en appui à sa thèse du caractère alcalin du gaz oléfiant. Ce tableau n'est pas la copie conforme de l'original, mais a été présenté de façon à faire ressortir les analogies soulignées par Dumas ; de nombreuses fautes de typographie, qui rendaient l'analogie moins évidente, ont été corrigées. Les poids atomiques sont ceux utilisés par Dumas et correspondent à C = 6, O = 16, N = 14 (sur la base H = 1) ; la plupart des formules moléculaires sont doublées, sauf notamment celles des anhydrides de monoacides organiques résultant de la condensation de deux molécules d'acide (question qui sera élucidée par Charles Gerhardt en 1853).

	base	acide	eau	base	acide	eau	
gaz oléfiant	2 C ² H ²			AzH ³			ammoniac
hydrate d'hydrogène bi-carboné (alcool)	4 C ² H ²		2 H ² O	AzH ³		H ² O	ammoniac liquide
hydrate d'hydrogène bi-carboné bi-basique (éther sulfurique)	4 C ² H ²		H ² O	2 AzH ³		H ² O	oxyde d'ammonium
hydrochlorate d'hydrogène bi-carboné	2 C ² H ²	HCh		AzH ³	HCh		hydrochlorate d'ammoniac
acétate d'hydrogène bi-carboné hydraté (éther acétique)	4 C ² H ²	C ⁸ H ⁶ O ³	H ² O	2 AzH ³	C ⁸ H ⁶ O ³	H ² O	acétate d'ammoniac hydraté
benzoate d'hydrogène bi-carboné hydraté (éther benzoïque)	4 C ² H ²	C ²⁸ H ¹⁰ O ³	H ² O	2 AzH ³	C ²⁸ H ¹⁰ O ³	H ² O	benzoate d'ammoniac hydraté
oxalate d'hydrogène bi-carboné (éther oxalique)	4 C ² H ²	C ⁴ O ³	H ² O	2 AzH ³	C ⁴ O ³	H ² O	oxalate d'ammoniac cristallisé et desséché

Wöhler qui, après leurs travaux sur l'essence d'amandes amères (1832), admettent l'existence du radical *benzoyle*, contenant donc de l'oxygène, ce qui contribue à banaliser cet élément qui avait un statut privilégié depuis Lavoisier. Un pas de plus sera accompli par Bunsen avec le radical *cacodyle* qui contient de l'arsenic !

Dumas va être concurrencé sur son terrain par Berzélius lui-même, qui fait en 1833 des propositions visant à intégrer complètement les éthers dans son schéma dualiste où l'oxygène joue un rôle central. La base de son hypothèse est le radical *ammonium*. L'idée de ce radical est de Humphry Davy (1810) qui considère que l'amalgame d'ammonium est constitué de mercure et d'une substance analogue aux métaux,

l'ammonium contenant lui-même de l'ammoniac et de l'hydrogène ; cette idée sera propagée par Ampère et Berzélius. Les sels d'ammonium peuvent alors être assimilés aux autres sels (*tableau II*) :

Berzélius en vient à réfuter l'idée de Dumas selon laquelle l'eau est toute formée dans l'alcool et l'éther sulfurique ; selon lui, l'alcool et l'éther sont les oxydes de deux radicaux, respectivement C²H⁶ et C⁴H¹⁰ (C = 12) ; les éthers composés (**esters**) deviennent intégrables dans sa théorie des sels (*tableau III*). Liebig est plutôt favorable aux propositions de Berzélius⁶ et admet dans un premier temps le radical éthyle.

Tous les éléments d'un débat animé entre les trois ténors de la chimie européenne, Berzélius, Dumas et Liebig, sont réunis et ils ne s'en priveront pas. Des

Tableau II - Le radical ammonium dans la théorie dualiste de J. Berzélius (le poids atomique attribué au potassium par Berzélius est alors double de la valeur actuelle, celui de l'ammonium est correct mais doublé dans les composés).

chlorure d'ammonium	N ² H ⁸ Cl ²	KCl ²	chlorure de potassium
sulfate d'ammoniac	N ² H ⁸ O, SO ³	KO, SO ³	sulfate de potasse
nitrate d'ammoniac	N ² H ⁸ O, N ² O ⁵	KO, N ² O ⁵	nitrate de potasse
acétate d'ammoniac	N ² H ⁸ O, C ⁴ H ⁶ O ³	KO, C ⁴ H ⁶ O ³	acétate de potasse

travaux de Regnault (1835) vont conduire aussi bien Dumas que Liebig à abandonner leur radicaux respectifs *éthérine* et *éthyle*, et Liebig en propose un nouveau : le radical *acétyle* C⁴H⁶ (C = 12) pendant du radical *amidogène* N²H⁴ !

On aura donc vu apparaître successivement 3 radicaux hydrocarbonés pour décrire les mêmes composés : C⁴H⁴ (Dumas), C⁴H⁵ (Berzélius) et C⁴H³ (Liebig)⁷. Les relations scientifiques tumultueuses entre

Tableau III - Le radical éthyle et les esters, vus par J. Berzélius.

éther	$C^4H^{10}O$	KO	potasse
chlorure d'éthyle	$C^4H^{10}Cl^2$	KCl ²	chlorure de potassium
éther acétique	$C^4H^{10}O, C^4H^6O^3$	KO, $C^4H^6O^3$	acétate de potasse
éther nitrique	$C^4H^{10}O, N^2O^5$	KO, N^2O^5	nitrate de potasse

Dumas et Liebig connaîtront une embellie de courte durée au cours de l'année 1837, où ils iront jusqu'à publier en commun deux articles importants. L'un à propos de l'acide citrique [10] où ils vont réactiver la théorie de Davy sur les acides : les acides organiques rejoignent le groupe des hydracides, les sels étant formés non par la juxtaposition de l'acide et de la base (théorie dualiste de Berzélius), mais « dans ces combinaisons, l'hydrogène est remplacé en tout ou en partie par ses équivalents métalliques ». L'autre article est une « note sur l'état actuel de la chimie organique » où les deux auteurs prononcent un vibrant plaidoyer en faveur des radicaux composés :

« Comment, à l'aide des lois de la Chimie minérale, peut-on expliquer, classer les êtres si variés qu'on retire des composés organisés, et qui presque tous sont formés seulement de charbon, d'hydrogène et d'oxygène, éléments auxquels l'azote vient s'ajouter quelques fois ?

[...] Eh bien, nous ne craignons pas de le dire, et ce n'est pas de notre part une assertion émise à la légère : cette grande et belle question est aujourd'hui résolue [...].

Ainsi, la chimie organique a ses éléments à elle, qui tantôt jouent le rôle qui appartient au chlore ou à l'oxygène dans la chimie minérale, qui tantôt au contraire jouent le rôle de métaux. Le cyanogène, l'amide, le benzoyle, les radicaux de l'ammoniaque, des corps gras, des alcools et des corps analogues, voilà les vrais éléments sur lesquels la chimie organique opère, et non point sur les éléments définitifs qui n'apparaissent qu'alors que toute trace d'origine organique a disparu [...].

Dans la chimie minérale, les radicaux sont simples ; en chimie organique, les radicaux sont composés, voilà toute la différence.[...] Si les radicaux de la chimie minérale, si l'oxygène, si le soufre, si les métaux sont des corps composés, nul ne saurait prévoir quand et comment leur décomposition pourra s'opérer. Si elle est possible, cette décomposition exige l'emploi de forces qui nous sont inconnues [...] » [11].

Le programme des deux auteurs est donc de « découvrir les radicaux, les étudier, les caractériser ». Programme quelque peu ambitieux quand on voit à quelles variations donne lieu le concept de radical à cette époque. Son prolongement « naturel » est la tentative d'isoler ces radicaux comme on a isolé les éléments et le cyanogène.

Rapidement, le sens du mot radical va évoluer suite à la théorie des noyaux de Laurent et celle des types de

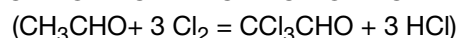
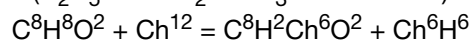
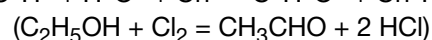
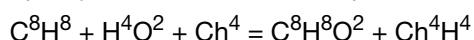
Dumas. Charles Gerhardt fera également progresser cette notion qui va s'éloigner de l'idée de groupements chimiques isolables. Gerhardt nie la préexistence de l'eau dans les substances organiques : selon lui, quand deux corps réagissent l'un sur l'autre, l'un perd un élément (hydrogène) qui s'unit à un élément

(oxygène) de l'autre corps, pour produire une combinaison stable (eau) tandis que les résidus se combinent ensemble.

La substitution

La loi des substitutions ou métalepsie (1834)

L'histoire commence lorsque Gay-Lussac observe que l'action du chlore sur la cire produit une intégration de ce dernier en volume égal à celui d'hydrogène éliminé. A la suite de ses propres travaux, Dumas présente le 13 janvier 1834 à l'Académie des Sciences, un Mémoire intitulé « Recherches de chimie organique, relatives à l'action du chlore sur l'alcool. Loi des substitutions ou métalepsie » dans lequel il se livre à une étude détaillée d'un nouveau composé (isolé notamment par Liebig) issu de l'action du chlorure de calcium sur l'alcool, purifié en milieu sulfurique, qu'il nommera **chloroforme** de formule $C^4H^2Ch^6$ ($CHCl_3$) ; il prépare également le bromoforme et l'iodoforme. Mais surtout, il s'intéresse au chloral obtenu par l'action du chlore sec sur l'alcool absolu. L'analyse conduit à la formule $C^8H^2O^2Ch^6$ (CCl_3CHO). Il conclut que « l'alcool conserve son carbone intact, son oxygène entier, et il perd dix atomes d'hydrogène sur douze, en gagnant six atomes de chlore... L'hydrogène de l'eau⁸ disparaît sans être remplacé par le chlore... à partir de ce point, qui marque la limite à laquelle toute l'eau de l'alcool a disparu, l'action du chlore rentre dans la règle indiquée plus haut. Il nous reste en effet un premier résidu, $C^8H^8O^2$ (C_2H_4O) qui en perdant H^6 , gagne précisément Ch^6 » selon les deux étapes (notation actuelle entre parenthèses) :



« Le chlore possède le pouvoir singulier de s'emparer de l'hydrogène de certains corps, en le remplaçant atome par atome. Cette loi de la nature, cette loi ou théorie des substitutions, m'a paru digne d'un nom particulier. Je propose de l'appeler **métalepsie** » [12]. Berzélius, dont la théorie dualiste électrochimique règne sans partage sur la chimie européenne, flairer le danger et l'exprime clairement dans une lettre à l'Académie des Sciences : « La théorie des substitutions établie par M. Dumas, dans laquelle, par exemple, le chlore peut échanger l'hydrogène, en se mettant, à nombre égal d'atomes, à sa place, m'a paru

d'une influence nuisible aux progrès de la science : elle jette un faux jour sur les objets, et empêche d'en distinguer les véritables formes... Un élément aussi électronégatif que le chlore, ne saurait jamais entrer dans un radical organique : cette idée est contraire aux premiers principes de la chimie ; sa nature électronégative et ses affinités puissantes feront qu'il ne pourra s'y trouver que comme élément d'une combinaison qui lui soit particulière » [13].

Sans doute effrayé lui-même par les implications théoriques de ses résultats, Dumas se tient sur une ligne empiriste, en accord avec le courant positiviste qui a cours à l'Académie des Sciences : « Mais je n'ai jamais dit que le nouveau corps formé par substitution, eut le même radical, la même formule rationnelle que le premier. J'ai dit tout le contraire en cent occasions. M. Berzélius me prête là une opinion qui n'est pas la mienne ; que celui qui voudra la revendiquer pour lui la soutienne : elle ne me concerne pas » [14]. Celui qui est visé sans être nommé est Auguste Laurent, un temps collaborateur de Dumas.

Auguste Laurent et la théorie des combinaisons organiques (1836)

Dans le cadre de sa thèse de doctorat préparée au début dans le laboratoire de Dumas, avec qui les relations sont déjà conflictuelles, Laurent propose dès 1836 une « théorie des combinaisons organiques » (théorie des noyaux) dans laquelle il considère que « toutes les combinaisons organiques dérivent d'un hydrogène carboné, radical fondamental, qui souvent n'existe plus dans les combinaisons mais y est représenté par un radical dérivé renfermant autant d'équivalents que lui [...] Le chlore, le brome, etc. existant dans une combinaison, mais hors du radical, on pourra les enlever à l'aide de la chaleur, des alcalis ou autres agents, et non s'ils existent dans le radical. Si on enlève du carbone à une combinaison, elle sortira de la série et renfermera un nouveau radical ; celui-ci appartiendra à une autre série » [15] (tableau IV).

Laurent a une formation de cristallographe et il a, selon J. Jacques, « le sens presque physique [...] de la réalité des atomes et de leur arrangement » [16]. Dans son travail de thèse de doctorat, il avance l'idée d'une possible architecture moléculaire. Avant même la soutenance de sa thèse, il se fait sèchement et

publiquement « remettre à sa place » par Dumas dans une de ses leçons au Collège de France : « Je me dois à moi-même, je dois à mes jeunes camarades ou élèves, de leur dire ici ma pensée sans détour. C'est avec regret que je vois de jeunes chimistes, si capables de faire un usage précieux de tous leurs moments, en consacrer même une petite partie à combiner vaguement des formules d'une manière plus ou moins probable, plus ou moins possible » [17]. C'est seulement deux ans après sa réponse à Berzélius que Dumas va faire le pas théorique, à la suite notamment de ses propres travaux sur les composés organiques chlorés.

La théorie des types chimiques (1840)

Après avoir été longtemps seul, Dumas a rallié à ses vues les plus grands noms européens, comme Graham en Angleterre, ou Liebig en Allemagne, qui l'avait durement combattu. Il est amené à faire ses propositions après une longue réflexion commencée donc avec ses travaux sur le chloral, avec également ceux de Malaguti sur les éthers, qui peuvent perdre deux équivalents d'hydrogène pour gagner deux équivalents de chlore sans perdre leurs propriétés : « l'éther chloré est toujours de l'éther ».

Ce sont ses propres travaux sur l'acide trichloracétique (1839) qui vont le conduire à raffermir ses convictions théoriques : l'acide acétique peut lui aussi avoir tous ses hydrogènes⁹ substitués par du chlore « sans altérer en rien ses propriétés que j'appelle fondamentales ; l'acide acétique chloré est toujours de l'acide acétique ».

« Voilà donc un nouvel acide organique dans lequel il entre une quantité de chlore très considérable, et qui n'offre aucune des réactions du chlore, dans lequel l'hydrogène a disparu, remplacé par du chlore, et qui n'a éprouvé, de cette substitution si étrange qu'un léger changement dans ses propriétés physiques. Tous les caractères essentiels de la substance sont demeurés intacts » [18].

Il généralise de la façon suivante : « Je range donc dans un même genre, ou ce qui revient au même, je considère comme appartenant au même type chimique, les corps qui renferment le même nombre d'équivalents, unis de la même manière, et qui jouissent des mêmes propriétés fondamentales » [19].

Ainsi, parmi les composés connus à l'époque, font par exemple partie d'un même type chimique :

- ♦ le chloroforme, le bromoforme, l'iodoforme ;
- ♦ le gaz oléfiant (éthylène ou hydrogène bicarboné) et ses dérivés chlorés ;
- ♦ l'acide acétique et l'acide trichloracétique...

Dumas prend en compte dans sa théorie, les travaux de son élève Regnault, qui développe le concept de « types mécaniques » : font partie du même type mécanique les composés qui dérivent l'un de l'autre par substitution mais qui peuvent avoir des propriétés chimiques différentes. Le type chimique est en quelque sorte un sous-ensemble du type mécanique

Tableau IV - Formules d'A. Laurent illustrant sa théorie des noyaux.

	formule de Laurent	formule actuelle
méthylène	C^4H^4	CH_2
méthylide	$C^4H^2O + H^2O$	H_2CO
acide formique	$C^4H^2O + O^2$	$(HCO)_2O$
chloroforme	$C^4Cl^4 + H^2Cl^2$	$CHCl_3$
bromoforme	$C^4Br^4 + H^2Br^2$	$CHBr_3$

Tableau V - Formules de J.-B. Dumas illustrant sa théorie des types.

	formule de Dumas	substitution		
gaz des marais (méthane)	$C^4H^2H^6$		même type chimique	même type mécanique
chloroforme	$C^4H^2Ch^6$	6 H → 6 Ch		
bromoforme	$C^4H^2Br^6$	6 H → 6 Br		
éther méthylique	C^4OH^6	2 H → 1 O		
acide formique (anhydre)	$C^4H^2O^3$	6 H → 3 O		

(tableau V). Avec les types chimiques, on voit apparaître, même si Dumas s'en défend, les premiers éléments vers une prise en compte de formules développées, mais la route est encore longue.

Il y a incontestablement un air de famille avec les propositions de Laurent en 1836 (tableau IV). Dumas rend d'ailleurs discrètement hommage à son ancien élève en présentant sa théorie des types à l'Académie des Sciences : «...la principale difficulté que l'on oppose au rapprochement de l'acide acétique et de l'acide chloracétique consiste dans le rôle semblable qu'on est forcé d'attribuer au chlore et à l'hydrogène, il importe de remarquer ici que M. Laurent a insisté sur l'identité du rôle du chlore avec celui de l'hydrogène dans les corps formés par substitution, longtemps avant que l'expérience eût prononcé d'une manière positive à cet égard » [19]. Le propos ne va pas jusqu'à lui accorder l'antériorité de la théorie, ce qui met une fois de plus en rage A. Laurent qui revendique de façon très sèche l'antériorité dans une lettre à l'Académie des Sciences.

La fin de la théorie dualiste électrochimique

Avec sa théorie des types chimiques, Dumas dépasse ses conceptions maintes fois proclamées : il va « plus loin que l'expérience ». L'affrontement avec Berzélius est inévitable, et il l'aborde de façon frontale. A la suite de ses travaux conduisant à sa loi de la *métalepsie*, Dumas s'accrochait à l'idée d'une loi purement expérimentale, un simple constat. Deux ans plus tard, sa position théorique liée au poids des idées dominantes devient intenable en face des faits expérimentaux accumulés, il se décide à attaquer la forteresse :

« A-t-on ôté à l'acide acétique tout son hydrogène, l'a-t-on remplacé par du chlore, nous disons que l'acide acétique et l'acide chloracétique ont le même arrangement moléculaire, et qu'ils doivent offrir les mêmes réactions générales tant que leur molécule ne sera pas détruite. Pressé par les convenances du système électrochimique, M. Berzélius, tout au contraire, fait de l'acide chloracétique un corps à part dans lequel il arrange les éléments en deux groupes qu'il suppose combinés. L'acide chloracétique devient pour lui un composé d'acide oxalique et de chlorure de

carbone, formule que rien ne justifie ; car l'acide chloracétique traité par la potasse devrait donner du chlorure de potassium et de l'oxalate de potasse, tandis que dans mon expérience il donne en réalité de l'acide carbonique et du chloroforme » [19].

Dumas conclut son mémoire sur la théorie des types : « Il ne faut plus se dissimuler que deux systèmes d'idées sont en présence. L'un qui a pour appui toute l'autorité du passé, les droits acquis d'une possession paisible, presque séculaire maintenant, l'assentiment tacite d'un grand nombre de chimistes, et qui compte parmi ses défenseurs et à leur tête, un savant illustre entre les plus illustres, M. Berzélius. L'autre, qui consiste à dire que les corps formés du même nombre d'équivalents chimiques, unis de la même manière, appartiennent au même type moléculaire et souvent au même type chimique » [19].

De plus en plus contestée, la théorie de Berzélius sera abandonnée dès sa mort en 1848 ; quant à la portée novatrice des idées de Laurent, elle ne sera reconnue qu'après la publication posthume de son ouvrage « *Méthode de chimie* » en 1854¹⁰.

Quitte à ternir l'image du héros positif véhiculée dans la plupart des biographies, on pourra admettre à propos de son contentieux avec Laurent, que les qualités humaines de Dumas ne furent peut-être pas toujours à la hauteur de ses qualités scientifiques. Fort de sa situation dominante sur la chimie française, il put se faire attribuer des mérites qui étaient en partie ceux de Laurent, lequel avait le tort de ne pas accepter la soumission au maître. Dumas lui vouera une rancune tenace (ainsi qu'à Charles Gerhardt) et agira en coulisse pour empêcher le bouillant chercheur d'obtenir une situation digne à Paris, y compris quand il sera atteint puis finalement emporté par la tuberculose. « Ces gens-là, non seulement accaparent toutes les places, mais veulent encore empêcher qu'on gagne sa vie en travaillant » (Ch. Gerhardt, lettre à son épouse, 15/03/1849). Dumas verra le point culminant de sa gloire en devenant député du Nord en 1849 (« Je l'ai vu hier à l'Assemblée, les portes ne sont pas assez larges quand il fait son entrée », écrit Ch. Gerhardt à Chancel le 5 juin 1849) et surtout Ministre de l'Agriculture et du Commerce de Louis-Napoléon Bonaparte (1849-1851) à la suite de la victoire des conservateurs à ces élections législatives. En 1883, 30 ans après la mort de Laurent et 27 ans après celle

de Gerhardt, dont les apports à la chimie étaient depuis longtemps reconnus, la rancune n'est pas éteinte : Dumas, en rappelant les grands noms de ses prédécesseurs et contemporains, « oublie » de citer ces deux chimistes !

Remerciements

Merci à Sylvain Gérard (North Carolina State University, États-Unis) pour l'aide apportée à la rédaction de cet article.

Notes

- 1 La loi périodique de Mendeleev ne sera établie dans sa première version qu'en 1869, après plusieurs tentatives, dont celle de Dumas, de classement des éléments.
- 2 Les composés obtenus par action des acides sur l'alcool sont classés dans le groupe des éthers : ils concernent aussi bien l'éther sulfurique (oxyde de diéthyle) que les esters d'acides organiques.
- 3 L'acide acétique $C^8H^6O^3$ (C = 6) de Dumas correspond à notre anhydride ; il contient 47 % de C, l'alcool 52 % alors que l'éther acétique en contient 54,5 % !
- 4 La formule de l'acétate d'éthyle exprimée pour 4 volumes (2 moles) avec C = 6 serait $C^{16}H^{16}O^4$, formule identique à celle obtenue par juxtaposition d'un volume d'acide acétique (anhydre) $C^8H^6O^3$ et d'un volume d'éther sulfurique $C^8H^{10}O$. Cette juxtaposition est conforme à la théorie dualiste de Berzélius (*encadré*).
- 5 L'éther sulfurique étant lui-même un hydrate d'hydrogène bi-carboné $2 C^4H^4, H^2O$ (C = 6).
- 6 Il se différencie de lui par sa conception de l'alcool qu'il considère comme un hydrate d'éther C^4H^{10}, H^2O alors que Berzélius propose la forme oxyde de C^2H^6 , sans prendre en considération la contradiction avec les densités de vapeurs et les propositions d'Avogadro.
- 7 Ces trois formules sont données avec C = 6.
- 8 L'alcool est considéré comme un hydrate de « l'hydrogène carboné » (éthylène) de formule $C^8H^8, 2H^2O$ ou C^8H^8, H^4O^2 (voir plus haut).
- 9 Dumas considère l'acide comme une association d'un anhydride et d'eau, lequel anhydride n'a pu être préparé. Il le sera par Gerhardt en 1852. A partir de ces pré-supposés, tous les hydrogènes sont substitués par le chlore dans l'acide trichloracétique.
- 10 Sur le caractère novateur des idées de Laurent, voir notamment l'ouvrage de M. Blondel-Mégrelis [20].

Références

- [1] Senet J.-P., *L'Act. Chim.*, mai 2001, p. 40.
- [2] Dumas J.-B., *Traité de chimie appliquée aux arts*, Paris, 1828.
- [3] Dumas J.-B., *Leçons de philosophie chimique*, Gauthier-Villars, Paris, 1937, p. 178 (*leçon du 28 mai 1836*).
- [4] Dumas J.-B., *Ann. Chim. Phys.*, 1826, (2)33, p. 337 (*Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique*).
- [5] Dumas J.-B., *Ann. Chim. Phys.*, 1832, (2)49, p. 210 (*sur la densité de vapeur du phosphore*); *Ann. Chim. Phys.*, 1832, (2)50, p. 170 (*Dissertation sur la densité de vapeur de quelques corps simples*).
- [6] Fournier J., *L'Act. Chim.*, juillet-août 2001, p. 70.
- [7] Dumas J.-B., Stas J., *Ann. Chim. Phys.*, 1840, (3)1, p. 5.
- [8] Dumas J.-B., *C.R. Acad. Sci.*, 1857, 45, p. 709; *C.R. Acad. Sci.*, 1858, 46, p. 952; *C.R. Acad. Sci.*, 1858, 47, p. 1026; *Ann. Chim. Phys.*, 1859, (3)55, p. 129; *Mémoire sur les équivalents des corps simples*, Mallet-Bachelier, Paris, 1859.
- [9] Dumas J.-B., Boulay P. fils, *Ann. Chim. Phys.*, 1827, (2)37, p. 15.
- [10] Dumas J.-B., Liebig J., *C.R. Acad. Sci.*, 1837, 5, p. 863.
- [11] Dumas J.-B., Liebig J., *C.R. Acad. Sci.*, 1837, 5, p. 567.
- [12] Dumas J.-B., *Mémoires Acad. Sci.*, 1835, 15, p. 519.
- [13] Berzélius J., *C.R. Acad. Sci.*, 1838, 6, p. 629 (*lettre à M. Pelouze, séance du 7 mai 1838*).
- [14] Dumas J.-B., *C.R. Acad. Sci.*, 1838, 21, p. 647 (*séance du 7 mai 1838*).
- [15] Laurent A., *Ann. Chim. Phys.*, 1836, 61, p. 125.
- [16] Jacques J., *Bull. Soc. Chim. France*, 1954, p. D.31.
- [17] Dumas J.-B., *Leçons de philosophie chimique*, Gauthier-Villars, Paris, 1937, p. 219 (*leçon du 11 juin 1836*).
- [18] Dumas J.-B., *C. R. Acad. Sci.*, 1839, 8, p. 609.
- [19] Dumas J.-B., *C.R. Acad. Sci.*, 1840, 10, p. 149 (*Mémoire sur la loi des substitutions et la théorie des types*).
- [20] Blondel-Mégrelis M., *Dire les choses, Auguste Laurent et la méthode chimique*, Vrin, Paris, 1996.
- [21] Berzélius J., *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité*, Méquignon-Marvis, Paris, 1819.

Christian Gérard

est maître de conférences à l'université de Reims Champagne-Ardenne*.



* Université de Reims-Champagne-Ardenne, Groupe de recherches en chimie inorganique (GRECI), BP 1039, 51687 Reims Cedex 2. Tél. : 03 26 91 31 42. Fax : 03 26 91 32 43. E-mail : christian.gerard@univ-reims.fr