

Aspects historiques de l'isolement du fluor

Les travaux d'Henri Moissan et de ses collaborateurs directs jusqu'au début du XX^e siècle

Claude Viel

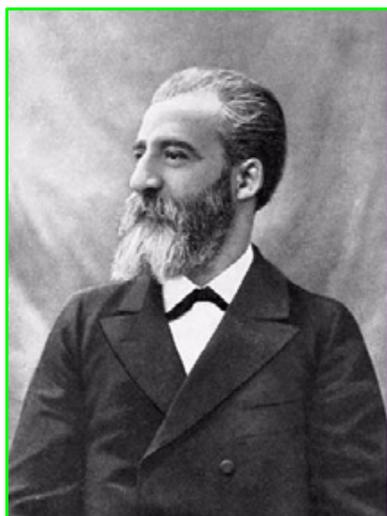
Résumé L'isolement du fluor constitua un défi pour de nombreuses générations de chimistes, par suite de sa réactivité exceptionnelle avec la plupart des éléments et composés chimiques ; il attaque, entre autres, à température ordinaire le verre et les différents matériaux d'expérience, à l'exception du platine. En opérant à très basse température (- 50 °C) l'électrolyse du fluorure d'hydrogène liquide rendu conducteur par une petite quantité de bifluorure de potassium fondu (fluorure acide de potassium) (KF.HF), Henri Moissan isola ce corps simple le 26 juin 1886. Il en perfectionna la préparation, étudia systématiquement ses propriétés physiques et sa réactivité chimique et prépara, seul ou avec certains de ses élèves (Lebeau, Meslans, Poulenc), des fluorures inorganiques et des dérivés organofluorés, un certain nombre d'entre eux ayant fait l'objet de recherches personnelles de ces mêmes collaborateurs.

Mots-clés Henri Moissan, fluor, isolement, propriétés, fluorures inorganiques, dérivés organofluorés, historique.

Abstract **Historic of fluorine isolation: studies of Henri Moissan and his "advanced students" until the beginning of XX^e century**

The fluorine isolation has been a challenge for many chemist generations as a result of its very great reactivity with the glass and the different experimental instruments, except platinum. Electrolysing at - 50 °C liquid hydrogen fluoride containing a small amount of potassium bifluoride (KF.HF), Henri Moissan isolated fluorine on June 1886. Then he perfected its preparation method, studied systematically its physic properties and its chemical reactivity, prepared, alone or with "advanced students" (Lebeau, Meslans, Poulenc), some inorganic fluorides and organofluorocompounds.

Keywords Henri Moissan, fluorine, isolation, properties, inorganic fluorides, organofluorocompounds, historic.



Henri Moissan (1852-1907).

En 1906, le prix Nobel de chimie était attribué pour la première fois à un savant français, Henri Moissan, professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, puis à la Sorbonne, pour deux découvertes fondamentales : l'isolement du fluor, et la mise au point du four électrique qui porte son nom et qui ouvrait la voie à la chimie des hautes températures.

Lors de l'isolement du fluor en 1886, Henri Moissan avait 34 ans. A elle seule, cette découverte magistrale aurait pu lui valoir largement le prix Nobel.

Après le fluor, Moissan orienta ses travaux vers la synthèse du diamant, et pour cela, il lui était nécessaire d'obtenir des températures très élevées et de très fortes pressions. En 1892, alors qu'il a 40 ans, il met au point un four électrique qui lui permettra d'obtenir des températures de l'ordre de 3 500 °C, les plus élevées alors connues.

Ces deux découvertes fondamentales ont eu des conséquences scientifiques et économiques incalculables. L'année 2006, année du centenaire de l'attribution de ce prix Nobel, se caractérisera par toute une série de manifestations nationales en l'honneur d'Henri Moissan. Elles coïncideront, à quelques mois près, avec le centième anniversaire de la mort de ce grand scientifique disparu en février 1907, deux mois après avoir reçu la très haute distinction de l'Académie royale des sciences de Suède.

Cette mise au point présente ses travaux sur le fluor, son isolement, sa réactivité chimique, l'obtention et l'étude de fluorures inorganiques et de composés organofluorés, ainsi que ceux de ses élèves, Paul Lebeau, Maurice Meslans et Camille Poulenc, réalisés jusqu'aux premières années du XX^e siècle.

L'isolement du fluor

Après s'être orienté vers la chimie minérale en étudiant pour sa thèse de doctorat ès sciences, soutenue en 1880, les oxydes de la famille du fer, puis tout naturellement ceux du chrome, Moissan [1-2], devenu professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris en 1882, décida de frapper un grand coup en entreprenant d'isoler le fluor.

Son ambition scientifique était grande. C'était un homme de défi et un habile expérimentateur. Rien ne lui paraissait impossible.



Edmond Frémy (1814-1894).

Edmond Frémy était passé tout près de la solution [5], mais qu'il était réservé à Henri Moissan d'isoler effectivement le fluor. Frémy a longtemps revendiqué la paternité de cet isolement car, lors de l'électrolyse des fluorures de calcium ou de potassium fondus, il avait en effet constaté le dégagement d'un gaz décomposant l'eau avec production d'acide fluorhydrique. Toutefois, à la température à laquelle il opérait, Frémy ne pouvait aller plus loin dans l'isolement du fluor, et s'il écrit en 1890 « *J'ai donc isolé le fluor* » dans sa dernière Notice de travaux, dans une lettre datée du 1^{er} juin 1891 retrouvée dans les archives de l'Académie des sciences, il appuie chaleureusement la candidature d'Henri Moissan à l'Académie, lui reconnaissant entièrement la paternité de la découverte : « *Vous savez que l'isolement du fluor par M. H. Moissan est une des plus grandes découvertes de la chimie minérale ; elle peut avoir pour la science des conséquences incalculables.* »

Étudiant les travaux de ses devanciers, Moissan fut vite convaincu qu'il fallait aborder le problème de l'isolement du fluor par d'autres voies. C'est ainsi qu'il étudia tout d'abord la décomposition de composés fluorés gazeux (fluorures de silicium, de bore et d'arsenic, tri- et pentafluorures de phosphore) sous l'influence de la température élevée obtenue par les décharges électriques fournies par la bobine d'induction de Ruhmkorff. Il étudia ensuite l'action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore et de silicium. Ces essais lui ayant montré la présence fugitive de petites quantités de fluor, il en conclut à l'impossibilité effective d'isoler ce corps simple à température élevée et en déduisit alors que seule l'électrolyse de sels fluorés, à basse température, pouvait le conduire au succès. C'est ainsi qu'il aborda l'électrolyse du trifluorure d'arsenic qui, formé à partir d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps gazeux, le fluor, devait pour lui être le « candidat » idéal pour l'isolement du fluor. Il montra qu'on pouvait rendre ce sel meilleur conducteur par addition d'un fluorure métallique, et que le bifluorure de potassium (fluorure acide de potassium, « sel de Frémy ») (KF.HF) fondu était le composé qui donnait le meilleur résultat. Lors de ces expériences, il constata que la décomposition du trifluorure d'arsenic s'effectue bien, mais que le gaz formé est absorbé aussitôt par le trifluorure qui est transformé en pentafluorure, composé qu'il essaya vainement de préparer pour le soumettre à l'électrolyse. Il procéda alors, avec succès cette fois, à l'électrolyse à basse

C'est ainsi que dès 1883, il porte ses efforts sur l'isolement de ce corps simple dont l'existence n'était plus mise en doute, mais qui n'avait pu être encore isolé par suite de sa réactivité exceptionnelle avec la plupart des éléments et composés chimiques. C'est ce qui explique que les efforts de plusieurs générations de chimistes pour obtenir cet élément étaient restés vains [3-4]. Il convient toutefois de signaler ici qu'en 1856,

température (- 50 °C) du fluorure d'hydrogène, liquide à cette température, préparé selon Frémy par décomposition du bifluorure de potassium fondu, et rendu conducteur par une petite quantité de bifluorure résiduelle. L'électrolyse avait été conduite dans un tube en U en platine, avec des électrodes de même métal, et le gaz obtenu, le fluor, à peine teinté en jaune, très toxique, s'avérait un oxydant puissant, enflammant les matières organiques à son contact et s'unissant directement, souvent violemment, avec tous les éléments sauf l'azote [6].

Pour la première fois, le fluor avait été préparé en quantité notable et nettement caractérisé.

Henri Moissan a toujours reconnu l'importance extrême des travaux de Frémy dans le domaine de l'isolement du fluor, écrivant : « *...le Mémoire de ce savant comportait un si grand nombre d'expériences, qu'il semble avoir découragé les chimistes, arrêté l'essor de nouvelles études. Depuis 1856, date de la publication du Mémoire de M. Frémy, les recherches sur l'acide fluorhydrique et l'isolement du fluor sont peu nombreuses. La question paraît subir un temps d'arrêt.* » Effectivement, il y eut fort peu de travaux réalisés jusqu'au début des recherches de Moissan en 1883 [4].

Le 28 juin 1886, Henri Debray annonçait à l'Académie des sciences le succès de Moissan et présentait une courte Note de celui-ci [6], dans laquelle il manifeste son extrême prudence justifiée par les insuccès subis par ses devanciers : « *On me permettra de ne pas tirer de conclusions définitives de cette action du courant sur l'acide fluorhydrique. On peut faire, en effet, diverses hypothèses sur la nature du gaz dégagé ; la plus simple serait que l'on se trouve en présence de fluor...* » Suite à cette Note, l'Académie désigna une Commission composée de chimistes de renom (Berthelot, Debray et Frémy), qui fut chargée de constater l'exactitude des travaux de Moissan [7]. Pour la circonstance, celui-ci prépara avec de multiples soins du fluorure d'hydrogène particulièrement pur. L'expérience tourna à l'échec car, par suite de la conductivité électrique trop faible du fluorure d'hydrogène pur, l'électrolyse ne put s'effectuer. La Commission repartit fort déçue. Moissan trouva rapidement l'explication de cet échec : lors de sa première expérience, une petite quantité de bifluorure de potassium avait été entraînée, rendant ainsi le fluorure d'hydrogène conducteur. L'échantillon préparé pour l'expérience devant la Commission de l'Académie était pur, anhydre et isolant. Il convenait donc d'ajouter une petite quantité de bifluorure de potassium pour rendre le fluorure d'hydrogène conducteur. Avoir compris cela fut le trait de génie de Moissan. La Commission convoquée de nouveau put constater le dégagement de fluor et son extraordinaire réactivité [7].

Le 19 juillet 1886, Moissan publie une seconde Note [8] confirmant les observations de la première, mais c'est seulement dans la troisième en date du 26 juillet [9] qu'il conclut de l'ensemble de ses expériences : « *Le gaz que l'électrolyse dégage de l'acide fluorhydrique anhydre ou du fluorhydrate de fluorure [de potassium] fondu est donc bien le fluor.* »

Pour la petite histoire, rappelons qu'un collègue de Moissan a rapporté que le 26 juin 1886, date de la mémorable expérience, Madame Moissan, qui encourageait sans cesse son mari dans ses recherches, promenait leur fils Louis âgé de dix-sept mois dans l'avenue de l'Observatoire, précisément devant les murs du laboratoire où elle savait que se tentait une expérience décisive. Elle attendait, anxieuse, le résultat lorsque peu avant midi, une fenêtre s'ouvrit et Henri Moissan lui cria joyeusement : « Ca

marche ! » Le fluor était isolé ! Cette expérience eut lieu dans un laboratoire des locaux provisoires établis rue Michelet (près de l'actuelle Faculté de pharmacie) pour remplacer momentanément ceux de la vieille Sorbonne alors en cours de démolition, et que Henri Debray et Charles Friedel avaient mis à la disposition de Moissan pour qu'il y effectue ses recherches. En effet, bien que professeur agrégé à l'École de pharmacie depuis 1882, il n'y disposait d'aucun laboratoire [1].

Avec l'isolement du fluor, l'un des plus difficiles problèmes de la chimie minérale venait de recevoir sa solution [10-11].

Recherches postérieures à l'isolement du fluor

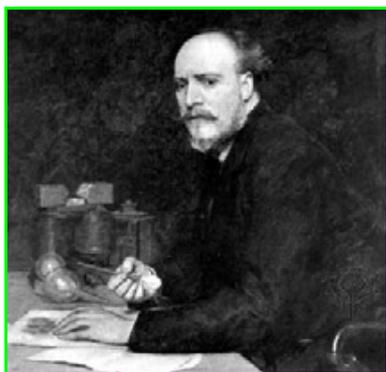
Ayant isolé le fluor, Moissan en perfectionna la préparation et poursuivit seul ou avec des élèves et des collaborateurs, certains aux noms prestigieux, l'étude des propriétés de ce corps simple, de sa réactivité et de l'obtention de certains composés fluorés inorganiques et de dérivés organofluorés, chapitre original qui ouvrait la voie à un important champ de recherches [4, 11-13]. Ces études sur le fluor l'occupèrent quasi exclusivement jusqu'en 1891.

Propriétés physiques du fluor

Le fluor est un gaz dont l'odeur rappelle à la fois celle de l'ozone et de l'acide hypochloreux. Sa couleur est plus jaune que celle du chlore.

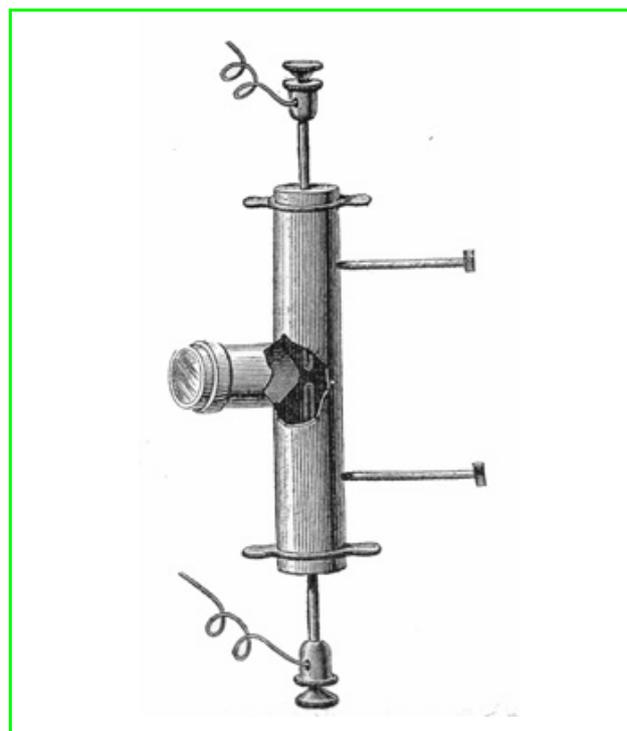
En possession du fluor parfaitement pur, Moissan étudia son spectre. Il en détermina les raies en comparant le spectre fourni par l'étincelle éclatant dans une atmosphère de fluor ou dans divers composés fluorés gazeux (fluorure d'hydrogène, tétrafluorure de silicium, trifluorure et pentafluorure de phosphore, tétrafluorure de carbone). Pour les composés attaquant le verre, il opérait dans un tube en platine fermé aux deux extrémités par des cylindres en fluorite (fluorure de calcium naturel) laissant passer deux électrodes en platine ou en or se faisant face dans le tube et s'arrêtant à quelques millimètres l'une de l'autre devant un tube latéral fermé lui aussi par une lame de fluorite transparente permettant d'observer l'étincelle au spectroscope (voir figure). Pour les composés n'attaquant pas le verre, il opérait dans des tubes de Salet, classiques en spectroscopie. Ses expériences ont montré que les raies du fluor sont au nombre de treize dans le rouge.

Pour déterminer la densité du fluor, qu'il estima à 1,265 (actuellement 1,513), Moissan utilisa un flacon à densité classique, mais entièrement en platine.



Sir James Dewar (1842-1923).

Concernant la liquéfaction du fluor, les premiers essais de Moissan ont montré que cet élément ne présentait aucun indice de liquéfaction à $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avec James Dewar, il réussit à liquéfier le fluor dans un appareil en platine, en mettant à profit l'abaissement considérable de température produit par l'évaporation rapide de l'air ou de l'oxygène liquide. Pour Moissan et Dewar, le point d'ébullition du



Appareil conçu par Moissan pour déterminer le spectre du fluor [4].

fluor est voisin de $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ (en fait $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ces chercheurs ont observé la formation d'un composé blanc très détonant, probablement un peroxyde de fluor, lors de l'action de l'halogène sur l'oxygène liquide. Ils ont d'autre part montré qu'à une température voisine de son point de liquéfaction, le fluor est sans action sur le silicium, le bore, le carbone, le soufre, le phosphore, le fer, etc., et que seuls les composés hydrogénés du carbone comme le benzène et l'essence de térébenthine possèdent une affinité très grande pour l'halogène et sont encore enflammés.

Moissan a par ailleurs déterminé la masse molaire atomique du fluor dans trois séries d'expériences, en décomposant les fluorures de sodium, de calcium et de baryum par l'acide sulfurique. Il a obtenu le chiffre moyen de 19,05, alors qu'elle est en fait de 18,998. Comme on le voit, une excellente concordance entre ces valeurs.

Réactivité chimique du fluor

En possession du fluor, dont il perfectionna la méthode de préparation, Moissan étudia l'action de cet halogène sur la plupart des non-métaux et des métaux, ainsi que sur un très grand nombre de composés inorganiques. Ce sont ces recherches qu'il poursuivit exclusivement jusqu'en 1891.

Avec les non-métaux

Il montra que l'hydrogène se combine à froid avec le fluor, même à l'abri de la lumière ; ce fut le premier exemple connu de la combinaison de deux corps simples gazeux sans l'intervention d'une énergie étrangère. Par ailleurs, Moissan et Berthelot déterminèrent les enthalpies de formation du fluorure d'hydrogène et de l'acide fluorhydrique.

L'iode et le brome se combinent au fluor, mais pas le chlore. Si le fluor est sans action sur l'oxygène même à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, il attaque le soufre à froid, le sélénium et le tellure

à température ordinaire. Il n'agit pas sur l'azote, mais sur le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, en formant des trifluorures ou des pentafluorures selon la concentration de fluor mise en jeu. Le bismuth ne se combine pas à froid et n'est attaqué que superficiellement au rouge sombre. Le bore et le silicium réagissent avec incandescence dès la température ordinaire et les fluorures correspondants prennent naissance. Les différentes variétés de carbone sont attaquées inégalement par le fluor, ce qui permet de les distinguer : le noir de fumée et le charbon de bois deviennent incandescents dans un courant de fluor, le graphite et le charbon de cornue ne se combinent qu'au voisinage du rouge sombre, le diamant peut être maintenu au rouge sans altération dans un courant de fluor. Lorsqu'elles se combinent au fluor, les diverses variétés de carbone conduisent à des fluorures de carbone gazeux. Moissan a de plus montré que ces réactions avec le carbone sont caractéristiques du fluor.

Avec les métaux

Le sodium et le potassium se combinent avec incandescence et conduisent aux fluorures alcalins. Le thallium et le calcium réagissent également, mais avec une énergie moindre, en donnant les fluorures correspondants. Le fer, le magnésium et l'aluminium en poudre sont transformés en fluorures avec incandescence. Le chrome, le manganèse, le zinc et l'étain pulvérisés ne se combinent avec le fluor que vers 200 °C : la réaction se produit avec incandescence. Le plomb est rapidement attaqué à chaud, mais à froid, l'attaque est lente. Le cuivre ne se combine qu'au rouge sombre, l'attaque est toutefois faible. Le mercure réagit à froid, l'argent dès 100 °C, l'or n'est attaqué qu'au rouge sombre, comme le platine, le palladium, l'iridium et le ruthénium. Dans tous les cas, Moissan a montré qu'il se formait des fluorures.

Action sur les composés inorganiques et organiques

Le fluor décompose les halogénures d'hydrogène avec production de lumière et formation du fluorure d'hydrogène, l'halogène étant ainsi libéré : le chlore demeure libre, mais le brome et l'iode réagissent sur le fluor pour donner les fluorures de brome et d'iode. Avec les hydracides, la réaction est violente et se complique par suite de la réaction du fluor avec l'eau. L'action sur l'eau est très vive : il y a formation d'acide fluorhydrique et d'oxygène plus ou moins chargé d'ozone. Le sulfure d'hydrogène est détruit par le fluor avec production de lumière et formation de fluorure d'hydrogène et de fluorure de soufre. Le fluor brûle dans une atmosphère de dioxyde de soufre et attaque l'acide sulfurique en conduisant à des oxyfluorures de soufre. Il réagit avec incandescence avec l'ammoniac, sur l'acide nitrique, le trichlorure et le pentachlorure de phosphore avec lesquels il donne respectivement du trifluorure et du pentafluorure de phosphore. Il se combine avec le trifluorure de phosphore en donnant du pentafluorure. Le trioxyde d'arsenic et le trichlorure d'arsenic sont attaqués avec formation de trifluorure d'arsenic. L'anhydride borique et le trichlorure de bore sont décomposés avec incandescence et formation de trifluorure de bore et d'oxygène dans le premier cas, de trifluorure de bore et de chlore dans le second. La silice est attaquée à froid avec incandescence et formation de tétrafluorure de silicium et d'oxygène, alors que le tétrachlorure de silicium réagit à 40 °C, avec formation de tétrafluorure mélangé à du chlore. Ni le monoxyde de carbone, ni le dioxyde de carbone ne réagissent à froid avec le fluor,

mais le sulfure de carbone, liquide ou en vapeurs, et le tétrachlorure de carbone vers 30 °C entrent en réaction et il se forme des fluorures de soufre et du carbone avec le premier composé, du tétrafluorure de carbone avec le second. De même, le cyanogène est décomposé avec production d'une flamme blanche.

Les chlorures, bromures et iodures métalliques réagissent plus ou moins vigoureusement à froid avec le fluor, certains avec incandescence, d'autres, rares, à chaud ou au rouge sombre seulement (chlorures et bromures de chrome, mercure, zinc, iodure de cuivre) ; il se forme les fluorures. La plupart des cyanures, ferrocyanures et sulfocyanures sont attaqués à froid. Rares sont les oxydes qui réagissent à froid avec le fluor [oxydes de nickel (II) et (III), oxyde de plomb (IV)], la plupart exigent le concours de la chaleur, certains sont portés à l'incandescence (chaux, baryte) ; les fluorures sont formés dans tous les cas. Certains sulfures (alcalins, alcalino-terreux, antimoine) sont transformés à froid en fluorures, d'autres exigent le concours de la chaleur. Les nitrures réagissent en conduisant aux fluorures, de même pour les phosphures qui, en plus, donnent du pentafluorure de phosphore ; la réaction ayant lieu à température ordinaire pour certains, à 100 °C ou à température plus élevée encore pour d'autres. Les sulfates sont décomposés, en général à température élevée, avec formation des fluorures métalliques correspondants et d'oxyfluorure de soufre. Les nitrates résistent très généralement à l'action du fluor et certains ne réagissent qu'au rouge sombre (nitrates d'argent, de plomb), ou même pas du tout (potassium) ; les fluorures se forment. Les phosphates, les carbonates et les borates sont plus aisément attaqués par le fluor, certains à froid, d'autres à chaud ou au rouge sombre ; il y a formation du fluorure métallique, et d'oxyfluorure de phosphore pour les phosphates.

Sur les composés organiques, Moissan a montré que l'action du fluor était généralement très violente, se manifestait avec incandescence et conduisait à la destruction complète du dérivé avec formation de fluorure d'hydrogène et de carbone, une partie de ce dernier étant transformée en tétrafluorure de carbone. C'est le cas pour les carbures d'hydrogène, les dérivés hydrogénés (pour lesquels concurremment l'halogène est mis en liberté), les alcools, les aldéhydes et cétones, les acides, qui en règle générale, sont rapidement détruits. Moissan a par ailleurs montré que l'action du fluor diminue avec l'accumulation des fonctions oxygénées dans la molécule. Ainsi, le glucose, le saccharose, l'acide citrique et l'acide tartrique résistent à froid à l'action du fluor. De même, la paraffine, corps cireux formé d'un mélange d'hydrocarbures saturés à longues chaînes (40 à 60 carbones et plus), n'est que lentement attaquée à froid par le fluor, alors que légèrement chauffée, elle s'enflamme.

Obtention de fluorures inorganiques

Moissan et ses élèves, Camille Poulenc surtout, Paul Lebeau et Maurice Meslans, ont décrit l'obtention et les propriétés de fluorures inorganiques. Pour leur préparation, quatre types de réactions ont été mis à profit : action directe du fluor sur un métal ou un sel, action du fluorure d'hydrogène sur un sel approprié ou sur un métal à haute température, action de l'acide fluorhydrique sur un sel, double décomposition entre un fluorure et un sel. Certains fluorures inorganiques avaient été décrits auparavant, obtenus par voie de double décomposition essentiellement, mais les méthodes utilisées par Moissan et ses élèves

conduisent très généralement à des rendements supérieurs, à des composés plus purs ou encore plus facilement isolables. A côté de l'obtention des fluorures à l'état pur, il y eut l'étude de leurs propriétés et de leur réactivité qui fut menée à peu près systématiquement. Sous peine d'alourdir outre mesure cette présentation, nous ne signalerons que les principaux fluorures obtenus et leurs méthodes de préparation, renvoyant au *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz pour de plus longs développements [12].

Le fluor étant un élément extrêmement réactif, rares sont les fluorures préparés par l'action directe de ce corps simple sur un sel, un métal ou un non-métal. Comme exemples de fluorures ainsi obtenus, citons le fluorure de brome, le pentafluorure d'iode, le pentafluorure d'arsenic à partir du trifluorure, les fluorures de soufre, de platine, de palladium et d'or, ces trois derniers se formant au rouge sombre. Henri Moissan, le premier, a signalé l'obtention du tétrafluorure de carbone par action du fluor sur les diverses variétés de carbone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ; le mode de préparation le plus commode qu'il ait rapporté réside dans l'action du fluorure d'argent sur les vapeurs de tétrachlorure de carbone.

L'action du fluorure d'hydrogène sur un métal ou un sel métallique s'effectue à une température de l'ordre de 1 000 °C, et c'est par cette voie qu'ont été obtenus le trifluorure d'aluminium, les fluorures de cuivre (I) et (II), de fer (II) et (III), de cobalt, de nickel, de chrome et de zinc, par exemple. Rapports encore qu'Edmond Frémy a obtenu le fluorure de plomb par passage d'un courant de fluorure d'hydrogène dans une suspension d'hydrocarbonate de plomb (céruse).

Quelques rares fluorures ont été préparés par action de l'acide fluorhydrique sur un sel, comme le fluorure de fer (II) et le fluorure d'argent (I). Ces fluorures sont hydratés et il convient de les déshydrater par chauffage pour obtenir les sels anhydres cristallisés ; cette méthode générale d'obtention des fluorures anhydres a été utilisée par Guntz et Poulenc, entre autres.

La méthode par voie sèche, mettant à profit la double décomposition entre un fluorure et un sel, est assurément celle qui a été la plus employée par Moissan et son élève Camille Poulenc. Le plus généralement, c'est le bifluorure de potassium [fluorure acide de potassium, (KF.HF)] qui a été utilisé, à la fois comme réactant et comme fondant, la réaction s'effectuant à haute température. Rappelons que c'est Frémy qui, le premier, prépara ce sel par action du fluorure d'hydrogène sur le fluorure de potassium. Parmi les fluorures obtenus par Poulenc à partir du bifluorure de potassium, il convient de citer entre autres les fluorures de potassium, de calcium, de baryum, de cadmium, de plomb et de nickel. Quelques rares exemples de fluorures illustrent la double décomposition entre un fluorure simple et un sel. Mentionnons la préparation par Moissan du fluorure de calcium par action du fluorure de potassium sur le chlorure de calcium (sel obtenu également par Becquerel à partir du fluorure d'ammonium), du trifluorure d'arsenic à partir du fluorure de calcium et du trioxyde d'arsenic, du trifluorure de phosphore par action du phosphore de cuivre sur le fluorure de plomb, et du pentafluorure par action du trifluorure d'arsenic sur le pentabromure de phosphore (ce qui donne un composé très pur), ou sur le pentachlorure comme Thorpe l'a décrit en premier lieu.

Plusieurs méthodes de préparation ont pu être rapportées par Moissan et Poulenc pour un même fluorure : c'est le cas pour le trifluorure de phosphore, le fluorure de

nickel, le fluorure double de nickel et de potassium ou d'ammonium, etc. Pour cette partie, nous renvoyons le lecteur aux monographies du *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz et aux références citées [12].

Il faut mentionner encore l'obtention par Moissan ou Poulenc de fluorures mixtes par action des fluorures de phosphore ou d'arsenic sur les halogènes, l'oxygène ou le soufre (trifluoro-dichlorure, -dibromure et -diiodure de phosphore, oxyfluorure et sulfofluorure de phosphore, entre autres).

De même, Poulenc a préparé des fluorures doubles en utilisant la réaction mettant en jeu, à haute température, un fluorure ou un chlorure métallique et le bifluorure de potassium (fluorures doubles de nickel et de potassium, de cadmium et de potassium, de zinc et de potassium, de cobalt et de potassium), ou encore l'action d'un fluorure ou d'un chlorure métallique sur un fluorure (fluorures doubles de nickel et d'ammonium, de cobalt et de potassium). Certains autres fluorures doubles ont été décrits par divers auteurs [12]. Rappelons ici que le bifluorure de potassium (KF.HF) avait été décrit par Frémy en 1856 et avait, comme l'on sait, permis à Moissan d'isoler le fluor, rendant conducteur le fluorure d'hydrogène, et alors possible son électrolyse. Moissan a par ailleurs obtenu deux homologues du bifluorure de potassium : KF.2HF et KF.3HF, par action du fluorure d'hydrogène sur le bifluorure de potassium de Frémy ; leur enthalpie de formation a été déterminée par Guntz [14].

Signalons pour terminer que Paul Lebeau a étudié les fluorures et oxyfluorures gazeux ou liquides du soufre, du sélénium, d'azotyle, les fluorures de chlore et de brome [15].

Synthèse de dérivés organofluorés

Ce sont surtout les travaux précurseurs de Moissan et plus encore ceux de son élève Maurice Meslans qu'il convient de présenter ici puisqu'auparavant, rares étaient les composés organiques fluorés connus. L'historique peut en être brièvement retracé [13]. Ainsi en 1782, Scheele essaie en vain d'estérifier l'esprit de vin (alcool) par le fluorure d'hydrogène. En 1835, Dumas et Péligot, les premiers, préparent le fluorure de méthyle par action de l'acide méthylsulfurique sur le fluorure de potassium, alors qu'en 1856 Frémy observe la formation de fluorure d'éthyle lors de l'action de l'éthylsulfate de potassium sur le bifluorure de potassium. En 1881, Sydney Young tente de préparer des fluorures d'alkyles par action du fluorure d'argent sur les iodures d'alkyles ; il échoue cependant par suite de l'emploi de fluorure d'argent hydraté. En 1888, Henri Moissan, le premier, prépare des fluorures d'alkyles par réaction du fluorure d'argent anhydre sur les halogénures d'alkyles, également par action d'autres fluorures, en particulier du trifluorure d'arsenic, sur ces mêmes halogénures. Meslans a également préparé un certain nombre de dérivés organofluorés par action des fluorures métalliques sur les chlorures d'alkyles et les chlorures d'acyles, alors que Chabrié, par chauffage en tube scellé du fluorure d'argent avec des composés chlorés organiques, obtenait les fluorures correspondants.

En série aromatique, les premiers dérivés ont été préparés dans les années 1870-1885. Citons les travaux de Schmidt et Gehren, de Lenz, et de Paterno et Oliveri sur les acides fluorobenzoïques et analogues, ceux de Wallach et de Wallach et Henssler sur le fluorobenzène, le fluoronitrobenzène, la fluoroaniline, ses sels et dérivés, ceux encore de Guenez, qui prépara le fluorure de benzoyle,

obtenu ensuite par Meslans par action du fluorure de zinc sur le chlorure de benzoyle.

Présentons maintenant les travaux de l'École de Moissan, et tout spécialement ceux de Maurice Meslans [13], regroupés en quatre classes :

Estérification des alcools par l'acide fluorhydrique

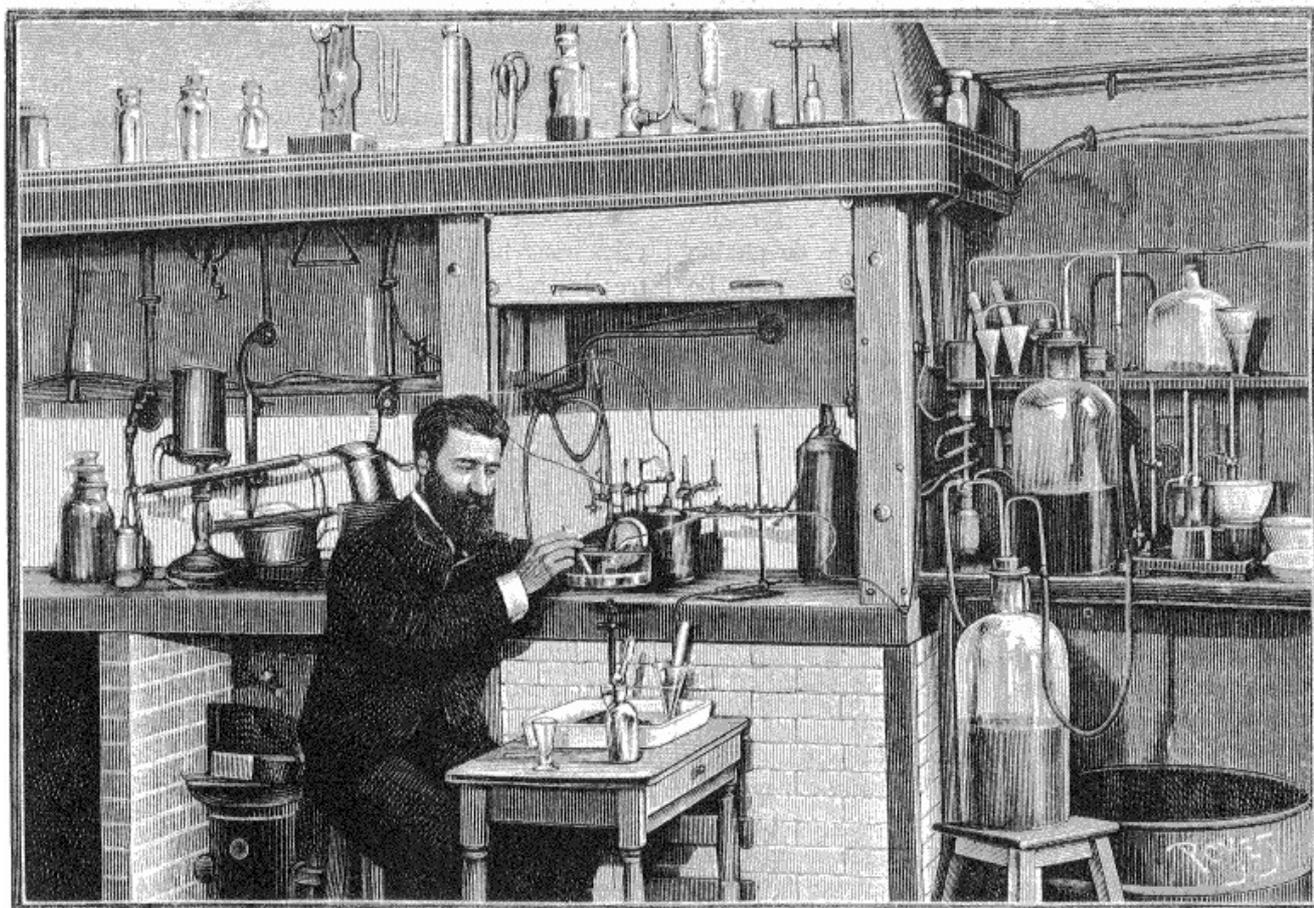
Meslans a consacré un important travail à ce sujet. Il s'est proposé de déterminer les vitesses d'estérification d'alcools par l'acide fluorhydrique dans différentes conditions expérimentales (influence du temps et de la durée de réaction, d'un excès d'alcool, d'un excès d'acide, de l'eau, de la nature de l'alcool), et d'en comparer les résultats avec ceux fournis par les autres hydracides. Le mode expérimental choisi présente des difficultés toutes spéciales, dues entre autres à ce que l'acide attaque le verre. Pour procéder à ces études, Meslans mit au point un appareil entièrement métallique. De ses nombreuses expériences, il aboutit aux conclusions que l'action de l'acide fluorhydrique sur les alcools, tout en reliant ce composé aux autres hydracides, présente cependant un caractère particulier en relation avec la stabilité de ses combinaisons vis-à-vis de l'eau et des alcools et, par certains côtés, le rapproche de l'acide sulfurique. D'autre part, malgré les conditions un peu différentes de l'estérification par l'acide fluorhydrique, les fluorures d'alkyles présentent des propriétés qui les rapprochent des chlorures d'alkyles correspondants, avec néanmoins une stabilité plus grande et un point d'ébullition plus bas.

Fluorures d'alkyles

Signalé par Dumas et Péligot, le fluorure de méthyle a été préparé à l'état pur par Moissan et Meslans en faisant réagir le fluorure d'argent anhydre sur l'iodure de méthyle dans un appareil en laiton. De même, Moissan a obtenu le fluorure d'éthyle pur par action du fluorure d'argent sec sur l'iodure d'éthyle. Meslans, utilisant également le fluorure d'argent et les chlorures, bromures ou iodures d'alkyles, a élargi la série des fluorures en obtenant ceux de propyle normal, d'isopropyle, d'isobutyle (avec Moissan) et d'allyle. Il en étudia les propriétés.

Dérivés fluorés du méthane et de l'éthane

Le fluorure de méthylène et le fluorure d'éthylène (1,2-difluoroéthane) sont des gaz qui ont été obtenus pour la première fois par Chabrié, par chauffage en tube scellé, vers 180-200 °C, des chlorures correspondants avec le fluorure d'argent sec. La préparation du fluoroforme a été publiée par Chabrié, qui a fait réagir le fluorure d'argent sur le chloroforme, et peu après par Meslans, qui l'a obtenu par action de ce même fluorure métallique sur l'iodoforme et qui en a étudié les propriétés. Enfin, rappelons que le tétrafluorure de carbone a été préparé par Moissan par action du fluorure d'argent sur le tétrachlorure de carbone, ou encore par action directe du fluor sur le carbone, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.



Henri Moissan préparant le fluor dans son laboratoire de l'École de Pharmacie à Paris.

Fac-similé d'une photographie instantanée à la poudre-éclair (article de G. Tissandier, « La Nature », 875, 22 février 1890, p. 1777-1179).

Fluorures d'acyles

Meslans a appliqué à la préparation de ces composés la réaction d'un fluorure métallique sur un chlorure d'acyle. Le fluorure de zinc conduit aux meilleurs résultats, comme cela ressort des diverses expériences réalisées avec le chlorure d'acétylène en particulier. Ainsi à froid, le fluorure d'argent est sans action sur le chlorure d'acétylène et il convient de chauffer à 150 °C en tube scellé, ou de faire passer la vapeur de chlorure d'acétylène à 300 °C sur le fluorure d'argent, pour obtenir du fluorure d'acétylène. Les rendements ne sont guère satisfaisants. Le trifluorure d'arsenic réagit énergiquement avec le chlorure d'acétylène à température ordinaire et permet de préparer le fluorure d'acétylène dans un appareil en cuivre ou en plomb. Ce procédé donne de bons rendements, mais le fluorure d'acylène est souillé de chlore et d'arsenic. Le trifluorure d'antimoine réagit facilement avec le chlorure d'acétylène vers 30-35 °C, et le fluorure de zinc vers 50 °C ; on obtient un excellent rendement en fluorure d'acétylène, que l'on distille en fin de réaction au-dessous de 20 °C (il est gazeux au-dessus). Outre le fluorure d'acétylène, dont il a déterminé les propriétés comme pour tous les autres fluorures d'acyles préparés, Meslans a obtenu les fluorures de propionyle, de butyryle normal (avec Girardet), d'isovaléryle (avec Guardet) et de benzoylène. Pour obtenir de bons rendements en fluorures d'acyles, les fluorures métalliques doivent être soigneusement desséchés.

Dosage des dérivés fluorés

Plusieurs méthodes de dosage avaient été mises au point pour permettre la détermination du fluor dans les composés inorganiques [16]. Pour les dérivés organofluorés, Moissan a dû modifier la méthode de dosage par combustion, à l'époque ordinairement utilisée pour les composés organiques. Pour cela, il effectue la combustion du composé organique fluoré dans un tube métallique, au moyen d'oxyde de cuivre et d'oxyde de plomb. Ce dernier retient tout le fluor à l'état d'oxyfluorure de plomb, et la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont recueillis classiquement dans des tubes de verre pesés auparavant, contenant respectivement de la ponce imbibée d'acide sulfurique concentré et une solution de potasse concentrée [16]. En ce qui concerne le dosage du fluor dans les fluorures d'alkyles gazeux, Meslans a mis au point un procédé rapide et précis qui consiste à effectuer la combustion complète, en présence d'oxygène, du composé organique fluoré sous l'effet de la chaleur produite par un fil de platine porté à l'incandescence par une pile Bunsen. Il se forme de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et du fluorure d'hydrogène. Ces deux derniers sont absorbés par un volume connu d'une solution titrée de potasse. On dose l'excès de potasse, puis on ajoute un volume déterminé d'acide sulfurique titré. On chauffe pour chasser le dioxyde de carbone alors libéré, titre l'excès d'acide, et déduit la quantité de fluorure d'hydrogène formé et, par suite, la masse de fluor dans l'échantillon dosé [16].

Conclusions

Comme il ressort de cette présentation, l'apport de Moissan à la chimie du fluor a été considérable, non seulement par l'isolement de l'halogène qui s'est montré être un défi pour de nombreuses générations de chimistes, mais encore par l'étude de ses propriétés, physiques et

chimiques, et l'obtention de nombreux fluorures, la plupart inconnus alors ou mal définis. Avec certains de ses élèves, il a fait œuvre de pionnier. Si Camille Poulenc, surtout, et Paul Lebeau se sont distingués dans le domaine des fluorures inorganiques, c'est Maurice Meslans qui, incontestablement, a développé la chimie des composés organofluorés, voie ouverte par son maître.

Dans le domaine du fluor et de ses composés inorganiques et organiques, Moissan et ses élèves ont fait preuve de qualités expérimentales remarquables, concevant bien souvent les appareils appropriés aux réactions étudiées et les construisant pour certains en métal à cause de la très grande réactivité du fluor et de certains de ses dérivés avec la verrerie de laboratoire.

Il faut signaler enfin que Moissan a été aussi un précurseur en matière de toxicologie (il occupait à l'époque cette chaire à l'École de pharmacie de Paris), en comparant sur des cobayes l'action anesthésique des fluorure et chlorure d'éthyle : si le dérivé chloré présente bien des propriétés anesthésiques (rapportées dès 1831), le composé fluoré, par contre, en paraît dépourvu.

Références

- [1] Lebeau P., Notice sur la vie et les travaux de Henri Moissan, *Bull. Soc. Chim. France*, **1908**, 4^e série, tome 3-4, n° 3, p. I-XXXVIII, portrait de Moissan.
- [2] Flahaut J., Viel C., The life and scientific work of Henri Moissan, *Fluorine – The first hundred years (1886-1986)*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow (eds), Elsevier Sequoia, Lausanne, **1986**, p. 27.
- [3] Viel C., Il y a cent ans, Henri Moissan isolait le fluor, *Nouveau Journal de Chimie*, **1986**, 10, p. 575.
- [4] Moissan H., *Le fluor et ses composés*, G. Steinheil, Paris, **1900** (on trouvera dans cet ouvrage un historique des recherches réalisées sur le fluor antérieurement à Henri Moissan, avec les références bibliographiques s'y rapportant).
- [5] Frémy E., Recherches sur les fluorures, *Ann. Chim. Phys.*, **1856**, 3^e série, tome 47, p. 5.
- [6] Moissan H., Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre, *C.R. Acad. Sc. (Paris)*, **1886**, 102, p. 1543.
- [7] Debray H., Rapport fait au nom de la Section de Chimie, sur les recherches de M. Moissan relatives à l'isolement du fluor, *C.R. Acad. Sc. (Paris)*, **1886**, 103, p. 850.
- [8] Moissan H., Sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique, *C.R. Acad. Sc. (Paris)*, **1886**, 103, p. 202.
- [9] Moissan H., Nouvelles expériences sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique, *C.R. Acad. Sc. (Paris)*, **1886**, 103, p. 256.
- [10] Moissan H., Recherches sur l'isolement du fluor, *Ann. Chim. Phys.*, **1887**, 6^e série, tome 12, p. 472.
- [11] Meslans M., Fluor, *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, A. Wurtz (ed), Librairie Hachette, Paris, **1901**, 2^e suppl., tome 4 (F-G), p. 171-180 (et réf. citées).
- [12] Lebeau P., Fluorures inorganiques, *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, A. Wurtz (ed), Librairie Hachette, Paris, **1901**, 2^e suppl., tome 4 (F-G), p. 213-223 (et réf. citées).
- [13] Lebeau P., Fluorures organiques, *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, A. Wurtz (ed), Librairie Hachette, Paris, **1901**, 2^e suppl., tome 4 (F-G), p. 223-234 (et réf. citées).
- [14] Guntz A., Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor, Thèse de doctorat ès sciences (Paris), Gauthier-Villars, Paris, **1884**.
- [15] Picon M., Paul Lebeau, *Centenaire de la Société Chimique de France*, Masson, Paris, **1957**, p. 228-231.
- [16] Lebeau P., Fluor (analyse), *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, A. Wurtz (ed), Librairie Hachette, Paris, **1901**, 2^e suppl., tome 4 (F-G), p. 180-186 (et réf. citées).



Claude Viel

est professeur honoraire à la Faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry*.

Il est l'auteur de l'ouvrage *Henri Moissan, pharmacien, premier Français prix Nobel de Chimie* (Pharmathèmes, Paris, 2006, 168 p., 39 €).

* 77 avenue de la Tranchée, 37100 Tours.
Courriel : claude.viel@wanadoo.fr