

## A propos du centième anniversaire de l'isolement du fluor par Henri Moissan \*

par Claude VIEL,  
Faculté de Pharmacie, Châtenay-Malabry.

---

Les applications des dérivés fluorés organiques et minéraux sont nombreuses. Il suffit de citer, entre autres, les débouchés industriels des fréons, des fluoroélastomères, de propergols fluorés pour fusées, des fluorures métalliques, dont l'hexafluorure d'uranium dans l'industrie nucléaire, les utilisations de solvants, de médicaments, de fongicides fluorés,... Ainsi, nous sommes loin des propos d'Henri MOISSAN, qui, en 1887, peu de temps après avoir isolé le fluor, écrivait : « Le fluor aura-t-il jamais des applications ? Il est bien difficile de répondre à cette question. D'ailleurs, je puis le dire en toute sincérité, je n'y pensais guère au moment où j'ai entrepris ces recherches et je crois que tous les chimistes qui ont tenté ces expériences avant moi n'y pensaient pas davantage ».

C'est en effet dès 1884 qu'Henri MOISSAN, alors jeune professeur agrégé à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris, entreprend des recherches sur l'obtention du fluor. Ce problème fascinant relevait du défi devant les insuccès répétés de tous les chimistes, certains au nom pourtant prestigieux qui, depuis le début du XIX<sup>e</sup> siècle, avaient déployé des efforts pour tenter d'obtenir cet élément, le seul de la famille des halogènes qui restait encore à isoler. L'origine quasi exclusive des échecs rencontrés résidait dans la très grande réactivité du fluor qui, aussitôt que libéré de ses combinaisons, réagissait avec les matériaux des appareils utilisés pour les expériences, les attaquant profondément, qu'ils soient en verre, en or ou même en platine.

Il serait hors de propos ici d'analyser tous les essais réalisés avant les travaux de MOISSAN. Citons pour mémoire les noms de MARGGRAF et SCHEELE au XVIII<sup>e</sup> siècle, de Humphry DAVY, AIMÉ LOUYET, des frères KNOX et de FRÉMY au XIX<sup>e</sup> siècle, pour rap-

---

(\*) N.D.L.R. : Le lecteur trouvera dans le B.U.P. n° 688 (novembre 1986) un article de M<sup>me</sup> H. MOLINES, M<sup>me</sup> M.-F. TORDEUX et M. M. TORDEUX qui, dans le prolongement de l'aspect historique, présente les composés du fluor actuellement utilisés.

peler les noms des chimistes dont les travaux, par leur importance et leur originalité, ont marqué de leur empreinte l'histoire du fluor et de son isolement.

Par leur qualité et l'importance de leurs résultats, les travaux d'Edmond FRÉMY méritent qu'on s'y arrête quelque peu. Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle et à l'Ecole Polytechnique, FRÉMY a été avec P.-P. DEHÉRAIN le Maître d'Henri MOISSAN. C'était un des plus grands chimistes du siècle dernier. Ses travaux sur le fluor débutèrent vers 1850 et furent publiés de 1854 à 1856. Ils portèrent sur les fluorures métalliques, le fluorure d'hydrogène (« acide fluorhydrique anhydre ») qu'il obtint pour la première fois, enfin et surtout sur l'électrolyse de certains fluorures métalliques, en particulier ceux de calcium et de potassium fondus, qu'il étudia, espérant isoler enfin le fluor par cette voie, envisagée en premier lieu par le chimiste anglais DAVY quelque cinquante ans auparavant. Il conduisait ses expériences dans des creusets de platine jouant le rôle de cathode, un fil de même métal constituant l'anode. Avec le fluorure de calcium, l'électrolyse ne pouvait se poursuivre bien longtemps, le calcium formé attaquant le creuset de platine. Néanmoins, FRÉMY put constater lors de cette expérience qu'un gaz attaquant le verre se dégageait au pôle positif. Il en fût de même avec le fluorure de potassium fondu, le fil de platine servant d'anode étant attaqué par le fluor, se transformant en fluorure correspondant, décomposé par la chaleur dégagée par le passage du courant en mousse de platine retrouvée après l'expérience. Là encore, l'opération s'arrêtait rapidement mais, note FRÉMY « il se dégage par le col de la cornue de platine, un gaz odorant qui décompose l'eau en produisant de l'acide fluorhydrique, et qui déplace l'iode des iodures : ce gaz me paraît être le fluor ». De cette suite d'expériences, il apparaît comme certain que FRÉMY a effectivement obtenu le fluor en petite quantité et c'est pourquoi il a longtemps revendiqué la paternité de cet isolement. On peut aussi se demander pourquoi FRÉMY qui avait préparé pour la première fois le fluorhydrate de fluorure de potassium ( $\text{KHF}_2$ ), qui lui permit d'obtenir le fluorure d'hydrogène vraiment anhydre, n'a pas songé à électrolyser ce sel avec toutes les chances de succès pour lui. Cependant les recherches de FRÉMY marquent une date importante dans l'histoire du fluor et on peut dire que c'est grâce à elles que MOISSAN a pu réaliser les siennes avec succès. Il reconnaît du reste l'importance des recherches de son prédécesseur lorsqu'il écrit : « ... 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 sur l'isolement du fluor sont peu nombreuses. La question paraît subir un temps d'arrêt ».

De l'examen des travaux de ses devanciers, ainsi que des résultats d'expériences préliminaires, MOISSAN en déduisit que, seule, l'électrolyse de sels fluorés à basse température pouvait le conduire au succès. C'est ainsi qu'il aborda en premier lieu l'électrolyse du trifluorure d'arsenic qui, pour lui, devait être le « candidat idéal » pour l'isolement du fluor. Il montra qu'on pouvait rendre ce sel meilleur conducteur du courant par addition d'un fluorure métallique, et que le fluorhydrate de fluorure de potassium était le composé qui donnait le meilleur résultat. Lors de ces expériences, il constata que la décomposition du fluorure d'arsenic s'effectue bien, mais que le gaz formé réagit avec celui-ci pour donner du pentafluorure d'arsenic, composé qu'il essaya vainement de préparer pour le soumettre à l'électrolyse à très basse température ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) du fluorure d'hydrogène (« acide fluorhydrique anhydre »), préparé selon FRÉMY, et rendu conducteur par addition de fluorure de potassium fondu. 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. Pour la première fois, le fluor avait été préparé en quantité notable et nettement caractérisé.

Pour la petite histoire, disons qu'il a été rapporté que le 26 juin 1886, date de cette mémorable expérience, M<sup>me</sup> MOISSAN qui encourageait sans cesse son mari dans ses recherches, promenait son fils Louis âgé de 17 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 : « ça marche ». Le fluor était isolé ! Cette expérience mémorable eut lieu dans un laboratoire de préparation de cours que les professeurs H. DEBRAY et C. FRIEDEL avaient mis généreusement à sa disposition, rue Michelet, près de l'École de Pharmacie, dans des locaux provisoires établis pour remplacer ceux de la vieille Sorbonne alors en cours de démolition, car bien que Professeur agrégé à l'École de Pharmacie depuis 1882, MOISSAN ne disposait pas alors de laboratoire.

Le lundi suivant, 28 juin, H. DEBRAY annonçait à l'Académie des Sciences le succès de MOISSAN et présentait une courte Note dans laquelle Henri MOISSAN écrivait en substance : « 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 du fluor, mais il

serait possible par exemple, que ce fût un perfluorure d'hydrogène ou même un mélange d'acide fluorhydrique et d'ozone assez actif pour expliquer l'action si énergique que ce gaz exerce sur le silicium cristallisé. Je ne fais qu'indiquer aujourd'hui ces premiers résultats... » La prudence extrême de MOISSAN se justifiait par les insuccès de ses devanciers, joint à l'importance de la découverte. Il n'en reste pas moins vrai que la certitude d'avoir effectivement obtenu le fluor était chez lui plus solidement établie qu'il ne le laisse paraître dans cette Note. Ainsi, cette anecdote que nous venons de rappeler, avec cette exclamation joyeuse à M<sup>me</sup> MOISSAN : « ça marche », et également le fait que, comme il l'avait prévu par suite de la grande stabilité du fluorure de silicium, ce non métal devait se combiner avec incandescence au fluor, ce qu'il constata effectivement avec le gaz obtenu lors de ses expériences.

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. Pour la circonstance, celui-ci prépara avec de multiples soins un acide fluorhydrique particulièrement pur. L'expérience tourna à l'échec car le courant refusa de traverser l'acide et la Commission repartit fort déçue. MOISSAN trouva rapidement l'explication de cet échec : lors de sa première expérience, une petite quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium avait été entraînée, rendant ainsi l'acide conducteur. L'acide préparé pour l'expérience devant la Commission de l'Académie était pur, anhydre et isolant ; il convenait donc d'ajouter une petite quantité de fluorure de potassium pour le rendre conducteur. C'est ce que fit MOISSAN et la Commission convoquée de nouveau put constater le dégagement de fluor et admirer les combustions vives du silicium, du fer, du manganèse, de l'arsenic, de l'antimoine, ainsi que l'inflammation de l'alcool, de l'éther, du benzène, de l'essence de térébenthine, qui traduisaient l'extraordinaire réactivité chimique de l'élément isolé.

Le 19 juillet 1886, MOISSAN publie une seconde Note confirmant les observations de la première, mais c'est seulement dans une troisième Note en date du 26 juillet 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 fondu est donc bien le fluor ».

Edmond FRÉMY, qui avait toujours revendiqué la paternité de l'isolement du fluor, écrivait dans une lettre en date du 1<sup>er</sup> juin 1891, adressée à ses pairs de l'Académie des Sciences pour appuyer la candidature de MOISSAN : « Vous savez que l'isolement du fluor par M. MOISSAN est une des plus grandes découvertes de la chimie minérale ; elle peut avoir pour la science des

conséquences incalculables. » Les propos de FRÉMY étaient prophétiques lorsque l'on envisage l'importance sans cesse croissante des composés fluorés, tant minéraux qu'organiques, ce que MOISSAN était loin de soupçonner lorsqu'il écrivit en 1887 les lignes que nous avons rapportées au début de ce texte. Ces recherches sur l'isolement du fluor furent récompensées en 1906 par l'attribution du prix Nobel de chimie à Henri MOISSAN, premier Nobel de chimie décerné à un savant français.

Mais qui était donc Henri MOISSAN, l'un des plus grands chimistes contemporains, dont la gloire est d'avoir redonné de nouvelles lettres de noblesse à la chimie minérale, alors quelque peu délaissée au profit de la chimie organique, alors en plein épanouissement ? Fils de François-Ferdinand MOISSAN, employé à la Compagnie des Chemins de fer de l'Est, et de Joséphine-Théodorine-Almédorine MITEL, son épouse, il était né à Paris le 28 septembre 1852. Son adolescence s'est déroulée à Meaux où ses parents s'étaient implantés en 1864 et où il a été élève du collège d'octobre 1864 à juillet 1870, suivant les cours de l'Enseignement secondaire spécial, ses parents, de conditions modestes, ne pouvant lui faire suivre des études longues et classiques. A la sortie du collège, il entre comme apprenti horloger, à Meaux, chez M. GODAILLIER, chez lequel il reste peu de temps, sa famille rejoignant hâtivement Paris lors des événements de la guerre franco-prussienne de 1870. Incorporé, il participe comme soldat de deuxième classe à la bataille du Plateau d'Avron. Après la signature de l'armistice, il s'oriente vers la pharmacie et le 1<sup>er</sup> février 1871, il entre comme stagiaire à la pharmacie BAUDRY, rue Saint-Martin, à Paris. Grâce à Jules PLICQUE, un de ses condisciples au collège de Meaux, qui travaille au Muséum d'Histoire Naturelle dans le laboratoire du Professeur DEHÉRAIN, Henri MOISSAN rejoint fin 1872 l'Ecole de chimie de FRÉMY et le laboratoire de DEHÉRAIN, tout en poursuivant ses études de pharmacie. Parallèlement, il reprend seul le cours des études classiques, devient bachelier en 1874, année où il publie ses premières recherches en physiologie végétale. A partir de novembre 1875, il effectue son année de volontariat, à Lille, dans la 1<sup>re</sup> section d'infirmiers militaires. En 1877, il obtint le titre de Licencié ès Sciences, en 1879, celui de Pharmacien de première classe et en 1880, celui de Docteur ès Sciences avec une thèse *sur les oxydes métalliques de la famille du fer*, qui marque l'évolution de ses recherches et son orientation définitive vers la chimie minérale. En 1882, il est nommé professeur à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris et se marie avec Marie-Léonie LUGAN, fille et petite-fille de pharmaciens établis place Saint-Etienne, à Meaux. En dehors de ses travaux sur le fluor, qui l'ont rendu si justement célèbre, ses recherches sur les hautes températures et leurs applications (synthèse du diamant,

obtention de métaux réfractaires d'oxydes, de carbures, de siliciures, de borures, de nitrures métalliques) sont parmi les plus importantes réalisées en chimie minérale. Nommé membre de l'Académie de Médecine en 1888, de l'Académie des Sciences en 1891, professeur à la Sorbonne en 1900. Il meurt en son domicile parisien le 20 février 1907, deux mois après avoir reçu le prix Nobel, après qu'une crise d'appendicite vite devenue grave se soit déclarée. Il a été enterré au Père-Lachaise.

### BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

---

- L. DOMANGE. — Les débuts de la chimie du fluor, *Proc. Chem. Soc.*, 1959, pp. 172-176.
  - J. FLAHAUT et C. VIEL. — The life and scientific work of Henri Moissan, *J. Fluorine Chem.*, 1986, 33, 27-43.
  - P. LEBEAU. — Notice sur la vie et les travaux de Henri Moissan, *Bull. Soc. Chim. France*, 1908, [4], 34, n° 3, I-XXXVIII pp. + portrait.
  - H. MOISSAN. — *Le fluor et ses composés*, G. Steinheil, Paris, 1900 (on trouvera dans cet ouvrage un historique des recherches réalisées sur le fluor antérieurement à H. Moissan, avec les références bibliographiques s'y rapportant).
  - C. VIEL. — Quelques notes brèves à l'occasion du 75<sup>e</sup> anniversaire de la mort d'Henri Moissan, *Rev. Hist. Art Brie et Pays de Meaux*, 1982, pp. 69-86.
  - C. VIEL. — Etymologie et historique du mot « fluor », *Rev. Hist. Pharm.*, 1983, 30, 45-47.
-