



## Bulletin de la Sabix

Société des amis de la Bibliothèque et de l'Histoire de  
l'École polytechnique

50 | 2012

**Chimie et Révolution. La chimie au lendemain des  
révolutions**

---

# Deux contributions majeures à la définition de l'espèce chimique : Proust et Chevreul

Josette Fournier

---



### Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/sabix/1048>

DOI : 10.4000/sabix.1048

ISSN : 2114-2130

### Éditeur

Société des amis de la bibliothèque et de l'histoire de l'École polytechnique (SABIX)

### Édition imprimée

Date de publication : 15 mai 2012

Pagination : 45-59

ISSN : 0989-30-59

### Référence électronique

Josette Fournier, « Deux contributions majeures à la définition de l'espèce chimique : Proust et Chevreul », *Bulletin de la Sabix* [En ligne], 50 | 2012, mis en ligne le 15 mai 2014, consulté le 08 septembre 2020. URL : <http://journals.openedition.org/sabix/1048> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/sabix.1048>

---

## DEUX CONTRIBUTIONS MAJEURES À LA DÉFINITION DE L'ESPÈCE CHIMIQUE : PROUST ET CHEVREUL

*Josette FOURNIER*

### Résumé

Dans les avancées de la chimie postérieures à Lavoisier la distinction du mélange et du corps pur (composé), confondus jusque-là sous la dénomination de mixte, est fondamentale.

Dès 1794, Joseph Louis Proust (1754-1826) établit que les combinaisons sont « assujetties » par « une loi de la nature » à une composition élémentaire constante et invariable. La loi de Proust ne s'imposera que vers 1810, au terme d'une longue controverse courtoise et ferme avec Berthollet.

C'est l'époque où Michel Eugène Chevreul (1786-1889) entreprend ses travaux sur les corps gras au cours desquels il observe et utilise l'existence de constantes physiques mesurables et reproductibles pour identifier une espèce chimique et contrôler sa pureté.

### Deux caractères des combinaisons

Dans les années 1960 on commençait l'étude de la chimie par deux chapitres, sur l'air puis sur l'eau, comme au temps de Macquer et de Lavoisier. On concluait : « Un mélange est une simple juxtaposition de substances en proportions quelconques » ; « L'eau pure est le type des corps purs (on dit encore : espèce chimique définie). De plus, la composition de l'eau pure est rigoureusement fixe (1 g d'H pour 8 g d'O), l'eau est le type des corps purs composés (on dit encore : combinaison) » ; « Un corps pur composé possède une individualité chimique garantie par ses critères de pureté et sa composition invariable ». « Ainsi il n'existe qu'une variété d'eau pure qu'on peut identifier par l'ensemble de ses caractères. Ceux d'entre eux qu'on peut traduire par des nombres (constantes physiques) sont appelés critères de pureté<sup>1</sup> ».



*Portrait de Proust  
sur une miniature rapportée d'Espagne*



*Chevreul à sa nomination aux Gobelins*

On doit à Joseph Louis Proust (1754-1826) d'avoir distingué les mélanges des combinaisons qui, seules, possèdent une composition élémentaire constante et invariable. La reconnaissance de l'importance opérationnelle de la constance des propriétés physiques, pour caractériser une espèce chimique et contrôler sa pureté, est due à Michel Eugène Chevreul (1786-1889). Si la première attribution demeure connue, la seconde est bien oubliée. Néanmoins, dans le cours de chimie générale de Gay-Lussac<sup>2</sup>, on relève : « M. Chevreul a démontré le premier cette preuve pour les corps gras — ainsi le point de fusion de l'acide stéarique gras est + 70° et l'acide margarique + 60° ». Plus près de nous, Albert Costa, auteur d'une biographie de Chevreul en langue anglaise<sup>3</sup> retient aussi : « He separated the fatty acids by methods of fractional solution and crystallization and used the melting point for identification and for determining purity ». Enfin un ouvrage récent<sup>4</sup> met en lumière le rôle de cette observation de Chevreul dans la naissance de la chimie organique.

<sup>1</sup> Faucher, *Cours de chimie*, seconde C & M, 1953 ; programmes du 15 octobre 1945

<sup>2</sup> Gay-Lussac, *Cours de chimie générale*, BIUP Mss 150

<sup>3</sup> A. Costa, *Michel Eugène Chevreul Pioneer of organic chemistry*, Madison, 1962, 116 p.

<sup>4</sup> S. Tomic, *Aux origines de la chimie organique. Méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)*, PUR, 2010, 322 p.

## L'après-Lavoisier

En 1932, l'historienne Hélène Metzger (1889-1944) consacrait un article à Chevreul<sup>5</sup>. Elle analyse son *Résumé d'une histoire de la matière depuis les philosophes grecs jusqu'à Lavoisier inclusivement*. Chevreul y classe l'évolution de la chimie en cinq périodes qui ont des recouvrements. « La plupart des historiens de la chimie, dit Hélène Metzger, ont fait commencer à Lavoisier, soit l'histoire même de leur science, soit une renaissance brillante qui aurait rejeté d'emblée ses prédécesseurs et ses contemporains dans un passé fort éloigné et pour ainsi dire insondable (Lavoisier lui-même a contribué à établir ce mythe); Chevreul se refuse à séparer l'effort du grand homme qu'il admire avec enthousiasme de la science de son temps; [...] si, a-t-il expliqué à plusieurs reprises, Lavoisier fit mieux que ses collègues, [...] c'est qu'avec une intelligence lucide, il a su tirer les dernières conséquences de la philosophie Newtonienne de la matière, comme de la découverte des gaz. [...] Lavoisier a donc fini glorieusement une époque de l'histoire de la chimie ». Lavoisier (1743-1794), répète-t-elle, « tire la conclusion des découvertes concernant les gaz que les chimistes isolaient et étudiaient avec profit; [...] cette œuvre a clos une époque et permis à une autre non moins féconde de s'ouvrir ».

Aldo Mieli (1879-1950), fondateur de l'Académie internationale d'histoire des sciences, partageait ce jugement<sup>6</sup>: « Il arrive, quelque fois, écrit-il, qu'une solution déterminée étant acceptée par la grande majorité des savants, fasse disparaître des discussions qui s'étaient longuement prolongées, et que dès lors, des problèmes tout à fait nouveaux surgissent et retiennent l'attention générale. En général, ce fait, ce tournant dans l'histoire d'une science, est dû à un grand savant, qui a su, par un génie d'organisation et de synthèse, ordonner logiquement des faits déjà connus [...] Ces savants, donc, ne sont pas des initiateurs; au contraire ils achèvent et portent au bout ce qu'ont préparé leurs devanciers [...] Et Lavoisier est un de ceux-ci ». Contestant la phrase célèbre de Wurtz (« la chimie est une science française. Elle fut créée par Lavoisier d'immortelle mémoire »), Mieli écrit: « Rien de plus faux [...] Lavoisier, en plus, n'ouvre pas une période; il en finit, et il en finit glorieusement, une de la plus haute importance pour l'histoire de la chimie ». La chimie existait depuis deux siècles. « Ce sont les résultats de ces deux siècles qui se trouvent condensés, organisés dans l'œuvre de Lavoisier ». Le problème des éléments, ceux de la combustion, de la calcination, de la respiration, « tous ces problèmes, dit-il, disparaissent [...] pendant que les vrais savants se poseront des questions d'une autre nature ». Proust et Chevreul vont définir un nouvel objet au cœur de la chimie: la distinction de la matière en espèces chimiques définies par leur composition élémentaire et leurs propriétés.

## La chimie: une science?

Emmanuel Kant (1724-1804) refusait à la chimie le statut de science<sup>7</sup>: « Une connaissance qui n'offre qu'une certitude empirique, n'est appelée qu'improprement savoir. La totalité de la connaissance qui est systématique peut déjà, pour cette raison, être appelée science et même science rationnelle si la liaison de la connaissance dans ce système constitue un enchaînement de raisons et de conséquences. Mais si finalement ces raisons ou ces principes sont, comme dans la chimie par exemple, simplement empiriques et si les lois, en vertu desquelles on explique par raison les faits donnés, ne sont que des lois d'expérience, ils ne comportent pas dans ce cas la conscience de leur nécessité (et ne sont pas certains apodictiquement) et au sens strict la totalité ne mérite pas le nom de science; c'est pourquoi la chimie devrait s'appeler art systématique plutôt que science ».

Cependant, les spécialistes s'accordent pour reconnaître en Pierre Joseph Macquer (1718-1784) le fondateur de la chimie en tant que science, « as an integral and distinctive discipline<sup>8</sup> »; « personne avant lui ne l'avait considérée comme indépendante des arts de guérir et de préparer des médicaments<sup>9</sup> ».

Macquer fait des choix de chimiste intéressé par la composition de la matière: « Comme notre intention n'est point de donner uniquement la description des préparations chimiques qui servent ordinairement de médicaments; mais que notre objet demande que nous parlions particulièrement de

<sup>5</sup> H. Metzger, « Eugène Chevreul historien de la chimie » et « Introduction à l'étude du rôle de Lavoisier dans l'histoire de la chimie », *Archeion*, 6-11 et 31-50, XIV, 1932

<sup>6</sup> A. Mieli, « Le rôle de Lavoisier dans l'histoire des sciences », *Archeion*, 51-56, XIV, 1932

<sup>7</sup> E. Kant, *Premiers principes métaphysiques de la Science de la Nature*, Vrin, 9, 1990

<sup>8</sup> O. Hannaway, *The chemists and the world. The didactic origins of chemistry*, John Hopkins University Press, Baltimore and London, ix, 1975

<sup>9</sup> Condorcet, « Eloge de M. Macquer », *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*, 20-30, 1784; *Œuvres de Condorcet*, Firmin-Didot, Paris, II, 125-138, 1847

celles qui peuvent donner des connoissances sur les propriétés fondamentales des corps, le procédé que nous avons donné nous a paru préférable [...] » (action de l'Esprit de nitre sur l'Esprit de vin). « Séparer les différentes substances qui entrent dans la combinaison d'un corps, les examiner chacune en particulier, reconnoître leurs propriétés & leurs analogies, les décomposer encore elles-mêmes, si cela est possible, les comparer & les combiner avec d'autres substances, les réunir & les rejoindre de nouveau ensemble, pour faire reparoître le premier mixte avec toutes ses propriétés; ou par des mélanges différemment combinés, produire de nouveaux corps composés, dont la nature même ne nous a pas donné de modèles; c'est là l'objet & le but principal de la Chymie. » En écho Lavoisier écrira: « La chimie, en soumettant à des expériences les différents corps de la nature, a pour objet de les décomposer [...] Elle marche donc vers son but et vers sa perfection en divisant, subdivisant, et resubdivisant encore et nous ignorons quel sera le terme de ses succès ».

Pour Macquer, la chimie a mérité « véritablement le nom de Science » lorsqu'elle a eu « ses principes & ses règles fondés sur de solides expériences & des raisonnements conséquents ». Elle doit en outre être communicable, diffusée et utile.

## La recherche de lois

Bien que Proust appartînt à l'école concurrente des Rouelle, il se situe dans cette filiation de la recherche de lois de la matière, fondées sur des expériences.

Plus généralement avec les philosophes idéologues, ses contemporains, tel Volney (1757-1820), il croit à l'existence de lois naturelles. Volney définit la loi naturelle<sup>10</sup> comme « règle égale et commune [...] sans distinction de pays ni de secte », contraignante (Proust emploie le verbe « assujétir »), « une et universelle », « inhérente à l'existence des choses », « uniforme et invariable », « évidente et palpable, parce qu'elle consiste tout entière en faits sans cesse présents aux sens et à la démonstration », faite pour guider les hommes « vers la perfection et le bonheur », règle « commune à tous les temps, à tous les pays », « constante et générale », reconnaissance de « faits immuables, constants, réguliers », « présents aux sens et à la démonstration ». « Quoique simple dans ses bases, elle forme, dans ses développements et ses conséquences, un ensemble compliqué qui exige la connaissance de beaucoup de faits et toute la sagacité du raisonnement elle consiste tout entière en faits dont la démonstration peut sans cesse se renouveler aux sens ». En résumé, la loi naturelle est « primitive, immédiate, universelle, invariable, évidente, raisonnable, juste, pacifique, bienfaisante et seule suffisante ».

## Les mixtes

Jusqu'à Lavoisier inclus on distingue donc les principes des mixtes. Les premiers résistent à la décomposition, on dit aussi élément et corps simple. « [...] si, dit Lavoisier, nous attachons au nom d'éléments ou de principes des corps l'idée du dernier terme auquel parvient l'analyse, toutes les substances que nous n'avons encore pu décomposer par aucun moyen sont pour nous des éléments; non pas que nous puissions assurer que ces corps, que nous regardons comme simples, ne soient pas eux-mêmes composés de deux ou même d'un plus grand nombre de principes; mais, puisque ces principes ne se séparent jamais, ou plutôt puisque nous n'avons aucun moyen de les séparer, ils agissent à notre égard à la manière des corps simples, et nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience et l'observation nous en auront fourni la preuve<sup>11</sup> ».

Les mixtes recouvrent nos mélanges et nos combinaisons. Lavoisier traite la décomposition ou analyse de l'air et celle de l'eau de façon parallèle, suggérant qu'il s'agit d'opérations en tout point analogues, il sera suivi par les programmes scolaires pendant deux siècles. C'est Chevreul, après l'adoption de la loi des proportions définies formalisée par Proust et ses propres travaux sur les corps gras, qui distinguera clairement l'analyse élémentaire (eau) de l'analyse immédiate (air), la réduction d'un corps pur composé (eau) en éléments de la réduction d'un mélange (air) en corps purs constituants. Néanmoins les expériences de Lavoisier sur l'air et sur l'eau continueront à être décrites parallèlement en introduction à la chimie, on les accompagnait d'injonctions dogmatiques à distinguer le mélange de la combinaison et l'analyse immédiate de l'analyse élémentaire.

<sup>10</sup> Volney, *La loi naturelle*, in Œuvres, t. 1<sup>er</sup>, Fayard, 1989

<sup>11</sup> Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, t. 1<sup>er</sup>, xvij, 1789



## L'itinéraire de Proust<sup>12</sup>

Proust est né à Angers le 26 septembre 1754. Il avait trois ans de plus que Volney. L'un et l'autre ont fréquenté le Collège de l'Oratoire d'Angers. Ils doivent à cette éducation un esprit libéral, un sens critique vif et constructif, une grande indépendance, le goût des voyages, de l'observation, des langues, un esprit d'induction et des idées sur l'enseignement qui doit être « sensible ». Leur génération est en quête d'une morale universelle, ses mots-clés sont le bien public, l'intérêt général, l'utilité, l'expérimentation. En 1824, Proust<sup>13</sup> écrit : la science « serait une lettre morte s'il arrivait qu'elle fut sans utilité. La véritable science est celle qui apprend à tirer des productions dont le Créateur a peuplé notre séjour, le plus grand parti possible tant pour augmenter les moyens de subsistance que pour enrichir la médecine, l'économie domestique et les arts ».



*La pharmacie Proust à Angers, ville natale de Proust et Chevreul*

Sorti du Collège, Proust avait appris le métier d'apothicaire avec son père, avant de tenter sa chance à Paris, en 1774. Il fréquente les angevins de Paris et se lie d'amitié durable avec Volney et Jean-Claude de La Métherie (1743-1817). Il suit les cours de chimie qu'Hilaire Marin Rouelle (1718-1779) donnait dans son officine de la rue Jacob. Le 4 mars 1776 il devient par concours gagnant-maîtrise de la Salpêtrière. C'était un emploi de compagnon faisant fonction d'apothicaire en chef. Louis Proust n'achève pas sa formation à la Salpêtrière; plus intéressé par la chimie que par la pharmacie il supporte mal les contraintes de sa fonction hospitalière. En juin 1778 il part en Espagne avec un contrat d'enseignement et de recherche assorti d'un traitement confortable pour occuper la chaire de chimie et métallurgie, au Séminaire Patriotique de Vergara. A Vergara Louis doit assurer un enseignement expérimental et des travaux de recherche. Les équipements, le matériel et la documentation qu'il réunit ont fait de ce laboratoire l'un des meilleurs au monde. C'est là que les frères d'Elhuyart, de retour de Suède, isolèrent le tungstène (1784) et que Chabaneau réussit à purifier le platine (1787).

<sup>12</sup> J. Fournier, « Louis-Joseph Proust (1754-1826) était-il pharmacien? », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 77-96, n° 321, 1999

<sup>13</sup> J. L. Proust, *Essai sur les causes qui peuvent amener la formation du calcul*, Pavie, Angers, 1824



*L'aérostate de Proust et Pilatre de Rozier*

Mais en juin 1780, avant l'échéance de son contrat, Proust rentre à Paris. Il élargit ses connaissances sur les gaz avec le physicien Charles (1743-1823) et participe à l'aventure de l'aérostation. Il enseigne la chimie au Musée de Pilatre de Rozier. En 1785, avant la mort accidentelle de Pilatre (15 juin 1785), Proust quitte le Musée. Il a signé un nouveau contrat de durée illimitée, pour créer une chaire de chimie et métallurgie à l'académie des cadets de l'artillerie à Ségovie. Par ses colonies, l'Espagne est un observatoire du monde ; Proust entretient un réseau de relations avec les scientifiques de tous pays et reçoit des échantillons de toute l'Espagne et du nouveau monde qu'il localise avec soin et précision. Il opère sur des échantillons de 50 kg, ce qui minimise les erreurs. Il multiplie les analyses. Il les répète, il décrit avec minutie ses modes opératoires. Ce sont elles qui l'ont conduit à énoncer la loi des proportions définies. Il évolue dans un milieu scientifique de qualité.

À Ségovie Proust édite ses travaux en deux volumes (1791 et 1795) (*Anales del Real laboratorio del química de Segovia*). Fin 1798, Proust est appelé à Madrid pour diriger la nouvelle École de chimie. Il est chargé avec Christiano Herrgen, Domingo Garcia Fernandez et Antonio José Cavanillès des *Annales d'histoire naturelle*. Le premier numéro paraît en octobre 1799. Il contient de Proust un travail exhaustif sur les minerais de platine. Il isole le métal pur, caractérise les impuretés, étudie méthodiquement l'oxyde, le sulfure et autres sels, leurs formation, réactions, caractères analytiques. C'est un véritable traité, une enquête, qui va servir de modèle pour l'étude des corps purs simples métalliques, il suit le même plan pour l'étain, l'antimoine, l'arsenic, le fer, l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le mercure, le cobalt et le nickel. A partir de 1802 il publie ses travaux en espagnol, sous forme de brochures, et, en France, régulièrement et fréquemment dans le *Journal de Physique* et les *Annales de chimie*. C'est dans ces périodiques que paraît notamment sa controverse avec Berthollet.



*Laval: Le vieux Laval où Proust a identifié le premier acide aminé*

La guerre d'Espagne, en 1808, le surprend au cours d'un séjour en France. Son laboratoire madrilène est détruit. Il vit petitement à Paris, à Noyon, à Craon en Mayenne, et après la mort de sa femme (1817), à Angers où il reprend l'officine familiale. Ayant récupéré quelques notes de ses travaux en Espagne, il les complète dans sa cuisine transformée en laboratoire, à Craon, ou dans sa pharmacie, à Angers et les publie, sur la poudre de canon, la caséine du fromage dont il extrait le premier acide aminé (leucine), la gélatine des os, les calculs urinaires, le pain de pommes de terre, l'orge germé. Déçu du non-accueil des chimistes français, il acceptera néanmoins, à leurs supplications répétées, de se laisser élire à l'Institut au fauteuil de Guyton de Morveau, le 12 février 1816. Gay-Lussac, par exemple, lui écrit le 5 janvier : « Je vous en conjure au nom de l'estime générale attachée à votre nom et pour l'honneur de la chimie française, un refus de votre part pourrait faire croire aux étrangers, que nous ne savons pas apprécier nos richesses ». Il est mort à Angers le 5 juillet 1826.

## Énoncé de la loi de Proust

La plupart des historiens datent cette loi de Proust de ses *Recherches sur le cuivre*<sup>14</sup>, en 1799, Il est plus exact de situer sa première expression dans le *Journal de Physique* de J.-Cl. Delaméthrie dans ses *Recherches sur le bleu de Prusse*<sup>15</sup> en 1794. Proust, d'ailleurs, ne s'attribue pas la loi qui porte son nom, la considérant comme « loi de la nature qui préside à toute combinaison vraie ».

Le premier extrait commence ainsi : « Si le fer étoit, comme on le pense, susceptible de s'unir à l'oxigène dans toutes les proportions entre 27/100 & 48/100, qui paroissent être les deux termes extrêmes de son union avec ce principe, ne devoit-il pas donner, avec le même acide, autant de combinaisons diverses qu'il peut produire d'oxides différens? Pourquoi, par exemple, ce métal qui donne, avec l'acide sulfurique, un sel constant dans ses propriétés, quand il n'est oxidé qu'à 17/100, ne présenteroit-t-il pas des combinaisons différentes & également constantes dans leurs propriétés respectives, quand il contient 24/100, 38/100 ou 45/100 d'oxigène?

Un grand nombre de faits prouve au contraire que le fer ne s'arrête point indifféremment à tous les degrés d'oxidation intermédiaires aux deux termes que nous venons de citer; et, malgré les différens degrés d'oxidation, par lesquels on croit que le fer peut passer quand son sulfate est exposé à l'air, on ne connoît que deux sulfates de ce métal ». Proust se réserve « de faire connaître, dans une autre occasion, la nature du plomb moins oxidé que celui qui sert de base au nitrate de ce métal. [...] Je terminerai, dit en finissant, Proust, par conclure de ces expériences, le principe que j'ai établi au commencement de ce mémoire; savoir que le fer est, comme plusieurs autres métaux, par cette loi de la nature qui préside à toute combinaison vraie, assujetti, dis-je, à deux proportions constantes d'oxigène. Il ne diffère donc point en cela de l'étain, du mercure, du plomb, &c., & enfin de presque tous les combustibles connus. Je ferai connoître sous peu l'espèce d'oxide qui résulte de l'union de l'oxigène au charbon, dans une proportion inférieure à celle qui constitue l'acide carbonique ».

Proust utilise une notation en pourcentage; sa transformation en nombres proportionnels eut pu le conduire à l'hypothèse atomique; c'est, utilisant les résultats de Proust, le pas que franchira Dalton. C'est Berzelius qui a établi la relation logique de Proust à Dalton et reconnu au premier sa part dans la progression<sup>16</sup>. Dans la notice nécrologique qu'il consacre à Proust<sup>17</sup>, Bussy écrit de la loi de Proust : « Elle est actuellement une des vérités les mieux démontrées de la chimie moderne, et c'est elle qui sert de base à la théorie atomistique ».

L'abbé Rozier (1734-1793), propriétaire du *Journal de physique, de chymie et d'histoire naturelle*<sup>18</sup>, est mort le 29 septembre 1793. Son éditeur, J.-C. Delaméthrie (1743-1817) est éloigné de Paris par la Terreur. Le tome suivant (46) n'est reparu qu'après une interruption de 4 ans. J.-C. Delaméthrie rend compte du travail de Proust dans son *Discours préliminaire* en février 1798. Ce n'est donc qu'avec un retard égal que ses lecteurs prendront connaissance du mémoire *in extenso*<sup>19</sup>. Le fer, dit-il, « ne se soustrait point à cette loi de la nature, qui assujétit toutes les combinaisons des corps à certaines proportions aussi constantes qu'invariables ».

<sup>14</sup> J. L. Proust, « Recherches sur le cuivre », *Annales de Chimie*, 30, XXXII, 1799

<sup>15</sup> J. L. Proust, « Recherches sur le bleu de Prusse », *J. de Physique*, 334-341, 45, 1794 an II; *Annales de chimie*, 85-101, 23, 1797; *Bull. Soc. Philomath.*, 20, n° 3, 1797; *Nicholson J.*, 1, 453, 1798

<sup>16</sup> J. J. Berzelius, « Essai sur les proportions déterminées dans lesquelles se trouvent réunis les éléments de la nature inorganique », *Annales de chimie*, 5-37, 78, 1811; J. R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. III, chap. XIV, 640-653, 1962; S. Mauskopf, *Gillispie Dictionary*, 162-172; M. Sadoun-Goupil, *Le chimiste Claude-Louis Berthollet 1748-1822*, Vrin, 198-205, 1977

<sup>17</sup> A. Bussy, « notice nécrologique sur Joseph-Louis Proust », *J. Pharm.*, 379-387, 12, 1826

<sup>18</sup> J.-C. Delaméthrie, « Discours préliminaire », *J. de Physique*, 86, 46, février 1798

<sup>19</sup> J. L. Proust, « Recherches sur le bleu de Prusse », *J. de Physique*, 241-251, L, 1799 an 8



Dans ses *Recherches sur le cuivre*<sup>14</sup> (1799) on lit: « Ces proportions toujours invariables, ces attributs constans qui caractérisent les vrais composés de l'art, ou ceux de la nature, en un mot ce pondus naturae si bien vu par Stahl; tout cela, dis-je, n'est pas plus au pouvoir du chimiste que la loi d'élection qui préside à toutes les combinaisons ». Conformément à la pensée des idéologues, Proust invoque une cause quasi théologique, une évidence.

## Argumentation

Les espèces minéralogiques avec leur stoechiométrie compliquée posaient problème. Proust l'affronte avec autorité.

On trouvait souvent de l'oxygène dans les minerais de sulfures, provenant d'oxydes étrangers ou on se fondait sur l'apparence pour prédire qu'ils en contenaient. En 1801 Proust apporte des corrections<sup>20</sup> à un travail effectué en 1795, il a analysé la pyrite de Soria: « le soufre, dit-il, a été fixé pour [sic] le fer par l'invariable loi des proportions ». Il démontre que la présence d'oxygène n'est qu'accidentelle: « Celui-là (sulfure d'arsenic) est encore un de ceux qui m'ont longtemps trompé sur l'analogie que l'on tire de la transparence et de la couleur ». Il note que les sulfures de fer et de cuivre sont surchargés en soufre qui s'en extrait facilement par une chaleur modérée. En 1807 « la blende est transparente, a-t-on dit: il faut donc que son métal soit oxydé ». Proust démontre que « dans la blende le métal est saturé de soufre [...] »

Le sulfure de zinc est souvent masqué par des oxydes et des sulfures étrangers, de là des blends rouges, noires, cendrées, verdâtres etc.: on en a fait autant d'espèces. C'est comme si, pour faire l'histoire naturelle de la laine, on s'avisait de créer des espèces pour celles que l'on a teintées en rouge, en noir, en gris et en vert<sup>21</sup> ».

En 1806 il publie des recherches *Sur les mines de cobalt, nickel et autres*<sup>22</sup>; la contradiction le pousse à préciser ses arguments: « tout en minéralogie n'est pas combinaison [...] Il ne faut pas appliquer indistinctement, comme le font quelques auteurs, faute d'avoir médité suffisamment sur ce qu'en chimie on entend par ce mot; faute de remarquer que la science s'est fait une loi d'être réservée sur son emploi, ils l'appliquent indifféremment à des mixtes qu'elle se garde bien de qualifier ainsi. Ils confondent donc les combinaisons avec certaines dissolutions concrètes, certaines unions, certains systèmes de composés auxquels elle attache des idées bien opposées. La nature, par exemple, nous présente des combinaisons d'éléments, mais elle nous offre aussi des composés formés par une réunion plus ou moins nombreuse de ces mêmes combinaisons; et ces composés-là, on ne peut ni les comparer aux combinaisons, ni les placer sur la même ligne dans nos inventaires d'histoire naturelle, parce que les uns et les autres ont été formés suivant des lois extrêmement différentes. Les premiers, en effet, sont binaires, tertiaires au plus, et rarement quaternaires dans le règne minéral: et ce n'est guère que dans les corps organisés qu'elle s'élève à des combinaisons qui ont plus de trois éléments [...] C'est à cette classe d'associations, de composés, de mixtes, si l'on veut, et non à celle de combinaisons dans le sens de la chimie, qu'il faut rapporter les mines arsenicales [...] Le cinabre du Japon suit les proportions de celui d'Almaden. L'argent n'est ni oxydé ni muriaté différemment dans le muriate du Pérou que dans celui de Sibérie [...] Il y a donc, comme on voit, une ligne de démarcation qu'il est impossible de méconnoître entre les combinaisons formées d'éléments et les assemblages ou les combinaisons de combinaisons, si l'on veut; car, pourvu que nous nous entendions sur le fond, nous nous garderons d'arguer sur les mots, en attendant qu'on trouve des dénominations mieux assorties aux choses que nous voulons distinguer: telles sont les distinctions fondamentales auxquelles il faudra dorénavant avoir égard pour les progrès de la minéralogie, de celles des métaux spécialement. Elles n'avaient sûrement point échappé aux analystes: mais il devenait urgent de les retracer, afin de les rappeler à l'attention des minéralogistes. Confondre plus longtemps les combinaisons primaires, celles que la nature a assujetties à des proportions invariables avec des assemblages secondaires de minéralisations réunies et parfondues dans toutes sortes de rapports, c'est confondre les puissances avec les radicaux, l'édifice avec les trésors qu'il renferme.

<sup>20</sup> J. L. Proust, « Sur quelques sulfures métalliques », *J. de Physique*, 89-97, 53, 1801 an IX

<sup>21</sup> J. L. Proust, « Sur la blende », *J. de Physique*, 150-153, 64, 1807 et *J. des Mines*, 481-485, 21 (126), 1807

<sup>22</sup> J. L. Proust, « Sur les mines de cobalt, nickel et autres », *J. de Physique*, 364-377, 63, 1806



Mais quelle différence, dira-t-on, reconnoissez-vous donc entre vos combinaisons chimiques et ces réunions de combinaisons que la nature n'assujétit, selon vous, à aucune proportion fixe? [...] La nature s'est imposé certaines lois de proportions par rapport à ces unions que l'on est convenu de nommer combinaisons. En s'y soumettant elle-même, elle nous y assujétit aussi, et ne souffre jamais que nous nous en écartions dans nos imitations; [...] Voilà, je crois, des distinctions qui paroîtront claires à tout le monde, et si j'élude le travail de les définir, je n'en sens pas moins combien il importe qu'on s'attache à déterminer s'il y a, ou s'il n'y a pas de limites entre ces deux classes d'unions dans lesquelles je cherche à ranger, comme sous deux étendards différents, des productions aussi distinctes dans l'art que dans la nature, et auxquelles la science auroit dû peut-être donner plus tôt des dénominations qui évitassent de les confondre, mais que la chimie pourtant ne confond plus depuis longtemps ».

Nous l'avons dit, c'est Chevreul qui distinguera clairement l'analyse immédiate des mélanges de l'analyse élémentaire des combinaisons. Néanmoins, Proust voit bien que la distinction qu'il fait ne résout pas tout le problème et « qu'il est bien à désirer que la chimie, de son côté, ne tarde pas plus longtemps à perfectionner sa manière de rendre compte de ses analyses, dire que tel minéral a rendu argent, cuivre, antimoine, arsenic tant, soufre tant, n'est pas nous donner de son organisation, de sa nature, etc., une idée plus instructive que celle qu'un architecte nous donneroit du Louvre, si, après l'avoir démoli, il venoit nous dire: il a été formé de moëllon, brique, ardoise tant, chaux et plâtre tant ».

Plus loin<sup>22</sup>, il écrit encore: « l'oxide vert est un mélange d'oxide bleu et d'oxide noir: il y a néanmoins ici quelque chose de plus qu'un simple mélange; car les couleurs bleu et noir ne sont pas propres à donner cette nuance constante de verd pré qui le distingue de tout autre oxide. Il est donc possible qu'il y ait ici dissolution d'oxide noir dans l'oxide bleu ou combinaison réelle, et cette combinaison-là ne sera certainement pas plus hors des principes que celles que nous connoissons déjà entre les oxides, arsenical, tungstique, etc. et ceux de plusieurs autres métaux. Il semble même qu'elle s'assujétit à une vraie saturation: car quand sa nuance s'est fixée au verd, elle ne passe plus en avant: ni de nouvelles additions d'eau froide, ni le contact de l'air ne peuvent plus l'obtenir ».

En 1848, Chevreul rappelle<sup>23</sup> que Haüy ne se laissa pas abuser « malgré les idées de Berthollet relatives aux proportions suivant lesquelles les corps se combinent ensemble, proportions qui, suivant cet illustre chimiste, sont en principe indéfinies et accidentellement définies. Certes, quand on réfléchit à l'influence que ces opinions d'un savant si profond dans la théorie de la chimie devaient exercer sur l'esprit de Haüy, surtout à une époque où les idées de Proust, concernant l'existence des combinaisons définies, n'avaient point encore été universellement adoptées comme elles l'ont été depuis, on apprécie ce que Haüy accordait d'importance à la composition chimique [...] la classification des espèces était suivant lui, entièrement du ressort de la chimie ».

## La réception

Selon Fujii<sup>24</sup>, Thomas Thomson fut le premier chimiste à avoir relevé les idées de Proust dans sa première publication sur les oxydes de fer. Dans un article de Thomson sur la chimie<sup>25</sup>, on trouve: « There is one observation, however, which we owe to Mr Proust, the truth of which cannot be doubted, and which is certainly of the highest importance — that metals are not capable of indefinite degrees of oxydation, but only of a certain number; and that every particular oxyd consists of determinate quantity of the metal and of oxygen chemically combined. Iron, for instance, [...] can only combine with precisely 27/100 parts, ou 48/100 parts, and with no other proportions ».

<sup>23</sup> M. E. Chevreul, « Considérations sur l'espèce minéralogique et l'espèce chimique », *J. des Savants*, 656-673, 1861 et *Recueil des Travaux chimiques de M. Ebelmen*, t. 3, 1861

<sup>24</sup> K. Fujii, « The Berthollet-Proust Controversy and Dalton's Chemical Atomic Theory 1800-1820 », *BJHS*, 177-200, 19, 1986

<sup>25</sup> T. Thomson, « Chemistry », *Suppl. to the Third Edition of the Encyclopaedia Britannica*, 249, I, 1801

## L'opposition de Berthollet

De Madrid, Proust entretenait des relations suivies avec les chimistes de Paris. Le 29 août 1789 l'Institut l'avait nommé correspondant de Darcet (1724-1801), gendre de Rouelle, et le 30 avril 1797 (11 floréal an 5) il était nommé correspondant de l'Institut. Or, Berthollet<sup>26</sup> avait observé en Egypte que le chlorure de sodium réagissait sur le carbonate de calcium conduisant au carbonate de sodium et au chlorure de calcium<sup>27</sup>; sous la température élevée de l'Egypte, la réaction inverse habituelle n'est pas totale, réactifs et produits coexistent; leurs proportions, dépendant de la température et des masses en présence, variaient dans l'eau des lacs jusqu'à leurs limites de solubilité. On admettait généralement que la composition des mixtes était constante « à saturation » (neutralisation), c'était la base des méthodes d'analyse quantitative des acides, bases et sels. De son observation et de ses déductions Berthollet tirait la conclusion que la composition élémentaire des mixtes variait, en général, continûment, en fonction des circonstances (masses, état physique et température), entre certaines limites. Proust soutenait que les proportions d'éléments pouvant se combiner étaient définies, en nombre restreint, et discontinues.

La stabilité des combinaisons préoccupe Berthollet. Leur décomposition lui fait douter de l'existence de certaines, les hydroxydes par exemple découverts et appelés hydrates par Proust. De Madrid, le 6 novembre 1803, dans une lettre à Vauquelin<sup>28</sup>, Proust écrit: « L'ouvrage de Berthollet m'arrive. Je le parcours avec autant d'empressement que d'intérêt. Je vois, comme vous me le dites bien, que la méditation l'a conduit à des rapprochements extrêmement heureux. Quant à l'oxide gazeux de charbon, je penche un peu de son côté depuis que j'ai trouvé qu'en distillant du sucre avec trois parties d'acide sulfurique, on retire après les gaz carbonique et sulfureux, une bonne dose d'oxide de charbon. Les expériences de son fils, sur les hydrates, ne m'ont pas aussi bien convaincu. Mais la facilité avec laquelle celui de cuivre se décompose, offre des arguments contre sa nature. Il n'en est pas de même des oxides qui ont beaucoup plus d'adhérence aux acides que celui de cuivre, et qui par cela même peuvent donner des hydrates plus permanens: celui de nickel par exemple, est de cette espèce; décomposez le sulfate de nickel par la potasse et vous obtenez un hydrate d'un beau vert-pomme, que ni l'eau bouillante ni la potasse bouillante ne peuvent décolorer, et dont la dissolution dans l'acide muriatique ne trouble pas la baryte. Qu'est-ce donc que ce composé? Où est l'acide qui le colore? ».

Lorsque Berthollet publie la troisième partie de son étude sur les lois de l'affinité, Proust riposte<sup>29</sup> de façon plus vigoureuse auprès de Lamétherie: « Parmi les mémoires que j'ai depuis longtemps à vous envoyer, vous en trouverez un sur l'ouvrage de Berthollet, et sur ce qu'il dit des hydrates ». Il baptise les idées de Berthollet de « chimie flottante ». Il est intéressé de suivre le débat par la correspondance. Dans une lettre à son frère Joachim datée d'un 28 octobre sans indication de l'année, Proust dit avoir dû « faire des mémoires contre Berthollet père et fils »: « Tu verras combien il est fâcheux qu'un homme du talent de Berthollet ait perdu si longtemps à méditer profondément sur des faits mal vus, mal avérés et de nulle valeur aujourd'hui, comme le sont presque tous ceux qu'il a fait servir de base à ses opinions. Ce sont ces bases-là que je viens d'attaquer et voilà son système à bas ». Le 12 mai, il déclare que Berthollet s'est montré « pytoyable dans sa réponses aux sulfures » et qu'il « commence à devenir bonhomme en chymie ». Dans le *Journal de Physique* il invite<sup>30</sup> Berthollet à montrer « pour l'intérêt de la science, plus de précision dans ses expériences et plus de sévérité dans ses citations ». Ils deviendront pourtant des amis. Berthollet le soutiendra dans sa lutte de priorité contre Parmentier dans la découverte du sucre de raisin, et, en 1815, il interviendra, avec Chaptal et Bosc, auprès de Carnot, ministre de l'intérieur, pour lui faire obtenir un secours après la perte de son laboratoire madrilène saccagé par les troupes françaises en 1808.

<sup>26</sup> « Berthollet », *Bull. de la Sabix*, 24, 2000

<sup>27</sup> Berthollet, « Observations sur le natron » 4 février 1799, *Mémoires sur l'Egypte*, 271-279, t. 1, an 8; *J. de Physique*, 5-9, 51, 1800 (messidor an VIII); « Recherches sur les lois de l'affinité », *Mémoires de l'Institut*, 1-96, 207-228, 229-245, 3 (1<sup>e</sup> série) et Baudouin, Paris, 1801

<sup>28</sup> J. L. Proust, « Lettre à M. Vauquelin », *Annales de Chimie*, 177-187, 49, an XII

<sup>29</sup> J. L. Proust, « Lettre à J.-C. delaméthrie », *J. de Physique*, 66, 59, an XII

<sup>30</sup> J. L. Proust, « Sur les hydrates de cuivre », *J. de Physique*, 393-402, 59, 1804

Tout en reconnaissant l'ampleur du travail de Berthollet, le premier, depuis le bouleversement des idées dû à Lavoisier, à avoir tenté de rassembler tous les faits connus en un système<sup>31</sup>, Proust juge l'entreprise prématurée et se montre même excessivement pessimiste sur l'aboutissement d'un tel projet : « Les faits dont Berthollet père a fait choix pour servir de fondement à la théorie des oxidations croissantes, ne sont point assez concluans pour qu'on puisse l'admettre dès à présent : ce n'est point sa faute ; c'est celle de la science qui n'est pas encore assez riche en résultats bien avérés, pour qu'on puisse les employer avec confiance dans l'édifice du système rationnel de la chimie. Aussi Berthollet, l'homme qui de notre âge a le plus profondément médité sur toutes ses parties, comme le prouvent si bien les développemens lumineux que l'on trouve répandus par-tout dans son ouvrage, ne l'a-t-il point terminé sans reconnaître le peu de fonds qu'il faut faire sur les travaux antérieurs à la naissance de la chimie pneumatique. Il m'est, dit-il, *souvent arrivé de m'appuyer sur des faits dont l'exactitude n'est point assez confirmée, d'attribuer à une cause des effets qui en sont indépendans*. C'est en un mot la faute de la vie qui nous manquera toujours avant de suivre une seule vérité dans les innombrables ramifications qu'une culture assidue peut lui faire produire ».

La divergence portait surtout sur les solutions : Berthollet refusait de distinguer les dissolutions des combinaisons ; en 1806 Proust écrit<sup>32</sup> : « La dissolution d'ammoniac dans l'eau ne peut pas être la même chose que celle de l'hydrogène dans l'azote pour donner l'ammoniac ».

La discussion fut « exemplaire ». A l'issue d'un échange qui s'étendit sur huit années, il n'y eut ni vainqueur, ni vaincu<sup>33</sup>. Comme le souligne M. Sadoun-Goupil<sup>16</sup>, le désaccord portait sur une différence irréductible de points de vue : ils « s'opposent d'abord par l'importance qu'ils accordaient à l'interprétation théorique des faits. Proust estimait avoir prouvé sa loi par des observations très sûres » et ne développait pas plus avant l'interprétation. Berthollet, lui, « jugeait comme une nécessité fondamentale d'expliquer par la théorie des affinités la ou les lois de formation des combinaisons ».

Hormis Davy et Berzelius, la plupart des chimistes qui avaient suivi Berthollet, « savant d'Egypte », Comte d'Empire et sénateur, rejetèrent en bloc les prémisses de la loi d'action de masse contenues dans son argumentation et sa théorie des proportions indéfinies, quand il fut avéré que la dernière était inexacte. Il n'est resté des travaux de Berthollet dans la mémoire scolaire que quelques lois empiriques et le nom de Berthollides attribué au composés cristallins non stoechiométriques. La liaison entre affinité constante et proportions définies venait d'ailleurs de Berthollet lui-même. En 1866 Chevreul se défend<sup>34</sup> de cette confusion : « j'insiste sur ce que je n'admets pas l'affinité élective comme absolue, ou en d'autres termes, je me garde de dire que l'affinité sera constante pour un corps, quelles que soient les circonstances où ce corps agira relativement à d'autres corps ; c'est l'opinion contraire que je professe ; changez les circonstances de température, de lumière, d'électricité, de pression, de proportions des corps en présence, et les résultats pourront être inverses.

## L'opinion de quelques chimistes sur la loi de Proust

En 1836, Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) rappelle<sup>34</sup> que Proust « n'admettait guère que deux oxydes pour chaque métal, et les deux sulfures correspondant à ces deux oxydes. On lui objecta, il est vrai, le minium. Le minium, répondit-il, eh bien ! c'est un composé de protoxyde de plomb et de peroxyde. Cette manière heureuse de se représenter les oxydes intermédiaires et irréguliers, comme étant de véritables combinaisons salines, nous vient donc de Proust [...] Il applique à l'oxyde noir de fer et à plusieurs autres cette explication [...] ».

Adolphe Wurtz (1817-1884), en 1869, ne sépare<sup>35</sup> pas la loi des proportions définies de son interprétation par l'hypothèse des atomes de Dalton qu'avait fait connaître le *System of Chemistry* de Thomson (1802), s'appuyant sur de nombreux résultats d'analyse de Proust rapportés dans le Journal de Nicholson. La traduction française de la 3<sup>e</sup> édition (1807), en 1808, était préfacée par Berthollet (1748-1822). Celui-ci combattait vivement la loi et l'hypothèse. Wurtz rappelle la discussion entre Berthollet et Proust opposant « aux raisonnements de son adversaire des analyses exactes d'oxydes et de sulfures. Commencée en 1801, cette discussion se prolongea jusqu'en 1808. [...] La loi des proportions fixes, fondamentale en chimie, est sortie triomphante de ce grand débat ».

<sup>31</sup> J. L. Proust, « Sur les oxidations métalliques », *J. de Physique*, 321-343, 59, 1804 ; S. C. Kapoor, « Berthollet, Proust, and proportions », *Chymia*, 53-110, 10, 1965

<sup>32</sup> J. L. Proust, « Faits pour l'histoire du cobalt », *J. de Physique*, 422-442, 63, 1806 et « Faits pour l'histoire du nickel », *ibid.*, 442-449, 63, 1806

<sup>33</sup> S. H. Mauskopf, « Minerals, Molecules and Species », *Arch. Intern. Hist. Sci.*, 185-206, 23, 1970

<sup>34</sup> J.-B. Dumas, *Leçons sur la philosophie chimique professées au Collège de France en 1836*, éd. Culture et Civilisation, Bruxelles, 178, 1972

<sup>35</sup> A. Wurtz, *Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours*, L. Hachette & Cie, Paris, 48-49, 1869

Selon Edouard Grimaux (1835-1900), biographe de Lavoisier, « *Les corps se combinent en proportions définies*: c'est la première vérité acquise à la science. Lavoisier la soupçonna, mais occupé de la lutte qu'il soutenait contre la doctrine du phlogistique, il n'arrêta pas son attention sur ce point; ce sont les travaux de Wenzel, de Richter, de Berzelius, qui établirent la loi des proportions définies.

[...] en s'appuyant sur un grand nombre d'analyses qu'il croyait exactes, il [Berthollet] admit que les éléments peuvent se combiner en toutes proportions. Il trouva dans Proust un adversaire éloquent et convaincu, et il dut reconnaître enfin la *loi des proportions définies* qui allait bientôt se compléter par la *loi des proportions multiples*<sup>36</sup> ».

Dans le « Musée centennal de la classe 87 » à l'Exposition universelle de 1900, Louis Troost (1825-1911) consacre à Proust une longue notice (p. 16 à 19) reprenant les termes même de Dumas: « [...] Proust a dit, répété et mis hors de doutes que les combinaisons procèdent par sauts brusques, que les oxydes, les hydrates et les sulfures d'un métal sont peu nombreux et constants; que les sels le sont également et qu'en 1806 fut définitivement établie la loi des proportions définies ou loi de Proust<sup>37</sup> ».

En 1902, Pierre Duhem (1861-1916) rappelle<sup>38</sup> que les chimistes des XVII<sup>e</sup> et XVIII<sup>e</sup> siècles reconnaissaient avant Proust que « Lorsque deux corps se combinent entre eux, la masse de l'un est dans un rapport fixe avec celle de l'autre. [...] Stahl nomme poids nature, pondus natura, la proportion qui doit exister entre les masses des ingrédients que l'on fait réagir pour obtenir un composé déterminé. [...] Devons-nous donc admettre que la loi des proportions définies ait été pleinement connue et admise dès le temps de Rouelle? [...] nous laisserions passer, incomprise, l'une des transformations les plus profondes qu'ait subies la notion de mixte, celle qui a conduit les chimistes à distinguer le mélange physique de la combinaison chimique. [...] soutenir que chaque combinaison chimique a une composition fixe, spécifique, rigoureusement indépendante des conditions dans lesquelles cette combinaison a pris naissance, c'eût été produire une révolution profonde dans la notion de mixte.

Cette révolution, J.-L. Proust fut assez audacieux pour la tenter et assez heureux pour la réussir. [...] Désormais on distinguera deux catégories de mixtes, irréductibles l'un à l'autre: la combinaison chimique et le mélange physique; la loi des proportions définies, inapplicable aux mélanges physiques, tandis qu'elle s'applique rigoureusement aux combinaisons chimiques, sera le criterium qui permettra de les distinguer ».

## La loi des proportions définies vue par Chevreul

Le père de Chevreul, docteur en médecine et maître en chirurgie, était né comme Proust en 1754. Une génération sépare donc les deux chimistes. Le 10 novembre 1850, Chevreul confiait à Godard-Faultrier<sup>39</sup>, biographe angevin de Proust: « je me suis livré à un examen très détaillé des travaux de Proust, avec l'intention d'en publier le résultat, sous forme de notice biographique; mais faute de plusieurs renseignements authentiques sur sa personne, j'ai ajourné ma publication. Au point de vue où je me place pour juger les hommes, qui ont le plus contribué aux progrès des sciences chimiques, les renseignements me manquent pour parler de Proust comme je le désire ». À son correspondant il se contentera de livrer des anecdotes sur leurs rencontres, lorsque, jeune chimiste, il partageait avec son aîné des parties de pêche dans le Loir pendant ses vacances angevines.

Le point de vue théorique auquel se plaçait Berthollet convenait mieux à Chevreul que celui de Proust. Dans l'introduction de ses *Recherches chimiques sur les corps gras*, il écrit: « On dit que la chimie se compose de faits, mais des faits seuls ne constituent pas cette science [...] quoiqu'en dernier ressort, toute interprétation, toute définition, doivent s'appuyer sur des faits bien observés ». Dans le *Journal des Savants*, en 1856: « Une des idées qui se sont produites avec le plus de lenteur en chimie est certainement, dit-il, celle de combinaison<sup>40</sup> ». Il attribue à Robert Boyle ce que nous appelons la loi de Proust: « le physicien anglais a le mérite incontestable d'avoir distingué de la manière la plus explicite le simple mélange d'avec le composé chimique, en montrant que celui-ci avait des propriétés plus ou moins différentes de celles des corps qui le constituaient tandis que les corps d'un mélange conservaient toutes leurs propriétés spécifiques ».

<sup>36</sup> E. Grimaux, *Equivalents, atomes, molécules* (thèse), F. Savy, Paris, 1866 et books.google.fr

<sup>37</sup> L. Troost, « Proust 1755 (sic)-1826 », in *Musée centennal de la classe 87, arts chimiques et pharmacie, à l'exposition universelle de 1900 à Paris. Les chimistes français du XIX<sup>e</sup> siècle*, Impr. Belin, 16-19

<sup>38</sup> P. Duhem, *Le mixte et la combinaison chimique* (1902), éd. Fayard, chap. 2, 1985

<sup>39</sup> V. Godard-Faultrier, « Notice biographique sur le chimiste J.-L. Proust », *Bull. Soc. industr. d'Angers et du Département de Maine & Loire*, XXIII<sup>e</sup> année, 3<sup>e</sup> de la 2<sup>e</sup> série, 17-45, 1852

<sup>40</sup> M. E. Chevreul, « Recherches expérimentales sur la végétation, par Georges Ville 1853 », *J. des Savants*, 94-105, 3<sup>e</sup> article, 1856



## Itinéraire de Chevreul<sup>41</sup>

Comme Proust, Chevreul est né à Angers. Il avait suivi les cours de l'École centrale du département pendant quatre ans. En octobre 1803 il partait pour Paris avec une lettre de recommandation de Joachim Proust pour Nicolas Vauquelin. En 1803 Vauquelin est professeur au Collège de France. C'est un expérimentateur adroit connu pour ses découvertes du chrome et du béryllium. Il venait aussi d'être nommé Directeur de l'École de pharmacie de Paris créée le 1<sup>er</sup> avril 1803. Avec Fourcroy, et Deserres, ancien professeur de l'École centrale de Clermont-Ferrand, Vauquelin avait monté une usine de produits chimiques où venaient s'approvisionner les scientifiques, des médecins et des pharmaciens. L'usine abritait aussi des laboratoires de recherches et un amphithéâtre; Vauquelin y donnait des cours privés auxquels le jeune Chevreul s'inscrit.

En 1810, Chevreul obtient un poste d'aide-naturaliste au Muséum où il a suivi Vauquelin. Il est chargé des analyses.

De 1813 à 1828, il cumule cette fonction avec celle de professeur agrégé au lycée Charlemagne.

De 1821 à 1851, Chevreul est examinateur de sortie, en chimie, à l'École polytechnique.

Le 9 septembre 1824, il est nommé directeur des teintures aux Manufactures Royales de tapisseries et de tapis des Gobelins, de Beauvais et de la Savonnerie. En 1830 il succède à Vauquelin comme professeur-administrateur du Muséum. Le 16 avril 1826 Charles X approuvait son élection à l'Académie des sciences.

Il était membre associé de l'Académie de médecine depuis 1823. Il est admis le 22 août 1832 à la Société Royale Centrale d'Agriculture.

## Matières colorantes, corps gras, savons, acides gras, formulation

En 1893, à l'inauguration d'une statue de Chevreul à Angers, Armand Gautier rappelait<sup>42</sup> qu'en 1809 « Les seules distinctions qu'on établissait alors entre (les corps gras) étaient fondées sur leurs caractères physiques les plus superficiels, leur fusibilité, leur origine. De là ces groupes des *huiles*, des *beurres*, des *graisses*, des *suiifs*, des *cires*. [...] D'autre part, l'analyse élémentaire de ces corps, en montrant leur variabilité infinie de composition, semblait les faire échapper à la loi des Proportions définies, et battre en brèche cette base fondamentale de la chimie que Proust venait d'établir à la suite d'une longue lutte contre Berthollet, lutte mémorable dont les échos retentissaient encore dans beaucoup d'esprits et y laissait des doutes. C'est au milieu de ce désordre d'idées qu'intervint Chevreul. »

Dans ce contexte, en 1809, Chevreul doit analyser un savon mou employé pour le foulage des draps. Ce savon, provenait du chauffage d'un mélange de graisse de porc et de carbonate de potassium. La fabrication du savon consistait à chauffer des graisses avec du carbonate de sodium ou de potassium. Chevreul observe la présence de paillettes brillantes qui s'étaient séparées d'une solution aqueuse diluée de ce savon. Par analogie, il imagine que cette substance cristalline pourrait être un sel, combinaison d'acide et de base. Pour libérer l'acide du sel et vérifier son hypothèse, il traite ces paillettes par l'acide chlorhydrique. Il en retire une substance nacréée. La substance nacréée « possède les propriétés des acides ». On est en 1813, l'existence d'un acide insoluble dans l'eau est très surprenante. Il ne l'appellera acide margarique qu'en 1816.

Chevreul venait de démontrer que le savon, qu'on savait fabriquer et utiliser depuis des siècles, est un sel alcalin d'acide organique. Il entreprend de préparer l'acide margarique en partant de savons fabriqués avec des graisses d'autres origines.

Avec Louis Proust, on avait appris à distinguer les mélanges des corps purs, les seconds sont caractérisés par une composition élémentaire constante. Au cours de ses recherches sur les savons, Chevreul donne un second critère pour distinguer les corps purs des mélanges, il admet que les corps purs se distinguent les uns des autres par leurs constantes physiques. A ce moment de l'histoire de la chimie c'est une idée neuve.

<sup>41</sup> J. Fournier, « Michel Eugène Chevreul (1786-1889) », *New J. Chem.*, 307-311, 14, 1990

<sup>42</sup> A. Gautier, « Inauguration de la statue de Chevreul », *Suppl. au journal Le patriote de l'Ouest du mercredi 6 décembre 1893*, Angers, et « Inauguration de la statue élevée par la ville d'Angers à M. E. Chevreul, discours prononcé au nom de l'Académie des sciences, le 3 décembre 1893 », 20 p., dossier Chevreul, Arch. Acad. Sci. Paris

Il fait des essais avec des graisses de mouton, d'homme, de jaguar, d'oie, de bœuf et de porc; il distinguera finalement trois acides. Il donne le nom d'acide stéarique à celui qui fond à 70 °, l'acide margarique déjà nommé fond à 62 °. Le troisième fond entre 5 et 7 °. Il le retrouve dans les produits de saponification de l'huile d'olive, la seule huile végétale qu'il ait examinée, il l'appelle acide oléique.

Du beurre de vache qu'il se procurait en Anjou, il extrait des acides gras volatils, odorants, qu'il appelle acide phocénique (c'est notre acide isovalérianique), butyrique, caproïque et caprique.

Longtemps les chimistes ont considéré les mélanges comme d'inévitables avatars naturels dont leur travail consistait à extraire les corps purs, or, Chevreul fait un usage très positif de ces mélanges.

Il constate que les savons de potasse sont mous, ceux de soude plus durs, on peut jouer encore sur la dureté ou la mollesse en augmentant dans les graisses de départ la proportion de stéarine ou celle d'oléine. Il peut donc être considéré comme un précurseur de ce qu'on appelle la formulation. Cette activité qui touche tous les secteurs de production, pharmacie (galénique), peinture, produits alimentaires, etc. consiste à additionner des solvants, diluants, poudres inertes, émulsionnants, conservateurs, colorants, à une matière active, dans les meilleures proportions, pour adapter ses propriétés à un usage défini et pour la présenter sous une forme facile à transporter, stocker, utiliser, avec le maximum de sécurité.

## Constantes physiques - Critères de pureté

En 1823, Chevreul réunit en un corps de doctrine<sup>43</sup> ses huit mémoires, qu'il a présentés au fur et à mesure de ses recherches, à l'Académie des sciences, entre le 5 juillet 1813 et le 14 juin 1819, et qui ont été publiés dans les *Annales de Chimie*, souvent avec retard (le dernier en 1823), dans le *Bulletin des sciences de la Société philomathique* ou dans les *Mémoires du Muséum d'Histoire naturelle*.

« [...] je trouvai que les acides margariques de graisses d'homme, de porc, de jaguar et d'oie, ont sensiblement les mêmes propriétés physiques, et un degré de fusibilité compris entre 55 ° et 56,5 °. [...] J'ai traité absolument de la même manière du bimargarate de potasse de mouton et du bimargarate de potasse d'homme, [...] j'ai obtenu du premier un acide fusible à 70 °; et du second un acide fusible à 60 °; et j'ai vu qu'en traitant plusieurs fois ce dernier par l'alcool, je parvenais plutôt à abaisser son degré de fusion qu'à l'élever ». Les bimargarates de Chevreul ont été identifiés comme des associations d'une molécule d'acide carboxylique et d'une molécule de carboxylate alcalin. Il continue: « [...] Du margarate de potasse d'homme dont l'acide était fusible à 60 °, ayant subi cinq dissolutions successives dans l'alcool, s'est toujours trouvé fusible à 60 ° [...]. De ces expériences il suit donc que j'ai obtenu un acide fusible à 70 °, et un autre fusible à 60 ° qu'il m'a été impossible de rendre moins fusible. D'après cela on ne peut confondre les deux acides dont je viens de parler [...] j'ai préféré donner à l'acide fusible à 70 ° le nom d'acide stéarique, et réserver le nom d'acide margarique à l'acide fusible de 55 à 60 ° ». L'acide stéarique, constituant des bougies, fond bien à 69-70 ° ( $C_{18}H_{36}O_2$ ). L'acide margarique de Chevreul est notre acide palmitique ( $C_{16}H_{32}O_2$ ).

Reprenant la saponification de la graisse de porc il isole un nouvel acide fondant entre 7 et 5 °, de densité 0,898 d'odeur et saveur rances, soluble en toute proportion dans l'alcool de densité 0,822. Il l'appelle acide oléique. « L'existence de l'acide margarique, comme espèce, n'est point aussi bien établie que celles des espèces précédentes (stéarique et oléique), lorsqu'on réfléchit aux nombreuses analogies de cet acide avec le stéarique; cependant je n'ai pu faire autrement que de l'en distinguer, puisque, 1° il est plus fusible de 10 ° [...] ».

Revenant aux constituants des graisses, aux esters, il distingue la stéarine de mouton qui fond à 44 ° de celle d'homme encore solide à 49 ° et qu'il propose d'appeler margarine « si, dit-il, l'acide margarique est réellement distinct de l'acide stéarique ».

La solubilité est une autre constante de l'espèce: « La séparation des acides volatils du beurre est fondée sur ce que les sels qu'ils forment avec la baryte sont inégalement solubles dans l'eau froide ». On pourrait multiplier les citations. De l'éthyl (alcool cétylique ou 1-hexadécaneol) il dit:

<sup>43</sup> M. E. Chevreul, *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Levrault, Paris et Strasbourg, 1823

« Quoique cette substance soit bien distincte de toutes les autres par sa fusibilité à 52 ° [...] »  
 « Si les deux stéarines d'une part et l'oléine d'une autre part ne peuvent être distinguées par des caractères tirés de la couleur, de la saveur, de l'odeur, de la tension de leurs vapeurs, de l'action de l'eau; si elles ne peuvent être caractérisées par l'action de l'alcool et de l'éther, qui est trop analogue sur les trois substances, et si on trouve que la différence qui existe entre leurs proportions d'oxygène et d'hydrogène est trop petite pour être prise en considération, il est évident que les deux stéarines sont suffisamment distinguées de l'oléine, 1 ° par la fusibilité, l'oléine étant fusible à 4 ° au-dessus de 0, et les stéarines ne se fondant qu'à 43 ° et 49 ° [...] ».

Pour analyser ses produits Chevreul invente la méthode de dissolution sélective : « La préparation de la butyrine et de la phocénine est fondée sur ce que l'alcool froid à 0,822 (densité par rapport à l'eau) dissout ces substances en toutes proportions tandis qu'il ne dissout que très peu d'oléine ». Lorsque des produits sont trop voisins pour pouvoir être distingués, on peut espérer tourner la difficulté en les transformant chimiquement en produits dérivés convenablement choisis pour être plus aisément séparés : Chevreul distingue certains acides en les transformant en savons de solubilités différentes.

## L'espèce chimique d'après Chevreul

Les professeurs du Muséum avaient pris l'initiative de rédiger un *Dictionnaire des sciences naturelles*; Fourcroy s'était chargé des articles de chimie. Après sa mort, le 16 décembre 1809, Chevreul lui succède dans cette tâche. Il est certain que les recherches bibliographiques et les enquêtes auxquelles il est entraîné ont contribué à lui donner la culture encyclopédique que se plaisaient à reconnaître ses contemporains. Au Muséum il vivait dans la compagnie de naturalistes préoccupés du classement des espèces, zoologiques, botaniques, minéralogiques. A côté de Vauquelin, l'abbé Haüy, par exemple, professait la minéralogie avec éclat; la caractérisation de l'espèce minérale l'occupait depuis longtemps. Pour lui, l'espèce est définie par ces deux caractères à la fois : la composition chimique invariable et la forme cristalline (on ignorait encore le dimorphisme et l'isométrie).

Armand Gautier écrit <sup>42</sup> que « Chevreul avait été entraîné (par ce voisinage) à réfléchir beaucoup, dès cette époque, à la définition de l'espèce. Il le montra bien lorsqu'en 1813, il entreprit l'étude des corps gras. [...] Comparant les choses du monde organique à celles de l'inorganique, il remarque d'abord que, de même qu'une roche n'est pas un être défini, une *espèce chimique*, mais bien un agrégat d'espèces douées chacune d'une composition et d'une forme cristalline invariables, un tissu, un extrait, une matière grasse, si l'on en peut tirer par des moyens mécaniques ou des dissolvants, des parties dissemblables, doit être un agrégat d'espèces organiques ».

Cette considération, dit Gautier, « fait rentrer la classe tout entière des corps gras dans cette loi fondamentale de Proust à laquelle obéit séparément chacune de ces espèces ».

Avec Chevreul, l'espèce chimique n'est plus seulement définie par sa composition élémentaire.

En effet, dans ses *Recherches sur les corps gras* il écrit : « Je définis l'espèce dans les corps composés, *une collection de corps identiques, par la nature, la proportion et l'arrangement de leurs éléments*; car on doit rapporter à (ces) trois causes (nature, proportion, arrangement) la différence des propriétés que nous observons dans les corps que nous sommes parvenus à décomposer ».

On s'est interrogé sur son adhésion à la théorie atomique. Dans l'introduction de ses *Leçons de chimie organique appliquée à la teinture* (1829) il écrit : « Autant que possible j'appliquerai la théorie atomistique à tout ce qui se rattache aux proportions suivant lesquelles les corps agissent; et quoique cette théorie ne soit pas démontrée, elle s'accorde si heureusement avec les expériences les plus précises, que ceux qui ont le plus d'éloignement pour les hypothèses ne peuvent en méconnaître les avantages, toutes les fois qu'elle est appliquée avec discernement ».

Dans le même ouvrage, il précise : « Dans les corps simples l'espèce est une collection d'êtres simples qui sont identiques par les propriétés. [...] On choisit parmi les propriétés qui appartiennent à chacune de leurs espèces un certain nombre de ces propriétés dont l'ensemble n'appartient qu'à cette espèce, de sorte qu'une fois qu'on a constaté l'existence de cet ensemble de propriétés dans une matière, on en conclut que celle-ci est un échantillon de telle espèce de corps simple. Cet ensemble de propriété est le caractère distinctif de l'espèce à laquelle il appartient [...] ». Il répète : « [...] Dans les corps composés, l'espèce est une collection d'êtres identiques par la nature, les proportions, l'arrangement des éléments ».

« Les propriétés des corps sont les facultés qu'ils ont d'agir sur nous ». Il les classe en propriétés physiques, propriétés chimiques et il crée un troisième groupe, celui des propriétés organoleptiques « que nous observons lorsque les corps sont mis en contact immédiat avec nos organes »: saveur, odeur, couleur, actions pharmacologiques.

Cette conception de l'espèce sera le fil conducteur de tous ses travaux.

### **Courte conclusion à méditer**

Un manuel récent de classe terminale définit aujourd'hui l'espèce chimique comme « un ensemble d'ions, d'atomes ou de molécules identiques ». On notera la substitution des caractéristiques *opératoires* de Proust (composition élémentaire constante) et de Chevreul (constantes physiques invariables) par cette définition dogmatique qui ne donne aucun critère expérimental de reconnaissance.

