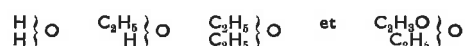


**La naissance des formules moléculaires  
en chimie organique**

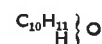
par **Albert Kirrmann**

(Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure)

On peut attribuer une date assez précise au seuil de l'évolution moderne des formules développées. C'est 1858. C'est l'année de publication de deux mémoires fondamentaux dus, l'un à Couper (1), l'autre à Kekulé (2). On y trouve les deux idées essentielles : la quadrivalence du carbone et la possibilité de liaison directe entre atomes de carbone. La plate-forme était prête, il restait à bâtir l'édifice. Effectivement les applications concrètes suivirent sans délai et aboutirent en une dizaine d'années aux formules développées, telles que nous les utilisons. C'était possible parce qu'un vaste travail préparatoire avait déjà été réalisé, en particulier au moyen de la théorie des types, créée par Dumas et amplement développée aux environs de 1850 par Laurent, Gerhardt, Williamson et Würtz (3). Le symbolisme primitivement utilisé est celui des accolades. Ainsi, le type « eau » permet d'exprimer l'alcool, l'éther éthylique et l'ester acétique, qui s'écrivent :



chaque lettre représente un *atome* de l'élément envisagé, et l'indice compte leur nombre. Il est vrai que la notion d'atome passait encore, aux yeux de beaucoup de chimistes, pour trop hypothétique. C'était alors *un équivalent* qu'on lui préférerait. Cette indétermination a fortement freiné l'évolution des formules. Une longue et âpre querelle partageait les chimistes entre partisans des deux systèmes, celui des atomes, déterminé par la valeur  $C = 12$ , et celui des équivalents avec  $C = 6$ . On a peine aujourd'hui à imaginer la virulence de cette controverse. Il y eut bien des hésitations. Würtz (4) utilise les équivalents en 1856 pour écrire, par exemple, l'alcool amylique



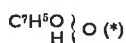
En 1857 encore, Kekulé lui-même (5) n'osait pas écrire le méthane  $\text{CH}_4$ , comme il le fera l'année suivante, mais  $\text{C}_2\text{H}_4$ , comme font beaucoup de ses contemporains. Il suffit pourtant de voir sa formule de l'acétonitrile,  $\text{C}_2\text{H}_3 - \text{C}_2\text{Az}$  pour deviner qu'il a déjà senti le progrès que donnera le remplacement de  $C = 6$  par  $C = 12$ .

Conférence faite devant la section de Caen de la Société Chimique, le 22 juin 1973.

puisqu'on aboutira ainsi à CH<sub>3</sub> — CAz.

Le premier problème à résoudre, restait encore l'adoption définitive du système atomique. Il y a eu bien des flottements parmi les contemporains et aussi parmi les successeurs de Berzelius, de Gerhardt et de Dumas.

Tout de suite après cette année 1858, qui est aussi la date de naissance de la Société Chimique, commence à paraître le Répertoire de Chimie, qui est transformé peu après en Bulletin de la Société Chimique. Le Répertoire débute par un tableau des éléments dû à Dumas (6), qui indique pour H = 1 les valeurs C = 6, O = 8, Na = 23, Ca = 20 et Mg = 12,5. C'est donc encore le vieux système des équivalents qui perpétue les formules HO pour l'eau et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour le méthane (appelé *formène*). Dumas n'est pas suivi par tous ses contemporains, car dans ce même volume (7) on rencontre des notations atomiques, par exemple

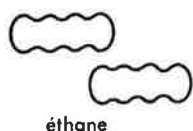


pour l'acide benzoïque.

Mais dès 1864, la Société Chimique enregistre l'évolution de l'opinion générale en publiant la liste des poids atomiques de Williamson (8), conforme au système définitif avec C = 12, O = 16, Mg = 24.

En fait, ce sont surtout les organiciens qui, sentant la nécessité de représenter les molécules par des formules développées, se décident rapidement pour passer des équivalents aux atomes, de C = 6 à C = 12, alors que les réticences se trouvent plutôt chez les minéralistes. Beaucoup d'entre eux peuvent se cramponner aux équivalents, parce que le symbole HO pour l'eau, au lieu de H<sup>2</sup>O, les gêne peu. Une image précise de l'édifice moléculaire par les formules développées ne leur importe guère.

Kekulé, après avoir adopté le système atomique, fait une tentative pour introduire un nouveau symbolisme, plus parlant que le schéma des types. Dans son Traité de Chimie Organique (9), dont la publication commence en 1859, il substitue aux lettres de petits graphiques explicitant les valences des atomes. C'est ainsi qu'il représente l'éthane ou l'acétone (10) par ce schéma, où les petits cercles indiquent les atomes d'hydrogène.



Ces images très expressives ne se sont pourtant pas répandues. Seules les initiales des éléments continuent à être utilisées.

Cependant, durant quelques années, les notations par atomes et par équivalents coexistent partout, ce qui conduit à de graves confusions. Ainsi en 1859, dans le même volume 1 du Répertoire, on rencontre, à quelques pages d'intervalle, un travail de Beilstein (11) exprimé en atomes et un autre de Fittig (12) en équivalents. On a cherché à pallier cette difficulté par un artifice dans le symbolisme : les sigles des atomes étaient munis d'une barre (€ = 12 et Θ = 16), pendant que C et O non barrés continuaient à représenter les équivalents 6 et 8. C'est Berzelius qui avait suggéré cette notation, mais son usage ne s'est répandu qu'après 1858, sous l'influence de Kekulé, qui écrit l'acide acétique (5) :

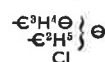


\* Les chiffres s'écrivent tantôt en exposants, tantôt en indices. Ils se stabilisent plus tard, dans le haut, en France (jusqu'en 1935), dans le bas en Allemagne.

Würtz a tout de suite adopté cette méthode. Dans le même volume de 1859 du Répertoire, il utilise une dernière fois les équivalents (13), ensuite des atomes avec lettres barrées (14). Si Würtz a pris franchement le virage, d'autres hésitent et utilisent des symboles sans barres tantôt avec le sens atomique, comme Beilstein (11), tantôt avec l'ancien sens en équivalents, comme Fittig (12). L'écriture avec les lettres barrées, qui est importante aux environs de 1860, perd son utilité lorsque la théorie atomique est suffisamment consolidée. Dans les Comptes rendus, Würtz utilise les barres jusqu'au début de 1866 (15), puis les abandonne (16). Au *Bull. Soc. Chim.*, en 1868, à quelques pages de distance, on voit les symboles atomiques avec barres (17) ou sans barres (18). L'abandon des barres est réalisé pour les *Berichte* et les *Annales* de Liebig dès 1870 à peu près. Les dernières lettres barrées des *Annales* semblent se situer en 1871 (19), ainsi que les derniers symboles HO pour l'eau (20).

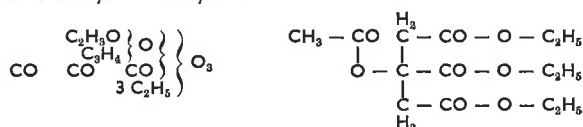
Dans la marche vers les formules moléculaires, on commence par élaborer davantage les types. En 1860,

Würtz (21) écrit l'acide lactique €<sup>3</sup>H<sup>6</sup>Θ<sup>2</sup> et précise la structure de l'ester chlorolactique



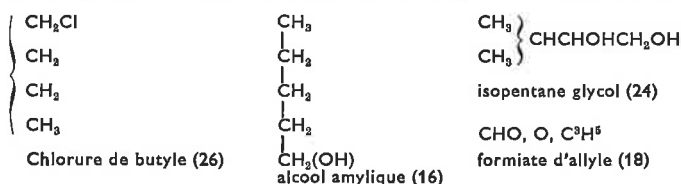
La même année pourtant, Berthelot (22) désigne le nitrate de méthyle par C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O, AzO<sup>5</sup>, renonçant ainsi non seulement aux atomes en maintenant les équivalents, mais évitant en même temps la représentation par les types.

Très vite les types se développent en se compliquant. En 1864 (23) on trouve un schéma très explicite du citrate d'éthyle acétylé :



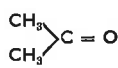
Les deux lignes du bas indiquent, avec les trois oxygènes de droite, les trois groupements ester ; la première ligne exprime le groupe acétyle, lié par un oxygène à la partie centrale, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, du squelette citrique. Dans une pareille représentation, il s'en faut de peu pour qu'on aboutisse à nos formules actuelles. On y est parvenu par des tâtonnements, d'abord un peu désordonnés, mais qui se précisent peu à peu. Une première ébauche se trouve déjà dans Couper en 1858 (25). Il relie des groupes d'atomes par des pointillés. L'évolution définitive se place aux environs de 1864 à 1866.

Une simple juxtaposition de petits groupes d'atomes, sans aucun symbole de liaison, peut déjà être expressive. Elle s'est faite verticalement pour certains auteurs, horizontalement, pour d'autres. C'est la disposition verticale qui explicite le plus clairement les petits groupes comme CH<sub>2</sub>, tant qu'on ne symbolise pas nettement les liaisons. Ces formules s'accompagnent quelquefois d'une accolade. Des parenthèses peuvent préciser la cohésion de certains groupes. La liaison a pu être exprimée par des points ou par des virgules. Finalement ce sont les traits de valence qui l'emportent, et qui aboutissent dès 1863 (29) à l'expression classique des structures. Ce modèle commence à s'imposer vers 1866 et se répand très vite. En 1870, la confiance dans les formules développées est telle qu'elle permet d'énoncer la règle de Markownikoff.

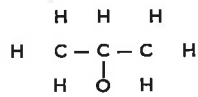




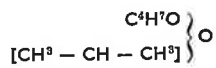
acétone (27)



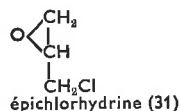
acétone (28)



isopropanol (29)

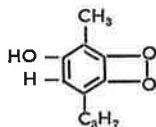
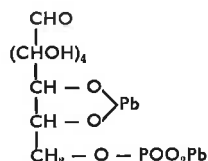


butyrate d'isopropyle (30)



épichlorhydrine (31)

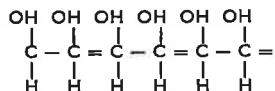
Même des formules assez complexes figurent dans les périodiques de 1871, telles que celles d'un dérivé plombique de l'acide glucose phosphorique (34) ou de la thymoquinone (35).



Dans un mémoire de Carius, le « phénose » est écrit (32)



Mais sa traduction dans le Bulletin (33) comporte en note la formule :



qui sous-entend une cyclisation (les doubles liaisons, rappelant la formule du benzène, ne peuvent résulter que d'une étourderie).

La double évolution, notation atomique et formules développées, est donc pratiquement achevée peu après 1870. On ne rencontre plus guère d'équivalents; l'usage des types se fait plus rare, les barres des symboles atomiques, qu'on observe encore en 1870 (36), tendent à disparaître (37). Dans les Annales de Liebig, de 1870, il est assez exceptionnel de trouver HO pour l'eau. C'est Liebig (38) qui l'emploie encore. Mais celui-ci, avait, à cette époque, perdu le contact direct avec la chimie organique et ne s'intéressait plus guère qu'aux problèmes biochimiques et agricoles. Par là, par là, quelques dernières formules en équivalents s'y rencontrent encore, le plus souvent sous la plume d'auteurs étrangers accueillis dans les Annales, des scandinaves (30) ou des français (40, 41), parmi lesquels Berthelot (42).

Après 1872, on n'en trouve plus.

La naissance des Berichte, en 1868, se place précisément dans cette période de fin de la transition. On n'y rencontre plus les équivalents. Quand Friedel transmet à ce périodique des résumés de publications françaises, il prend soin de les adapter. Ainsi il écrit  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$  (43) le dichlorure d'acétylène de Berthelot, alors que la publication originale dans les Comptes rendus l'exprime par  $\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^2$  (44). Les idées de structure et de représentation des propriétés par les formules développées en chimie organique avaient atteint leur maturité, et leur adoption, au moins par les organiciens, était devenue à peu près générale. Tout était prêt pour le couronnement de cette œuvre en 1874, par la stéréochimie de Le Bel et Van t'Hoff.

\* \* \*

C'est à ce point de l'histoire que j'éprouve, en tant que français, une profonde tristesse. Notre pays qui avait,

depuis Lavoisier, donné l'exemple de l'audace et de la clairvoyance dans les doctrines de la chimie, subit cette fois dans l'adoption des idées nouvelles une dissociation profondément déplorable entre, d'une part, les chimistes qui s'incorporent pleinement au mouvement, comme Würtz et Friedel, et quelques autres, dont nous devons pourtant admirer la remarquable production scientifique, mais qui refusent de façon catégorique de s'intéresser à la théorie atomique et aux structures moléculaires. Ce sont en majeure partie des chimistes minéralistes, comme Sainte-Claire Deville, mais on y trouve aussi le plus célèbre des organiciens de l'époque, Marcellin Berthelot.

Quand on parcourt le Bulletin, et surtout les Annales, on voit se perpétuer pendant une vingtaine d'années les formules exprimées en équivalents, totalement abandonnées dans les autres pays depuis 1870 environ. Dans les Comptes rendus de 1877, une série de 17 communications exprime la polémique entre Würtz et les partisans des équivalents. Quand on se place en 1880, il faut déjà faire un effort pour comprendre l'abondance des notations périmées : HO ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour l'eau,  $\text{C}_2\text{H}_4$  pour le méthane,  $\text{C}_4\text{H}_2$  pour l'acétylène,  $\text{PO}_5$  pour les phosphates, ce qui implique  $\text{C} = 6$  et  $\text{O} = 8$ . On est encore plus étonné de voir écrire  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$  pour les terpènes (Berthelot) ou  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_8$  pour l'acide bromocitraconique, ce qui interdit toute formule développée.

Mais on est franchement ahuri quand on voit ce système se perpétuer encore dix ans plus tard. Or, dans le Bulletin de 1890, comme dans les Annales et les Comptes rendus, on observe couramment la survivance de HO pour l'eau. On trouve par exemple  $\text{AzO}_3$ , KO pour un nitrite (46) ou  $\text{IO}_5$ , LiO, HO pour l'iodate de lithium (47),  $\text{C}_6\text{H}_7\text{AzO}_4$  pour l'alanine (48),  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Az}$  pour l'aniline (49) et  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$  pour le glucose (50). Une étrange réticence se manifeste chez Moissan (51), qui publie en 1890 un mémoire de 15 pages sur le fluorure d'éthyle, dans lequel n'apparaît strictement aucune formule. C'est le Bulletin qui amorce l'évolution en 1891. Un travail de Ditte, paru aux Comptes rendus (52), avec  $\text{Hg}_2\text{I}$  pour l'iodure mercureux, est résumé au Bulletin avec HgI (53). Le virage définitif se produit dans les Annales de la même année. Après avoir encore écrit l'acétamide  $\text{C}_4\text{H}_5\text{AzO}_2$  (54), en équivalents, Berthelot passe, dans le volume suivant de la même année, à  $\text{C}_2\text{H}_2$  pour l'acétylène,  $\text{Az}_2\text{O}_5$  pour les nitrates,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  pour le dichlorobenzène,  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2)_2$  pour l'acide malique (55). Dans les Comptes rendus, la dernière note de Berthelot en équivalents est du 20 avril 1891 (56) la première en notation atomique du 19 mai (57). Berthelot est immédiatement suivi (doit-on dire « obéi » ?) par ses contemporains plus jeunes. Péchard par exemple, qui avait écrit  $\text{PO}_5$  et NaO, HO en 1891 (58), se convertit à  $\text{H}_2\text{O}$  en 1892 (59).

Troost, dans son Précis de Chimie passe à la notation atomique dans la 26<sup>e</sup> édition, en 1894.

Il reste peu de retardataires. Moissan utilise encore HO et  $\text{Si}^2\text{Cl}^4$  en fin 1891 (60), dans un important mémoire de 59 pages, où il décrit et discute de nombreuses réactions. Les formules des composés cités y sont extrêmement rares. On est vraiment étonné de constater le grand soin qu'il a manifestement pris pour en éviter l'usage.

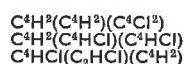
Les derniers auteurs à utiliser dans les Annales de Chimie et de Physique les formules périmées semblent être Lescœur (61) et de Forcrand (62). Ce dernier, tout au long d'un grand mémoire, écrit des formules en équivalents comme  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^8$  pour l'érythrite. Pourtant il présente incidemment, et sans aucune explication, les formules développées correctes pour le glycol et pour l'érythrite (62, p. 222).

Il reste à accomplir la deuxième étape, l'ouverture vers les formules développées. Mais ici, la déception est complète. Berthelot maintient manifestement sa méfiance devant les structures en disant (63). « Les formules dites atomiques actuelles, fondées sur des représentations purement statiques, sont impuissantes à exprimer une semblable constitution, facile cependant à concevoir *a priori*, et qui pourrait répondre à un certain état de mobilité relative des atomes ou des molécules élémentaires, ces molécules n'étant pas assujetties à des liaisons constantes, comme dans les types à constitution définie ». Du point de vue des formules structurales, le problème crucial est celui des isomères. C'est là que Berthelot semble nourrir d'étranges illusions. L'exemple le plus frappant est celui du système benzénique. Berthelot lui refuse obstinément la formule cyclique de Kekulé, qu'il qualifie « d'hypothèse singulière » (64, p. 231). Il ajoute page 232 : « le fait de la constitution spéciale de la benzine, ainsi que la nature et le nombre de ses dérivés isomères, peuvent être expliqués d'une façon beaucoup plus claire (que par Kekulé) en s'appuyant sur la synthèse de la benzine » :



Il est étrange que Berthelot qui, dans ses mémoires aux Annales, n'utilise jamais la notation atomique avant 1891, et qui combat âprement la théorie atomique dans le livre premier de l'ouvrage cité (64, p. 167), se mette à employer cette notation de façon exclusive tout au long du livre second (64, pp. 215 à 264). Il le fait en utilisant les symboles chimiques barrés, dont les organiciens avaient déjà cessé de se servir à cette époque.

Voici comment Berthelot comprend l'isomérisie des dichlorobenzènes. On connaît les isomères *ortho*, *méta*, *para*. Il imagine une interprétation basée sur la différence entre les trois fragments acétylène, lesquels subsistent dans le benzène après la synthèse. Cette différence est symbolisée par la présence ou l'absence de parenthèses. Voici les formules des trois isomères (en notation d'équivalents), telles qu'on les trouve en 1881 (65).



Berthelot oublie d'ailleurs le 4<sup>e</sup> isomère qui découlerait de sa façon de voir :



Ce n'est qu'en 1901 (66) qu'il constate que sa formule du benzène permet en réalité de prévoir, suivant les hypothèses accessoires, deux, quatre ou six isomères pour les dérivés disubstitués. Ce développement est fait à propos de deux toluidines. Berthelot trouve naturelle l'existence de *deux* isomères, sans pourtant envisager le troisième, évident pour tout chimiste, et qui d'ailleurs est connu depuis longtemps. Le même point de vue étrange s'exprime en série aliphatique, à propos des alcools butylique et isobutylique (67). « Le premier est fourni par l'addition successive de quatre molécules forméniques, ajoutées une à une, tandis que le second dérive de deux molécules éthyliques, c'est-à-dire que les quatre molécules forméniques ont été assemblées d'abord deux à deux avant d'être réunies dans un même composé ».

Quand on cherche à interpréter un conservatisme aussi obstiné, il faut se placer dans l'atmosphère du positivisme d'Auguste Comte. Berthelot veut, en effet, refuser toute théorie abstraite et désire ne faire appel qu'à une représentation directe des faits expérimentaux. Parmi ceux-ci, il donne une très nette priorité aux réactions de formation des produits décrits et non à la

représentation de leurs propriétés chimiques, comme on le constate de façon frappante pour le benzène. Le point de vue positiviste est exprimé de façon tout à fait catégorique par Saint-Claire Deville (68) : « dans les sciences physiques, toute hypothèse doit être rigoureusement exclue : elle a toujours été inutile, elle a souvent été nuisible ».

En 1881, Berthelot (69) consent à ne plus ignorer totalement les formules atomiques. Il les signale, tout en précisant qu'il préfère conserver la notation des équivalents. « Elle nous paraît la plus rigoureuse ». Il ajoute : « Ce système ingénieux (des types) offre pourtant l'inconvénient de mettre perpétuellement sous les yeux des êtres fictifs. Il en est venu à une complication et à un arbitraire tels qu'il est difficile de remonter aux corps réels. » Ainsi Berthelot conserve dans tous les développements de cet ouvrage les formules en équivalents, comme  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{H}^2\text{O}^2)$  pour l'alcool éthylique et  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{O}^2)$  pour l'acide acétique. Il écrit l'acétylène  $\text{C}^2\text{H}$  ou  $-\text{CH}$ , « formule que l'on double en général,  $\text{C}^4\text{H}^2$  ».

Pourtant, à chaque tête de paragraphe, et là seulement, il ajoute la formule atomique, comme par exemple  $\text{CH}^2$ ,  $\text{CHO}$  pour l'acétaldéhyde (réf. 69, tome II, p. 5). Après 1892, avec l'adoption vraiment tardive des formules atomiques, on s'attendrait à la suite logique, l'utilisation des formules développées. Il n'en est rien. C'est là que se situe une abstention tout à fait invraisemblable. Berthelot ne fera jamais ce deuxième pas. En 1898, dans la 4<sup>e</sup> édition du *Traité*, rien n'est changé. Le benzène s'écrit toujours  $\text{C}^2\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^2)$ . Il en est de même dans son important ouvrage sur les carbures d'hydrogène (70) qui date de 1901. Il emploie bien la notation atomique, mais il ne consent absolument pas à illustrer par des formules développées le moindre problème d'isomères. Ainsi il parle du dibutyle  $\text{C}^4\text{H}^8(\text{C}^4\text{H}^{10})$ , « isomère de l'hydrure d'octyle ».

Jusqu'à sa mort, en 1907, Berthelot n'a *jamais* utilisé aucune formule de constitution dans le sens habituel du mot. La forme la plus aberrante de son incroyablement conservatisme s'exprime par son livre sur la Synthèse Chimique. Il date de 1876, et pour cette époque, sa rédaction paraît à la rigueur acceptable. Mais qui oserait imaginer qu'après près de 30 ans de progrès vertigineux de la chimie organique, il ne songe pas à changer la moindre virgule dans sa neuvième édition, parue en 1903 ?

Comment doit-on interpréter des aberrations aussi inacceptables de la part d'un chimiste dont tout le monde admire la vaste œuvre scientifique, et dont personne n'oserait contester l'intelligence ?

Cet aspect de l'esprit de Berthelot, incroyablement négatif et assez mal connu en France, avait pourtant été relevé avec vigueur dès 1897 par Pierre Duhem, l'illustre physicochimiste bordelais (71) :

« Laisant à Würtz, son brillant émule, la gloire d'être, en France, l'apôtre de la chimie atomique, M. Berthelot, poussé par son mauvais génie, se déclara l'adversaire des doctrines et des notations nouvelles ; il employa sa grande autorité à les arrêter à la porte de nos Facultés, de nos Écoles, de nos Lycées ; il s'isola dans une chimie organique à lui, fermée à l'action fécondante des découvertes des autres écoles, condamnée à une farouche stérilité. »

## Bibliographie

- (1) Couper, *Ann. Chim.*, 1858 (3), 53, 469.
- (2) Kekulé, *Ann. Chem.*, 1858, 106, 129 ; *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 20.
- (3) Lespieau, *La molécule chimique*, 2<sup>e</sup> éd. Alcan, 1926, p. 49.

- (4) Würtz, *Ann. Chim.*, 1856 (3), 46, 222.  
(5) Kekulé, *Ann. Chem.*, 1857, 101, 200; *Ann. Chim.*, 1857 (3), 50, 489.  
(6) Dumas, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 7.  
(7) Carius, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 12.  
(8) Williamson, *Bull. Soc. Chim.*, 1864, 2, 256.  
(9) Kekulé, *Lehrbuch der organischen chemie*, 1859.  
(10) Kekulé, *Ann. Chem.*, 1866, 137, 256.  
(11) Beilstein, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 377.  
(12) Fittig, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 380.  
(13) Würtz, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 222; *C.R. Acad. Sci.*, 1859, 48, 101.  
(14) Würtz, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 423 et 594.  
(15) Würtz, *C.R.*, 1866, 62, 944.  
(16) Würtz, *C.R.*, 1866, 63, 1121; *Bull. Soc. Chim.*, 1867, 7, 146.  
(17) Baubigny, *Bull. Soc. Chim.*, 1868, 10, 210.  
(18a) Schürzenberger, *Bull. Soc. Chim.*, 1868, 10, 192.  
(18b) Tollens et Weber, *Bull. Soc. Chim.*, 1868, 10, 85.  
(19) Rosengarten et Strecker, *Ann. Chem.*, 1871, 157, 1.  
(20) Hoehn et Reichardt, *Ann. Chem.*, 1871, 157, 103.  
(21) Würtz, *Ann. Chim.*, 1860, 59, 161.  
(22) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1860, 58, 447.  
(23) Wislicenus, *Ann. Chem.*, 1864, 129, 193.  
(24) Markownikoff, *Ann. Chem.*, 1870, 153, 234.  
(25) Couper, *C.R. Acad. Sci.*, 1858, 46, 1157.  
(26) Boutlerow, *Bull. Soc. Chim.*, 1865, 5, 28.  
(27) Baeyer et Knop, *Ann. Chem.*, 1866, 140, 7.  
(28) Baeyer, *Ann. Chem.*, 1866, 140, 303.  
(29) Friedel et Ladenburg, *C.R. Acad. Sci.*, 1866, 63, 1083.  
(30) Silva, *Bull. Soc. Chim.*, 1869, 12, 114.  
(31) Erlenmeyer, *Ann. Chem.*, 1866, 139, 222.  
(32) Carius, *Ann. Chem.*, 1865, 136, 323.  
(33) Carius, *Bull. Soc. Chim.*, 1866, 6, 64 (note).  
(34) Lieben, *Ber.*, 1871, 4, 413.  
(35) Carsthausen, *Ann. Chim.*, 1871 (4), 22, 383; *J. pr. Ch.* (2), 3, 68.  
(36) Glaser, *Ann. Chem.*, 1870, 154, 139.  
(37) Würtz, *Ann. Chim.*, 1872, 27, 372.  
(38) Liebig, *Ann. Chem.*, 1870, 153, 35.  
(39) Johannsen, *Ann. Chem.*, 1870, 155, 206.  
(40) Gal et Gay-Lussac, *Ann. Chem.*, 1870, 155, 248.  
(41) Marignac, *Ann. Chem.*, 1870, 155, 192.  
(42) Berthelot, *Ann. Chem.*, 1870, 155, 132.  
(43) Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1869, 21, 560.  
(44) Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1869, 69, 542.  
(45) Bourgoïn, *Ann. Chim.*, 1880, 19, 283.  
(46) Leidié, *Bull. Soc. Chim.*, 1890, 4, 809.  
(47) Ditte, *Ann. Chim.*, 1890, 20, 145; *C.R. Acad. Sci.*, 1890, 110, 1330.  
(48) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1891, 22, 5.  
(49) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1890, 21, 355.  
(50) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1890, 19, 502.  
(51) Moissan, *Ann. Chim.*, 1890, 19, 266.  
(52) Ditte, *C.R. Acad. Sci.*, 1890, 110, 1330.  
(53) Ditte, *Bull. Soc. Chim.*, 1891, 5, 72.  
(54) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1891, 22, 18.  
(55) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1891, 23, 507.  
(56) Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1891, 112, 829.  
(57) Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1891, 112, 1102.  
(58) Péchard, *Ann. Chim.*, 1891, 22, 187.  
(59) Péchard, *C.R. Acad. Sci.*, 1892, 114, 1358.  
(60) Moissan, *Ann. Chim.*, 1891, 24, 224.  
(61) Lesœur, *Ann. Chim.*, 1892, 25, 423.  
(62) De Forcrand, *Ann. Chim.*, 1892, 26, 204.  
(63) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1891, 23, 563.  
(64) Berthelot, *La synthèse chimique*, 1<sup>er</sup> édit. 1876 (Baillère); 9<sup>e</sup> éd. 1903 (Alcan).  
(65) Berthelot et Jungfleisch, *Traité élémentaire de chimie organique*, 2<sup>e</sup> éd., 1881, I, 136.  
(66) Berthelot, *Les carbures d'hydrogène*, Gauthier-Villars, 1901, III, 188.  
(67) Berthelot, *La synthèse chimique*, p. 176.  
(68) Sainte-Claire Deville, *C.R. Acad. Sci.*, 1870, 70, 1105.  
(69) Berthelot et Jungfleisch, *Traité élémentaire de chimie organique*, 1881.  
(70) Berthelot, *Les carbures d'hydrogène*, 1901, III, 120.  
(71) Duhem, *Revue des questions scientifiques* (Louvain), 1897 (2), 12, 390.