

N° D'ORDRE

283.

H. F. u. f. 167. (9.5)

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR

OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. FRANÇOIS-STANISLAS CLOËZ,

RÉPÉTITEUR DE CHIMIE À L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, AIDE-NATURALISTE
AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE,

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ PHILOMATHIQUE, VICE-PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.



1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ÉTHERS CYANIQUES ET LEURS ISOMÈRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DE PHYSIQUE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 août 1866, devant la Commission d'Examen.

MM. BALARD,

Président.

DESAINS,

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1866



ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

DOYEN..... MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie,
Physiologie.

PROFESSEURS HONORAIRES { PONCELET.
LEFÉBURE DE FOURCY.

PROFESSEURS..... { DUMAS..... Chimie.
DELAFOSSÉ..... Minéralogie.
BALARD..... Chimie.
CHASLES..... Géométrie supérieure.
LE VERRIER..... Astronomie.
DUHAMEL..... Algèbre supérieure.
LANÉ..... Calcul des probabilités, Phy-
sique mathématique.
DELAUNAY..... Mécanique physique.
C. BERNARD..... Physiologie générale.
P. DESAINS..... Physique.
LIOUVILLE..... Mécanique rationnelle.
HÉBERT..... Géologie.
PUISEUX..... Astronomie.
DUCHARTRE..... Botanique.
JAMIN..... Physique.
SERRET..... Calcul différentiel et intégral.
PAUL GERVAIS..... Anatomie, Physiologie compa-
rée, Zoologie.

AGRÉGÉS..... { BERTRAND..... } Sciences mathématiques.
J. VIEILLE..... }
PELIGOT..... Sciences physiques.

SECRETARE..... E. PREZ-REYNIER.

A

MON ILLUSTRE ET VÉNÉRÉ MAITRE

M. CHEVREUL,

MEMBRE DE L'INSTITUT, DIRECTEUR DU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE,

HOMMAGE DE RESPECT ET DE RECONNAISSANCE.

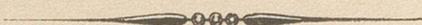
A

M. ED. FREMY,

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ET AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE,

TÉMOIGNAGE D'AFFECTION RESPECTUEUSE.

PREMIÈRE THÈSE.



RECHERCHES

SUR LES

ÉTHERS CYANIQUES ET LEURS ISOMÈRES.

INTRODUCTION.

Depuis que la Chimie est une science positive basée sur l'observation et l'expérience, les combinaisons cyaniques ont été l'objet de travaux nombreux et importants. La découverte du cyanogène par Gay-Lussac fait époque dans l'histoire de la science. Cette découverte fournit, en effet, le premier exemple d'un corps composé se comportant dans toutes ses réactions comme un corps simple, et on a été conduit à le considérer comme un radical qui a servi de type à une classe nombreuse de composés organiques.

Macquer est un des premiers chimistes qui se soit occupé des combinaisons cyaniques. On lui doit des recherches importantes sur la nature du bleu de Prusse et des prussiates. Scheele a attaché son nom à la découverte de l'acide prussique ou cyanhydrique; il faut citer

encore Berthollet et Proust, dont les travaux remarquables sur l'acide prussique et les prussiates ont précédé la grande découverte de Gay-Lussac.

Depuis lors, Sérullas a étudié d'une manière précise les combinaisons du cyanogène avec le chlore; MM. Wœhler et Liebig, les deux savants chimistes Associés étrangers de l'Académie des Sciences, ont fait ensemble ou séparément des travaux devenus classiques sur les acides cyanique, cyanurique, et sur leurs nombreux produits de décomposition; enfin, on doit à M. Wurtz la connaissance des éthers de ces mêmes acides, éthers qui ont été le point de départ du magnifique travail de ce chimiste sur les ammoniacales composées.

Cet aperçu historique sur les composés cyaniques ne comprend que les faits les plus saillants : je n'ai ni la prétention ni le vouloir de rappeler tous les travaux dont ces corps ont été l'objet; j'insisterai seulement sur quelques-uns des points qui se lient plus intimement au sujet que je me propose de traiter.

Le groupement des éléments dans les composés cyaniques présente rarement un équilibre bien stable : on les voit, en effet, souvent se modifier spontanément sans cause extérieure apparente. C'est ainsi que l'acide cyanhydrique abandonné à lui-même se décompose complètement, et dans un laps de temps quelquefois très-court; de même, le chlorure de cyanogène liquéfié et conservé dans un tube fermé à la lampe peut se solidifier en éprouvant une véritable condensation, et sans changer de composition; les acides cyanique et cyanurique présentent des faits du même genre produits soit spontanément, soit par l'action de la chaleur ou des réactifs plus ou moins énergiques.

Cette mobilité des éléments dans les composés cyaniques rend leur étude très-attractante, mais en même temps difficile. Si cette étude fournit un vaste champ aux recherches, il arrive souvent qu'elle ne conduit pas à des résultats précis pouvant être exprimés simplement.

Pour mettre de l'ordre dans mon travail, je le diviserai en trois Parties. Dans la première, j'indiquerai le mode de préparation du chlorure de cyanogène employé dans mes expériences; j'exposerai les propriétés de ce corps et ses conditions de stabilité, et je serai amené ainsi à discuter l'existence du chlorure de cyanogène liquide, découvert par M. Wurtz, comme espèce distincte du composé étudié par Sérullas. Dans la seconde Partie, je m'attacherai à faire connaître la production et les propriétés de produits isomériques des éthers cyaniques. Enfin, dans la dernière Partie, je présenterai quelques observations sur la constitution probable des corps en question.

PREMIÈRE PARTIE.

CHLORURES DE CYANOGENÈ.

Quelques chimistes admettent que le produit résultant de l'union du chlore avec le cyanogène se présente sous trois états différents à la température ordinaire. On aurait ainsi :

Un chlorure de cyanogène gazeux.....	$CyCl$,
Un chlorure de cyanogène liquide.....	Cy^2Cl^2 ,
Et enfin le chlorure solide.....	Cy^3Cl^3 .

Je dirai quelques mots seulement sur le dernier; mais je serai obligé de m'étendre beaucoup plus sur le premier, que je confonds avec le second.

La formation du chlorure de cyanogène a été observée par Berthollet dans le traitement de l'acide cyanhydrique par le chlore. Gay-Lussac l'a étudié ensuite et analysé en le désignant sous le nom d'acide *chlorocyanique*, représenté dans sa composition à l'état de gaz par des volumes égaux de chlore et de cyanogène sans condensation. Il le préparait, comme Berthollet, par l'action ménagée du chlore sur l'acide cyanhydrique étendu et refroidi.

Sérullas a proposé un autre mode de préparation que l'on suit encore, sauf quelques modifications. Le procédé consiste à traiter le cyanure de mercure humide par le chlore, à la lumière diffuse. On prend pour cela un flacon bouché de 6 à 8 litres de capacité; on y verse un peu d'eau, et on le remplit de chlore. On ajoute alors le cyanure de mercure, en

observant qu'il faut de 5 à 6 grammes du composé mercuriel pour chaque litre de chlore. Le flacon est abandonné à lui-même dans un endroit peu éclairé, jusqu'à ce qu'il soit complètement décoloré. On y verse alors de l'eau pour dissoudre le gaz, puis on sépare celui-ci par l'ébullition.

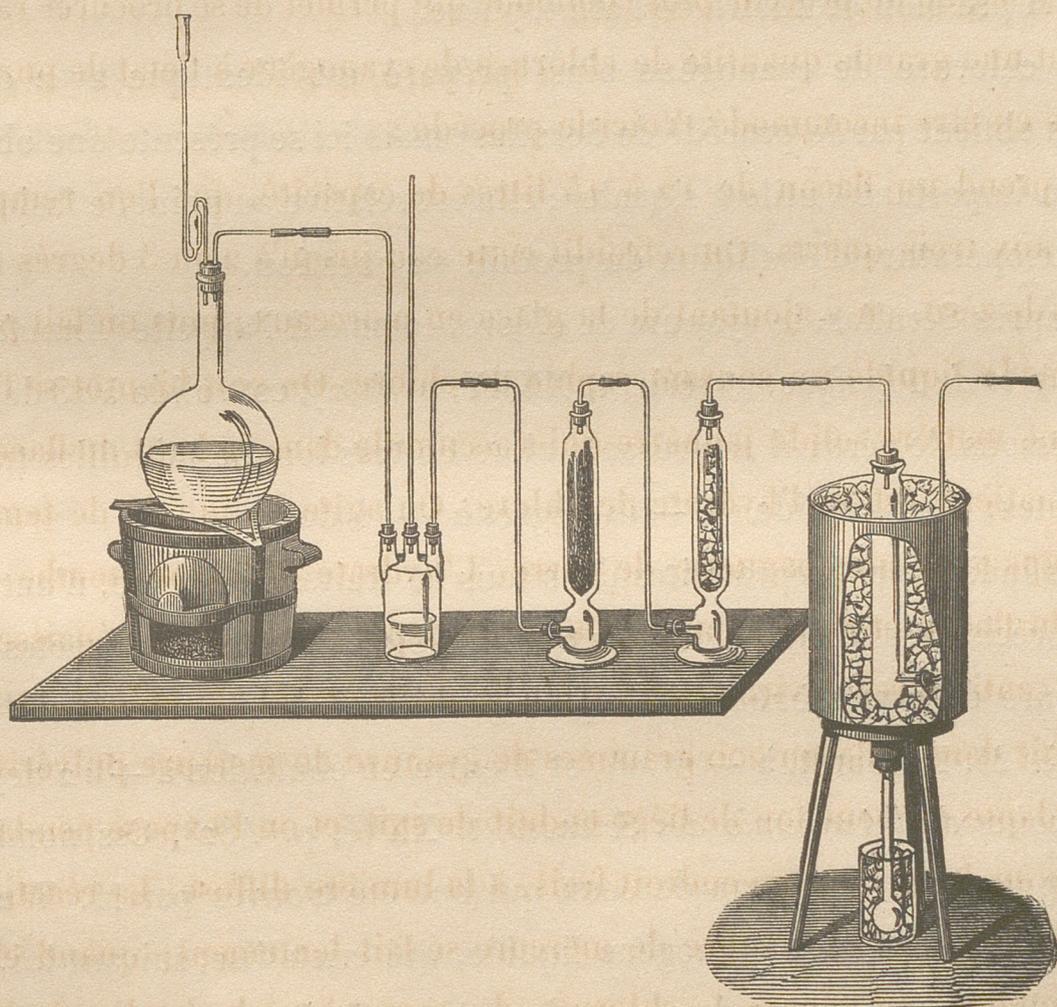
Le procédé de Sérullas est long et pénible; en le pratiquant, il est difficile de se soustraire aux effets désagréables que le gaz exerce sur les organes respiratoires, et principalement sur la vue; on connaît peu de corps ayant au même degré que celui-ci la propriété d'exciter le larmoiement.

J'ai imaginé un procédé plus commode qui permet de se procurer rapidement une grande quantité de chlorure de cyanogène à l'état de pureté et sans en être incommodé. Voici le procédé :

On prend un flacon de 12 à 15 litres de capacité, que l'on remplit d'eau aux trois quarts. On refroidit cette eau jusqu'à 2 ou 3 degrés au-dessus de zéro, en y ajoutant de la glace en morceaux; puis on fait passer dans le liquide un courant rapide de chlore. On voit bientôt se former une matière solide jaunâtre qui s'accumule dans le haut du flacon. Cette matière est de l'hydrate de chlore. On agite le liquide de temps en temps avec une baguette de verre. L'hydrate de chlore tombe au fond du flacon et s'y accumule. Quand le dépôt présente une épaisseur de 10 centimètres environ, on arrête le dégagement de chlore, et on introduit dans le flacon 200 grammes de cyanure de mercure pulvérisé. On y adapte un bouchon de liège enduit de suif, et on l'expose pendant un jour ou deux, dans un endroit frais, à la lumière diffuse. La réaction entre le chlore et le cyanure de mercure se fait lentement; quand elle est complète, on sépare le chlorure de cyanogène de la dissolution aqueuse par la chaleur, en ayant soin de faire passer le gaz dans un flacon laveur contenant de l'eau, puis dans une éprouvette à cascade remplie de tournure de cuivre destinée à retenir l'excès de chlore; de là le gaz passe dans une seconde éprouvette contenant du chlorure de

calcium fondu, il s'y dessèche, puis il va se condenser en beaux cristaux prismatiques contre les parois d'un récipient cylindrique, entouré d'un mélange de glace et de sel.

On peut opérer à la fois sur 3 ou 4 litres de la dissolution de chlorure de cyanogène, en poussant l'action de la chaleur jusqu'à l'ébullition, et s'arrêtant au moment où la vapeur produite commence à réchauffer le tube de dégagement; on enlève alors le ballon du feu, et s'il reste du liquide à traiter on en extrait immédiatement le gaz au moyen d'un second ballon disposé d'avance et tout prêt à être substitué au premier.



À la fin de l'opération, le chlorure de cyanogène se trouve entièrement condensé à l'état solide dans le récipient; il s'agit alors de le liquéfier pour le recueillir et le conserver dans un tube ou dans un matras d'essai. A cet effet, on enlève la glace qui entoure le récipient, et on la

remplace par de l'eau tiède : on voit tout de suite le liquide couler et tomber dans le tube destiné à le contenir.

L'inspection de la figure montre la disposition de l'appareil beaucoup mieux qu'on ne pourrait le faire par une longue description.

L'avantage de cet appareil réside principalement dans la forme du récipient : c'est une allonge cylindrique, tubulée intérieurement sur le côté, et présentant une solidité plus grande que celle des tubes en U généralement employés. Cet appareil de condensation pourra être utilisé dans la plupart des cas où l'on cherche à liquéfier les gaz par le froid, sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

Le chlorure de cyanogène ainsi préparé est identique avec celui qu'on obtient par le procédé de Sérullas ; mais ici se présente une observation importante, utile à signaler : elle est relative au point de fusion et à la température d'ébullition du produit en question.

D'après Sérullas, le cyanure de chlore, comme il l'appelle (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XXXV, p. 342), est solide à 18 degrés au-dessous de zéro ; il se présente alors en très-longues aiguilles transparentes ; il est liquide de — 12 degrés à — 15 degrés.

Ces indications, reproduites dans tous les traités de Chimie, n'ont pas une précision suffisante, ou, pour mieux dire, elles sont inexactes. Le chlorure de cyanogène dans le plus grand état de pureté se solidifie, d'après M. Regnault, à — 7°,04, et il entre en ébullition à + 12 degrés (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 482). Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux qui ont été trouvés par M. Wurtz, pour son chlorure de cyanogène liquide, qui cristallise, suivant lui, à 5 ou 6 degrés au-dessous de zéro et bout à + 15°,5.

A mon avis, le chlorure de cyanogène liquide de M. Wurtz est identique avec le chlorure gazeux de Sérullas. J'ai préparé ces deux produits en suivant scrupuleusement les indications données dans les Mémoires originaux, par les auteurs de leur découverte. Il m'a été

impossible de trouver entre eux la moindre différence par une comparaison attentive de toutes leurs propriétés physiques et chimiques.

Voilà un exemple frappant du danger qu'il y a de ne pas apporter la plus grande précision dans les déterminations numériques se rapportant à des composés chimiques définis : il peut arriver, comme pour le cas présent, que l'erreur soit facile à constater et à dissiper; mais il doit se présenter bien des circonstances où elle passe inaperçue et se perpétue indéfiniment.

Un autre point erroné qu'il faut signaler encore dans l'histoire du chlorure de cyanogène, $CyCl$, c'est la transformation spontanée qu'il éprouve quand on le conserve à l'état liquide dans des tubes bouchés. Le passage du chlorure de cyanogène liquide à l'état de chlorure solide se trouve indiqué dans tous les traités de Chimie comme un fait normal, observé pour la première fois par M. Persoz.

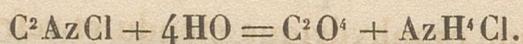
Je puis affirmer que cette transformation n'a pas lieu quand le composé cyanique est parfaitement pur. Je conserve depuis plus de vingt ans un échantillon de ce corps dans un tube : il est encore complètement liquide, il n'a subi aucune modification.

Mais il en est tout autrement pour le chlorure de cyanogène impur; il suffit, par exemple, qu'il contienne une trace de chlore en dissolution, pour que la transformation spontanée en chlorure solide ait lieu au bout de quelques mois. J'ai répété plusieurs fois l'expérience qui démontre mon assertion, en prenant un échantillon de chlorure de cyanogène et le partageant en deux parties égales, dont l'une est enfermée immédiatement dans un tube, tandis qu'on fait passer d'abord dans l'autre quelques bulles de chlore.

Ces deux liquides étant placés dans les mêmes conditions, l'un se conserve intact indéfiniment : c'est le chlorure de cyanogène pur; l'autre, au contraire, commence à se solidifier au bout de quelque temps : c'est le chlorure de cyanogène additionné de chlore.

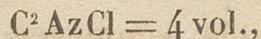
Le chlorure de cyanogène, mis en présence d'un excès de chlore et exposé à la lumière solaire, se change en un liquide huileux jaunâtre, d'une odeur forte et irritante; ce liquide est un mélange complexe dans lequel j'ai constaté la présence du chlorure d'azote, du chlorure de carbone, C^4Cl^6 , et d'une certaine quantité de chlorure de cyanogène non décomposé. Les mêmes produits prennent naissance quand on expose au soleil le cyanure de mercure humecté d'eau, dans des flacons remplis de chlore. Le liquide huileux obtenu dans ces conditions n'a pas une composition constante : le chlorure d'azote qu'il contient le rend très-dangereux à manier; il fait explosion par la chaleur et sous l'influence de divers réactifs; il faut donc prendre les plus grandes précautions pour l'examiner.

Le chlorure de cyanogène se décompose lentement au contact de l'eau, en produisant de l'acide carbonique et du chlorhydrate d'ammoniaque. Cette décomposition a lieu d'après l'équation



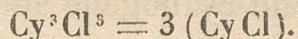
Cette réaction présente de l'intérêt en ce sens qu'elle complique d'autres réactions, en donnant lieu à la formation de produits secondaires plus ou moins nombreux.

En résumé, il n'existe, selon moi, que deux composés distincts du chlore avec le cyanogène : l'un, représenté par la formule



est l'acide *chlorocyanique* de Gay-Lussac, le *cyanure de chlore* de Sérullas; la force élastique de sa vapeur fait équilibre à une colonne de mercure de 766^{mm},36 à la température de 12°,88; il se solidifie à - 7°,04.

Le second composé a pour formule



C'est le chlorure de cyanogène solide, fusible à 142 degrés et dont le point d'ébullition est à 188 degrés.

Quant au chlorure liquide, Cy^2Cl^2 , découvert par M. Wurtz et admis comme intermédiaire entre les précédents, nous avons dit qu'il est identique avec le chlorure gazeux. La détermination de la densité de vapeur de ce corps faite par la méthode de Gay-Lussac, à des températures graduellement croissantes de 10 en 10 degrés, depuis + 55 degrés jusqu'à + 95 degrés, a conduit M. Salet (*Bulletin de la Société Chimique*, nouvelle série, t. IV, p. 105) à substituer à la formule Cy^2Cl^2 la formule plus simple $CyCl$; mais il a maintenu la distinction établie par M. Wurtz entre le chlorure liquide et le chlorure gazeux.

Plus récemment, M. Gauthier (*Bulletin de la Société Chimique*, nouvelle série, t. V, p. 403) a admis la même distinction qui doit disparaître définitivement.

La combinaison du chlorure de cyanogène avec l'acide cyanhydrique, qui se forme, d'après M. Wurtz, quand on fait passer du chlore dans de l'acide cyanhydrique étendu et refroidi, ne présente pas les caractères d'un composé défini, c'est un simple mélange dont la composition est variable suivant la quantité de chlore mise en présence de l'acide cyanhydrique.

On peut même arriver dans cette réaction à obtenir du chlorure de cyanogène presque pur. Il suffit de suivre les indications de Gay-Lussac pour la préparation de ce produit, en faisant arriver le chlore dans l'acide jusqu'à ce que le liquide commence à décolorer la solution d'indigo. On enlève ensuite l'excès de chlore par le mercure, et on sépare finalement le chlorure formé en chauffant la dissolution et condensant le produit dans un récipient convenablement refroidi.

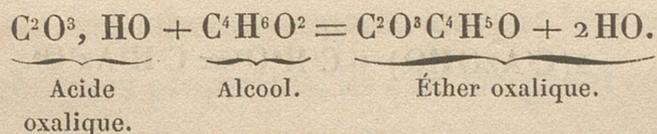
DEUXIÈME PARTIE.

ÉTHERS CYANIQUES.

Un grand nombre d'acides réagissent directement sur les alcools pour donner naissance aux éthers composés; c'est ainsi qu'en chauffant de l'acide oxalique avec de l'esprit de bois ou de l'alcool vinique, on obtient des produits parfaitement définis dans lesquels se trouvent représentés à la fois l'acide oxalique et les alcools, c'est-à-dire qu'on peut les considérer comme des espèces de sels ou d'oxalates dans lesquels, à la place d'un oxyde métallique, se trouve l'oxyde d'un radical alcoolique.

Chaque acide forme autant d'éthers composés qu'il y a d'alcools, de même qu'il forme autant de sels qu'il y a de bases métalliques. Cependant il faut remarquer que les éthers composés ne doivent pas être assimilés complètement aux sels métalliques, car ils ne présentent pas ordinairement les caractères propres aux acides qu'ils renferment.

Dans la formation des éthers composés par l'action directe des acides sur les alcools, il y a toujours élimination d'eau; c'est ainsi qu'en reprenant l'exemple de la formation de l'éther oxalique, nous aurons la réaction suivante :



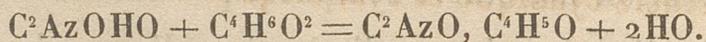
Cette séparation d'eau dans l'action réciproque des acides et des

alcools forme le caractère propre de l'éthérisation ; mais ce qu'il y a de remarquable, c'est que le contact prolongé des éthers composés avec l'eau les dédouble en acide et en alcool, de sorte que l'on a l'équation inverse de la précédente, le premier terme passant à la place du second.

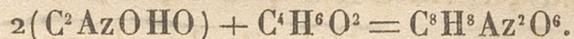
Au lieu de l'eau, on peut employer les bases alcalines pour opérer le dédoublement des éthers. Les acides minéraux énergiques déterminent aussi la même transformation. Ces propriétés caractérisent les éthers composés ; nous avons cru devoir les mentionner ici pour montrer plus loin que les éthers cyaniques jusqu'ici connus font exception à la règle générale.

ACTION DE L'ACIDE CYANIQUE SUR L'ALCOOL.

En soumettant l'acide cyanurique à l'action de la chaleur, il se décompose en produisant des vapeurs d'acide cyanique ; si l'on fait passer ces vapeurs dans de l'alcool absolu, il y a réaction avec élévation de température, et l'on obtient un produit cristallisable découvert par MM. Wœhler et Liebig, et désigné par ces chimistes sous le nom d'*éther cyanique*. Notons tout de suite que ce corps, d'après l'analyse même des auteurs, ne constitue pas un véritable éther composé formé d'acide cyanique et de l'oxyde du radical alcoolique, d'après l'équation générale

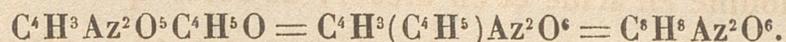


L'éther cyanique de MM. Wœhler et Liebig résulte de l'union pure et simple de l'acide cyanique avec l'alcool, comme on le voit dans l'équation suivante :



Les nouvelles recherches des auteurs les ont amenés à considérer ce produit comme un éther composé formé d'un acide particulier qui n'a

pas été isolé, et de l'oxyde du radical alcoolique. Voilà l'origine de l'éther allophanique ou allophanate d'éthyle



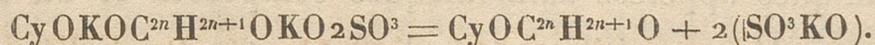
L'allophanate éthylique est décomposable par la chaleur en alcool et en acide cyanurique. Les alcalis le décomposent de même en produisant de l'alcool et un allophanate, quand on opère à froid; mais, si on élève la température, au lieu d'allophanate on obtient un cyanurate alcalin.

Nous ne dirons rien des allophanates méthylique et amylique; ils se produisent dans les mêmes conditions que le précédent, et se comportent de même sous l'influence de la chaleur et des réactifs alcalins.

L'étude des éthers allophaniques mériterait d'être reprise et complétée; c'est un sujet très-intéressant, mais délicat à aborder. Il présente, en effet, de sérieuses difficultés que j'ai entrevues, mais que je n'ai pas résolues.

ÉTHERS CYANIQUES DE M. WURTZ.

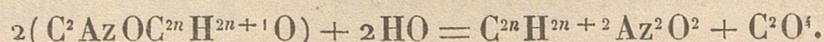
En soumettant à la distillation sèche un mélange de 1 partie de cyanate de potasse récemment préparé et bien sec avec 2 parties d'un sel vinique à base d'alcali également sec, on obtient dans le récipient un mélange des éthers cyanique et cyanurique. On a



Ces produits, dont les métamorphoses sont si remarquables, n'appartiennent à la classe des éthers composés que par leur mode de préparation; mais, d'après leurs propriétés, ils s'en éloignent considérablement, et ils doivent, à ce titre, former une classe à part.

En effet, ils se décomposent au contact de l'eau, en fixant ses éléments;

ils dégagent de l'acide carbonique et produisent des urées composées



Ils se combinent directement avec l'ammoniaque pour donner également des urées composées

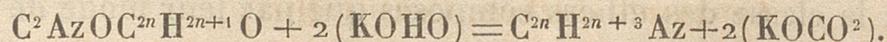


Les bases organiques volatiles, dont le nombre est aujourd'hui si considérable, se comportent avec les éthers cyaniques absolument comme l'ammoniaque.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique gazeux et parfaitement purs se combinent purement et simplement avec les éthers cyaniques en donnant des produits définis décomposables par l'eau avec élimination d'acide carbonique; cette dernière réaction peut être représentée d'une manière générale par l'équation suivante :



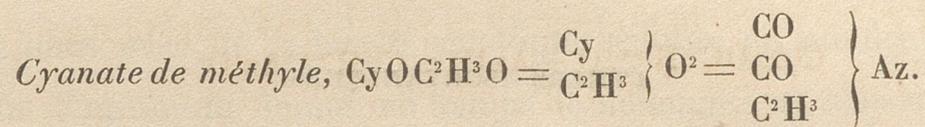
Ces réactions déjà si remarquables ne sont pas les seules qui caractérisent les composés dont nous nous occupons. Si on les traite, en effet, par les alcalis caustiques hydratés, au lieu de se dédoubler, comme les autres éthers composés, en alcool et en un sel alcalin, ils produisent les bases organiques appelées ammoniaques composées et un carbonate alcalin; cette décomposition généralisée se trouve représentée par l'équation suivante :



L'acide cyanique, dans des conditions semblables, se comporte de même : il fournit de l'ammoniaque et un carbonate alcalin. On a donc

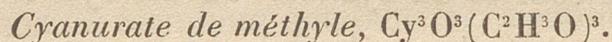
pu avec quelque raison assimiler les éthers cyaniques à l'acide cyanique lui-même.

Tels sont les caractères généraux les plus importants des éthers cyaniques, il nous faut maintenant connaître les propriétés de quelques-uns d'entre eux, pris en particulier.

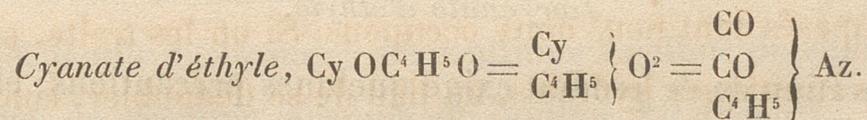


En chauffant le mélange de cyanate de potasse et de sulfométhylate de la même base, on obtient cet éther, mais il se forme toujours en même temps une certaine quantité de cyanurate de méthyle.

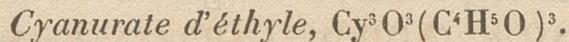
L'éther cyanométhylque est un liquide incolore à 40 degrés, et dont la vapeur est irritante au plus haut degré; on ne peut pas le conserver longtemps à l'état de pureté. Il se convertit spontanément en cyanurate même dans un tube bouché.



Il est solide et cristallisable, il fond à 140 degrés, et il entre en ébullition à 295 degrés, d'après M. Wurtz.



On l'obtient comme le précédent mélangé avec le cyanurate; c'est un liquide incolore, d'une densité égale à 0,8981; il bout à 60 degrés: son odeur, irritante et insupportable, cause au plus haut degré le larmolement.



Cet éther est solide; il se sépare de sa dissolution alcoolique en beaux cristaux prismatiques incolores; il fond à 85 degrés; il bout à 270 degrés et il se volatilise sans décomposition.

Cyanate d'amyle, $\text{CyO C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}$.

Liquide incolore assez fluide, difficile à obtenir à l'état de pureté; il bout vers 100 degrés et sans se décomposer.

ÉTHERS ISOCYANIQUES.

Je désigne sous ce nom les composés que l'on obtient, en faisant réagir le chlorure de cyanogène CyCl sur les méthylate, éthylate et amylate de soude.

Ces produits sont isomériques avec les éthers cyaniques de M. Wurtz, mais ils en diffèrent complètement par leurs propriétés : ce sont des liquides huileux insolubles dans l'eau, non volatils; ils se comportent avec les alcalis hydratés à la manière des éthers composés ordinaires, en donnant de l'alcool et un cyanate ou un cyanurate; ils rentrent donc dans la règle générale et ils doivent être considérés, à ce titre, comme les véritables éthers cyaniques ou cyanuriques.

Isocyanate d'éthyle.

La préparation de ce produit exige quelques précautions; elle réussit généralement mieux en opérant sur de faibles quantités de matière : ainsi, au lieu de faire réagir en une seule fois 100 grammes de chlorure de cyanogène sur 110 grammes d'éthylate de soude supposé pur, il est préférable de faire cinq opérations partielles avec 20 grammes de chlorure cyanique correspondant à 22 grammes d'éthylate alcalin.

Il est indispensable, en outre, de ne pas employer un excès de l'un des corps réagissants. En effet, si c'est le chlorure de cyanogène qui domine dans les conditions où l'on doit opérer en présence de l'alcool en excès, il peut se former des produits secondaires tels que l'uréthane

par exemple; avec un excès d'éthylate de soude, les inconvénients sont encore plus grands, à cause de la formation de l'hydrate de soude libre au moment où l'on fait intervenir l'eau pour purifier le produit.

L'alcool employé pour la production de l'éthylate de soude doit être absolument pur; celui qu'on se procure dans le commerce comme alcool absolu, a besoin d'être rectifié en le mettant en contact pendant plusieurs jours avec de la baryte caustique réduite en poudre fine, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange; on sépare ensuite l'alcool par la distillation.

Pour obtenir l'éthylate de soude, on verse l'alcool anhydre dans une cornue tubulée, parfaitement sèche, communiquant par son col avec un récipient refroidi; on projette peu à peu dans le liquide le sodium coupé en morceaux séchés entre plusieurs doubles de papier buvard; on s'arrête au moment où le métal n'est plus attaqué, quand le dégagement d'hydrogène a complètement cessé.

On peut alors ajouter au liquide sirupeux de la cornue la portion d'alcool passée dans le récipient pendant la réaction, puis faire arriver dans la masse le chlorure de cyanogène gazeux au moyen d'un tube de 12 à 15 millimètres de diamètre.

La réaction est immédiate, il se forme du chlorure de sodium, et le mélange s'échauffe beaucoup; on continue l'action du chlorure jusqu'à ce que la réaction alcaline du liquide ait disparu, on ajoute alors de l'eau au mélange pour dissoudre le chlorure de sodium formé et enlever l'excès d'alcool employé; il se sépare ainsi un liquide huileux incolore, plus dense que l'eau; on le purifie par plusieurs lavages à l'eau et par une exposition prolongée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

C'est cette manière d'opérer que j'ai suivie d'abord, mais je l'ai abandonnée depuis, parce qu'elle donne ordinairement des produits secondaires difficiles à enlever; le nouveau procédé que je suis aujourd'hui

d'hui permet d'employer sans tâtonnement le chlorure de cyanogène et l'éthylate de soude en proportions rigoureusement équivalentes.

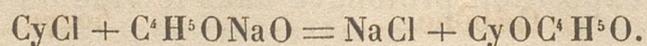
Chaque opération se fait avec les quantités suivantes des corps réagissants :

Chlorure de cyanogène liquéfié.	26 grammes.
Sodium	10 »
Alcool absolu	100 »
Éther anhydre.....	200 »

La quantité de sodium équivalente à 26 grammes de chlorure de cyanogène est rigoureusement de 9^{gr},72, mais le métal alcalin est ordinairement recouvert d'une légère couche d'oxyde, et l'expérience m'a montré qu'il en faut prendre au moins 10 grammes pour décomposer complètement le chlorure employé.

On verse l'alcool et l'éther dans une cornue de verre tubulée d'un litre de capacité. On projette ensuite dans le mélange le sodium coupé en fragments, débarrassés préalablement de l'huile de naphte qui les mouille en les comprimant avec les doigts entre plusieurs doubles de papier buvard.

La dissolution du sodium dans le mélange d'alcool et d'éther est plus lente que dans l'alcool pur, mais elle est très-régulière. Quand elle est complète, on fait arriver lentement le chlorure de cyanogène dans le fond de la cornue, en chauffant simplement avec la main le tube qui le contient; la réaction a lieu immédiatement; il se fait du chlorure de sodium qui se dépose et de l'isocyanate d'éthyle, d'après l'équation



Le produit fourni reste en dissolution dans l'éther en présence d'un excès d'alcool. On sépare le chlorure de sodium par le filtre, puis on soumet le liquide clair à la distillation à une température modérée.

Le liquide huileux resté dans la cornue doit être lavé à l'eau à plusieurs reprises, et séché finalement dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

L'éther isocyanique ainsi préparé présente tous les caractères d'un composé défini, d'une espèce chimique pure.

Voici les résultats de son analyse :

I. 0^{gr},785 de matière brûlés par l'oxyde de cuivre ont fourni 0^{gr},516 d'eau et 1^{gr},417 d'acide carbonique.

0^{gr},407 brûlés également par l'oxyde de cuivre ont donné 70 centimètres cubes de gaz azote mesurés à la température de 5°,3 sous la pression de 759^{mm},7 de mercure.

II. 0^{gr},709 de matière provenant d'une autre préparation ont donné par la combustion 0^{gr},457 d'eau et 1^{gr},305 d'acide carbonique.

0^{gr},562 du même produit traités par la chaux sodée ont fourni une quantité d'ammoniaque correspondant à 0^{gr},112 d'azote.

Ces résultats traduits en centièmes donnent :

	I.	II.
Carbone	49,23	50,19
Hydrogène	7,36	7,16
Azote	20,99	19,93
Oxygène (par différence)....	22,42	22,72
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Les nombres théoriques représentant la composition centésimale de l'éther cyanique C⁶H⁵AzO² se rapprochent beaucoup des résultats de l'expérience. On a en effet :

Carbone.....	50,70
Hydrogène.....	7,04
Azote.....	19,72
Oxygène.....	22,54
	<u>100,00</u>

L'éther isocyanique est un liquide huileux incolore, d'une densité de 1,1271 à 15 degrés; son odeur faible le distingue de son isomère l'éther cyanique de M. Wurtz : cette odeur rappelle celle de l'huile douce de vin. Il a une saveur éthérée un peu amère, suivie d'une âcreté persistante et désagréable.

Soumis à l'action de la chaleur, l'éther isocyanique commence à se décomposer vers 120 degrés, en produisant des vapeurs condensables en un liquide fluide qui contient de l'alcool et une partie huileuse plus dense que l'eau et insoluble dans ce liquide.

Après six heures d'application de la chaleur, la décomposition est complète. On ne voit plus se former de vapeurs. Il reste alors dans la cornue environ la moitié de la matière employée sous la forme d'une masse solide jaunâtre à cassure vitreuse. En traitant ce résidu réduit en poudre fine par l'alcool à chaud, on en sépare une matière soluble, et il reste comme résidu une substance blanche amorphe qui a été recueillie sur un filtre, lavée, séchée et analysée.

Voici les résultats obtenus :

0^{gr},518 de matière brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0^{gr},248 d'eau et 0^{gr},706 d'acide carbonique.

0^{gr},552 de la même substance traités par la chaux sodée ont fourni une quantité d'ammoniaque contenant 0^{gr},17184 d'azote.

On en déduit pour la composition centésimale :

Carbone	37,12
Hydrogène	5,31
Azote	31,16
Oxygène (par différence)	26,41
	<hr/>
	100,00

Ces nombres conduisent à la formule $C^8 H^7 Az^3 O^4$ représentant la com-

position de l'acide trigénique de MM. Wœhler et Liebig, acide que l'on obtient en faisant arriver les vapeurs d'acide cyanique dans l'aldéhyde.

Voici les nombres théoriques que cette formule exige :

Carbone	37,21
Hydrogène	5,42
Azote	32,55
Oxygène	24,82
	<hr/>
	100,00

Je dois me borner ici à ce simple rapprochement, sans me prononcer définitivement sur la nature du produit, n'ayant pas encore eu d'acide trigénique à ma disposition.

Quant au produit huileux passé à la distillation, il a été agité avec de l'eau, puis séché au contact du chlorure de calcium fondu. Il entre en ébullition vers 195 degrés, et il distille sans résidu et sans altération. Il peut rester liquide pendant longtemps; mais il finit toujours par se solidifier avec le temps, sans s'altérer et sans se modifier chimiquement, car on peut lui rendre son aspect primitif en le chauffant légèrement.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

0^{gr},392 de matière brûlés par l'oxyde de cuivre ont fourni 0,253 d'eau et 0,716 d'acide carbonique.

0^{gr},414 de la même substance traités par la chaux sodée ont donné 0,08642 d'azote.

On en déduit pour la composition en centièmes :

Carbone	49,815
Hydrogène	7,171
Azote	20,874
Oxygène (par différence)	22,140
	<hr/>
	100,000

Cette composition est précisément celle du produit primitif soumis à l'action de la chaleur et décomposé en plusieurs substances, au nombre desquelles se trouve celle dont nous nous occupons. Je n'ai pas cette matière volatile en assez grande quantité pour en faire une étude complète. Je me réserve de l'examiner ultérieurement.

L'isocyanate d'éthyle distillé avec de l'eau donne également un produit huileux qui reste longtemps liquide. Il se solidifie comme le précédent sans s'altérer. Il est fusible à une basse température.

Voici les résultats de l'analyse de ce produit, exposé préalablement pendant deux jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

0^{gr}, 714 de matière ont donné 0,471 d'eau et 1,284 d'acide carbonique.

Ce qui fait pour 100 parties :

Carbone.....	49,0392
Hydrogène.....	7,32

L'éther isocyanique ne s'altère pas à l'air, mais il laisse déposer avec le temps une matière peu abondante, blanchâtre, semblable à de l'alumine en gelée. Les acides minéraux étendus, ou pris dans un état de concentration moyenne, dissolvent l'éther isocyanique. Au bout d'un temps plus ou moins long, la dissolution laisse déposer une matière cristalline qui n'est autre que de l'acide cyanurique.

En soumettant à l'action de la chaleur dans un tube bouché à la lampe l'éther isocyanique dissous dans l'acide chlorhydrique aqueux, la décomposition se fait rapidement : il se forme de l'éther chlorhydrique et de l'acide cyanurique cristallisé. Cette réaction, commune à tous les éthers composés, se fait même à froid, mais elle exige alors beaucoup plus de temps.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'éther isocyanique est très-nette; elle fournit la quantité d'acide cyanurique indiquée par la théorie. Quant à l'éther chlorhydrique, sa grande volatilité ne m'a pas permis de le doser. On a soumis à l'action de la chaleur 10 grammes d'éther isocyanique avec 30 grammes d'acide chlorhydrique concentré; il s'est formé deux couches, et il s'est déposé dans la plus dense une matière blanche cristalline abondante. Le tube ouvert, on l'a fait communiquer avec un tube horizontal contenant des fragments de marbre blanc dans la première moitié et du chlorure de calcium fondu dans la seconde. L'appareil desséchant était suivi d'un récipient condensateur en forme d'U, entouré d'un mélange de glace et de sel. Grâce à cette disposition, j'ai pu recueillir près de 5 grammes d'éther chlorhydrique parfaitement pur, comme j'ai pu m'en assurer par l'analyse.

Quant au résidu du tube, il s'est trouvé peser, après la dessiccation, 6^{gr}, 43; on n'aurait dû obtenir théoriquement que 6^{gr}, 05.

Je me suis assuré de la nature de cet acide, tant par ses réactions que par l'analyse.

0^{gr}, 585 de substance sèche ont donné par la combustion, au moyen de l'oxyde de cuivre, 0,145 d'eau et 0,587 d'acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

Carbone	27,36
Hydrogène.....	2,75

L'acide cyanurique exige pour 100 :

Carbone	27,90
Hydrogène.....	2,32

Ce n'est pas tout.

L'éther isocyanique, traité dans un appareil de distillation à une douce chaleur par une dissolution faible de potasse, laisse dégager de

l'alcool que j'ai pu recueillir et séparer de l'eau au moyen du carbonate de potasse; il est resté dans la cornue du cyanate de potasse. Cette réaction, comme la précédente, est caractéristique pour les éthers composés. Il est à noter que si l'on continue à chauffer en présence d'un grand excès de potasse, il se dégage de l'ammoniaque; mais on n'obtient pas la moindre trace d'éthylamine.

Enfin, une dernière expérience faite au moyen de l'ammoniaque sur l'éther isocyanique fait ressortir encore davantage l'analogie que nous essayons de démontrer. On a obtenu ici encore de l'alcool qui a été séparé, et de plus du cyanurate d'ammoniaque et une autre matière solide semblable à la mélamine. Il ne s'est pas fait d'éthylurée.

Isocyanate de méthyle.

Cet éther est analogue au précédent par sa composition et ses propriétés; il est plus difficile à préparer et à obtenir à l'état de pureté. Pour peu que l'esprit de bois destiné à la préparation du méthylate de soude contienne de l'eau, il se fait des produits secondaires qu'il est presque impossible ensuite de séparer.

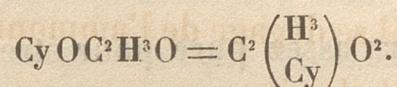
J'ai obtenu de bons résultats en me servant d'alcool méthylique extrait de l'éther méthyloxalique par l'action de la potasse et amené à l'état anhydre en ajoutant du carbonate de soude au liquide aqueux recueilli à la distillation, faisant digérer ensuite à plusieurs reprises sur de la chaux anhydre réduite en poudre fine, et soumettant chaque fois à la distillation.

Le méthylate de soude cristallise difficilement; on ajoute de l'éther anhydre à la dissolution, puis on y fait passer le chlorure cyanique en opérant exactement comme dans le cas précédent et avec les mêmes proportions.

L'isocyanate de méthyle est un liquide ordinairement coloré en jaune,

mais cette couleur est étrangère à sa nature; sa densité à 15 degrés est égale à 1,1746.

Sa composition peut être représentée par la formule



Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en une partie volatile liquide et en un résidu fixe solide.

Nous avons vu que l'isocyanate éthylique donne avec la potasse aqueuse de l'alcool et du cyanate. Une réaction semblable a lieu pour l'isocyanate de méthyle, qui donne de l'esprit de bois et aussi un cyanurate.

L'ammoniaque aqueuse produit le même dédoublement.

L'acide chlorhydrique concentré donne un produit gazeux brûlant avec une flamme verte, comme l'éther méthylchlorhydrique; il se fait dans le fond du tube où a lieu la réaction un dépôt d'acide cyanurique cristallisé.

Tels sont les principaux caractères du produit résultant de l'action du chlorure de cyanogène sur le méthylate de soude. J'ai négligé à dessein de donner ici tout ce qui se rapporte à son histoire; je n'aurais fait que répéter ce que j'ai dit à propos de son homologue l'isocyanate d'éthyle.

Lorsque l'esprit de bois employé à la préparation du méthylate de soude n'est pas anhydre, la production de l'isocyanate par le chlorure de cyanogène diminue beaucoup; elle est même quelquefois nulle. Il se fait dans ce cas des produits secondaires dont l'étude mériterait d'être suivie.

Je mentionnerai à ce propos l'existence d'une belle substance blanche cristallisable qui s'est formée dans une préparation où l'esprit de bois employé n'avait pas été suffisamment rectifié. Cette matière s'est déposée au moment de la réaction, mélangée au chlorure de sodium; elle a été recueillie sur un filtre avec ce sel, et j'ai reconnu sa présence en traitant

le précipité par l'eau. Comme elle est insoluble dans ce liquide, elle est restée sur le filtre. Après sa dessiccation, elle a été traitée par l'alcool bouillant. La dissolution filtrée l'a laissée déposer en cristaux brillants aplatis, de forme rhomboïdale.

Cette matière m'a paru assez pure pour être soumise à l'analyse; je rapporte les résultats obtenus.

I. 0^{gr},286 de la matière séchée à 100 degrés ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,151 d'eau et 0,403 d'acide carbonique.

0^{gr},226 de la même matière, traités par la chaux sodée, ont donné 0,06647 d'azote.

II. 0^{gr},372 de la substance cristallisée une seconde fois ont fourni 0,194 d'eau et 0,520 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent pour la composition centésimale :

	I.	II.
Carbone	38,42	38,39
Hydrogène	5,86	5,82
Azote	29,44	»
Oxygène (par diff.)	26,28	»
	<hr/> 100,00	

La composition théorique calculée pour la formule $C^{12}H^{10}Az^4O^6$, déduite des analyses précédentes, exige :

Carbone	38,71
Hydrogène	5,38
Azote	30,10
Oxygène	25,81
	<hr/> 100,00

L'accord entre les nombres trouvés et les nombres théoriques est

aussi satisfaisant que possible ; cependant, faute de contrôle, cette formule peut ne pas être adoptée définitivement.

Je ferai remarquer qu'un produit ayant cette composition serait un homologue de l'allantoïne $C^8H^6Az^4O^6$; mais je ne tire aujourd'hui aucune conclusion de cette analogie apparente, je ne fais que la signaler.

Cette substance nouvelle, chauffée dans un tube, entre en fusion à 225 degrés ; un peu au-dessus, vers 230, elle se modifie en donnant lieu à une élévation considérable de température, et la matière fondue devient opaque de transparente qu'elle était.

Cette substance, traitée par l'eau de baryte à chaud, produit un dégagement d'ammoniaque ; il reste en combinaison avec la baryte un acide qui précipite le nitrate d'argent en blanc. Nous proposons de désigner provisoirement la substance en question sous le nom de *méthylantoïne*.

Isocyanate d'amylo.

L'hydrate d'amylo, cet alcool dont la composition a été établie par M. Dumas, et dont les recherches de M. Cahours et de M. Balard nous ont fait connaître les propriétés les plus importantes, peut donner comme ses homologues, l'esprit de bois et l'alcool vinique, un éther isocyanique. Il est difficile toutefois d'obtenir cette combinaison parfaitement pure, car elle est mélangée ordinairement avec un excès d'alcool amylique, et jusqu'à présent je n'ai pas trouvé de moyen simple de la purifier ; le mieux est de faire réagir le sodium en excès sur une petite quantité d'huile de pommes de terre dissoute dans l'éther anhydre. Quand la réaction est terminée, on sépare l'excès du métal alcalin par décantation ; puis on fait passer dans le liquide un courant de gaz chloruro-cyanique. Malgré les précautions prises, le produit, débarrassé d'éther, conserve l'odeur de l'alcool amylique. L'analyse élé-

mentaire montre d'ailleurs d'une manière évidente la présence de cet alcool, car on trouve, en général, un excès de carbone et d'hydrogène.

L'action de l'acide chlorhydrique concentré indique suffisamment la nature du produit obtenu.

Dans ce cas encore, on obtient constamment de l'acide cyanurique.

On ne peut rien préciser sur la nature des produits obtenus par l'action de la chaleur; la présence d'une certaine quantité d'huile de pommes de terre s'y oppose invinciblement.

TROISIÈME PARTIE.

OBSERVATIONS SUR LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES ÉTHERS
CYANIQUES ET DE LEURS ISOMÈRES.

On ne peut pas nier l'avantage immense des formules chimiques pour représenter la composition des corps, mais en est-il de même des formules dites rationnelles, qui ont la prétention d'établir leur constitution ? C'est un point contestable, dont la discussion pourrait entraîner très-loin.

Lorsque les formules rationnelles n'ont pas la prétention de représenter la constitution moléculaire des corps, quand elles se bornent à constater pour ainsi dire certains rapports de composition et de décomposition, il n'y a plus d'inconvénient à les employer, parce qu'alors elles ne sont plus immuables et qu'elles ont surtout pour but de généraliser les réactions.

Si le langage symbolique appliqué à la Chimie était rigoureux, on ne pourrait pas représenter un corps par deux ou plusieurs formules rationnelles différentes, chaque corps ne devrait en avoir qu'une seule; du moment qu'on en admet plusieurs, on arrive aux formules équivalentes que mon savant et illustre maître, M. Chevreul, a indiquées depuis longtemps, et que j'espère voir admettre par tous les chimistes, quand on aura bien constaté l'inanité de tout le reste.

Depuis une quinzaine d'années, on a attaqué la théorie dualistique à outrance, et l'on a entrepris avec quelque succès de lui substituer

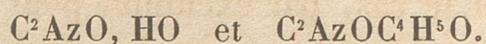
l'hypothèse des types unitaires, imaginés par Gerhardt. A-t-on bien réfléchi aux conséquences graves de ces changements arbitraires? Est-ce que les formules dualistiques ne se prêtent pas aussi bien que les formules typiques à représenter les réactions? Est-on bien fondé à dire que toutes les combinaisons chimiques résultent d'une double décomposition; que tel est le cas, par exemple, pour le chlore et l'hydrogène? Les partisans de cette hypothèse en savent-ils, en définitive, plus long que leurs adversaires disposés à admettre la combinaison pure et simple du chlore avec l'hydrogène, soit qu'il y ait pénétration, soit qu'il y ait simplement juxtaposition? Ces questions sont sérieuses, elles mériteraient d'être traitées à fond.

Je ne repousse pas, je le déclare bien hautement, les formules typiques, dans certains cas elles peuvent faire naître des idées et conduire à de nouvelles découvertes; mais il en est de même de toutes les formules possibles, de tous les systèmes.

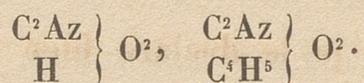
Le système de notation qui représentera le mieux l'arrangement probable des éléments dans un corps composé, d'après un ensemble de réactions bien constatées, devra toujours être préféré.

J'admets la théorie dualistique, malgré toutes les critiques dont elle a été l'objet, parce que je la crois plus près de la vérité que la théorie unitaire : pour moi, le stéarate de potasse est le résultat de la combinaison de l'acide stéarique avec l'oxyde de potassium, parce qu'en traitant le stéarate neutre par une grande quantité d'eau, le sel se décompose en stéarate acide et en alcali libre, et qu'en soumettant ensuite à l'action de l'éther anhydre ce stéarate acide qui constitue la matière nacrée, le dissolvant enlève à la combinaison formée dans l'eau, de l'acide stéarique libre, et il reste comme résidu du stéarate neutre. Ces exemples, qu'on pourrait multiplier, sont frappants pour montrer comment on peut comprendre la formation ou la décomposition de certains corps, sans avoir recours à la double décomposition.

Si nous appliquons notre manière de voir aux éthers composés, nous serons conduits à les représenter comme résultant de l'union d'un acide avec l'oxyde d'un radical alcoolique. Nous admettons conséquemment, pour l'acide cyanique hydraté et l'éther cyanique de l'alcool vinique, les formules

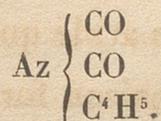


L'analogie que présentent ces corps dans quelques-unes de leurs réactions est aussi facile à saisir avec cette notation qu'avec la notation typique de Gerhardt



Dans le premier cas, c'est l'oxyde d'éthyle qui remplace l'eau de l'acide cyanique, tandis que dans le second cas on voit l'éthyle remplacer l'hydrogène. La différence entre les deux notations, quand on a soin de les rapporter aux mêmes volumes, est plus apparente que réelle; c'est encore là un motif qui me porte à rester fidèle aux anciennes formules.

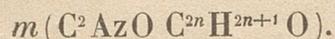
Gerhardt a proposé pour représenter la constitution des éthers cyaniques de M. Wurtz des formules différentes des précédentes en les considérant comme des azotures tertiaires à radical d'alcool et d'acide carbonique



Sous cette forme, c'est de l'ammoniaque dans laquelle deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par de l'oxyde de carbone et le troi-

sième par de l'éthyle. Cette interprétation peut séduire au premier abord; mais, dans le fond, elle n'apprend rien de plus que les autres.

Fidèle à la méthode expérimentale, je n'émettrai pas d'hypothèse sur la constitution intime des éthers de M. Wurtz, je ne chercherai pas non plus si les composés isocyaniques correspondants sont des polymères de ces mêmes éthers, pouvant être représentés d'une manière générale par la formule



Il m'a été impossible d'employer le moyen auquel on a ordinairement recours pour résoudre une question de ce genre; les produits que j'ai étudiés n'étant pas volatils *sans décomposition*, je n'ai pas pu en prendre la densité de vapeur.

Du reste, quand bien même je serais parvenu à établir de cette façon l'équivalent en volume, il resterait toujours à expliquer les différences considérables que ces composés isomères présentent dans leurs réactions, dans leurs propriétés; je me suis attaché à signaler ces différences, il faudra maintenant de nouvelles recherches pour en trouver la raison.

La Chimie a fait depuis un demi-siècle d'immenses progrès. Des faits nombreux inconnus de nos devanciers sont venus s'ajouter à ceux qu'ils nous ont légués, mais notre science a-t-elle pour cela changé de caractère? est-on bien fondé à admettre la naissance d'une science nouvelle, d'une Chimie moderne, comme on dit aujourd'hui? Nous ne le croyons pas. A notre avis, tant que la Chimie restera fidèle à la méthode expérimentale, elle sera toujours la science des Lavoisier, des Gay-Lussac, des Berzelius, des Chevreul, des Dumas, des Wœhler, etc. Les interprétations théoriques n'ont qu'une valeur secondaire, parce qu'elles sont variables; elles doivent être subordonnées à l'observation et à l'expérience. Le

chimiste qui veut faire avancer la science doit surtout s'attacher à l'étude des propriétés des corps. C'est là le point important. Quant aux signes symboliques ayant pour but de représenter et de généraliser certaines vues théoriques, il ne faut pas en abuser. On doit éviter de prendre l'apparence pour la réalité.

Vu et approuvé.

Le 25 juillet 1866.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer.

Le 25 juillet 1866.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

A. MOURIER.

