des cristaux jaunes, un peu solubles dans l'alcool et indécomposables par l'eau, qui se forment lorsqu'on traite la trimercuro-diamine par l'iodure d'éthyle.

$$Hg''^3Az^2 + 8C^2H^5I = [(C^2H^5)^4AzI]^2,3Hg''I^2.$$

Trimercuro-diamine. Iodure d'éthyle. Iodomercurate β.

— *Composé* γ. $[(C^2H^5)^4AzI]^2,2Hg''I^2$. Ce composé prend naissance lorsqu'on fait agir le mercure métallique sur le triiodure de tétréthyl-ammonium.

$$2(C^2H^5)^4AzI,I^2 + 2Hg''$$

Triiodure de tétréthyl-ammonium. Mercure.

$$= [(C^2H^5)^4AzI]^2 3Hg''I^2.$$

Iodomercurate.

Il se dissout peu dans l'eau. L'alcool bouillant le dissout avec plus de facilité, en donnant une liqueur de laquelle il se sépare sous la forme d'écailles cristallines brillantes, d'une nuance jaune pâle.

— Iodure de mercure, de tétréthyl-ammonium et de mercurotétréthyl-ammonium

$$C^{32}H^{78}Az^4Hg''^8I^{18}$$
$$= (C^8H^{20}AzI)^2 [(C^8H^{19}AzI)^2Hg''] + 7Hg''I^2.$$

On l'obtient, en même temps que quelques autres produits, par l'action de l'iodure d'éthyle sur le chloroamidure de mercure $AzH^2Hg''Cl$. Il se présente sous la forme de cristaux jaunes, qui, après avoir été purifiés par des lavages à l'alcool froid, ont l'aspect d'une mosaïque dorée, et apparaissent au microscope comme formés de cubes modifiés par les facettes de l'octaèdre et du dodécaèdre. La lumière directe du soleil les détruit avec séparation de mercure métallique. Ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fondent à 150°, et se décomposent à une température plus élevée. Ce composé se dissout dans les solutions d'iodure de tétréthyl-ammonium, en se décomposant en grande partie avec réduction de mercure à l'état métallique. L'acide azotique en sépare de l'iodure mercurique. L'acide chlorhydrique bouillant le dissout et le transforme en cristaux soyeux d'un jaune verdâtre. Le chlore et le brome en séparent la totalité de l'iode, et le transforment en cristaux qui ressemblent à la naphtaline. L'oxyde d'argent récemment précipité y donne de l'iodure d'argent et forme une liqueur alcaline qui, après avoir été débarrassée de l'excès d'argent au moyen de l'acide sulfhydrique, renferme de l'hydrate de tétréthyl-ammonium. Si, au lieu de traiter cette solution alcaline par l'hydrogène sulfuré, on la traite d'abord par l'acide chlorhydrique, on obtient un chlorure double de tétréthyl-ammonium et de mercure

$$[(C^2H^5)^4AzCl]^2,Hg''Cl^2.$$

— Chlorure de tétréthyl-ammonium. On le prépare en neutralisant la solution de l'hydrate au moyen de l'acide chlorhydrique. Il forme des sels doubles avec les chlorures d'or, de mercure et de platine. Le *chloraurate*

$$C^8H^{20}AzClAuCl^3$$

est un précipité jaune citron qui se forme lorsqu'on mêle les solutions des deux chlorures. Il se dissout peu dans l'eau froide et dans l'acide chlorhydrique. Les *chloromercurates* sont au nombre de deux : on connaît un chloromercurate α$(C^8H^{20}AzCl)^2 5Hg''Cl^2$ et un chloromercurate β$(C^8H^{20}AzCl)^2Hg''Cl^2$. Le composé α se sépare en plaques onctueuses en apparence, lorsqu'on laisse refroidir la solution faite à chaud de ses deux constituants. C'est un corps blanc soluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique, surtout à la température de l'ébullition. Le composé β résulte de l'action de l'oxyde d'argent sur le composé

$$C^{32}H^{78}Az^4Hg''^8I^{18}$$

décrit plus haut. Nous avons déjà vu qu'il se dépose en cristaux lorsqu'on évapore la liqueur qui provient de cette réaction après l'avoir neutralisée par l'acide sulfhydrique sans lui faire subir aucun traitement préalable. Le *chloroplatinate* $(C^8H^{20}AzCl)^2PtCl^4$ est un précipité de couleur orange, qui se forme immédiatement lorsqu'on mélange une solution aqueuse de ses deux chlorures constituants. Il ressemble aux sels de potasse et d'ammoniaque correspondants. Il est peu soluble dans l'eau et moins soluble encore dans l'alcool et l'éther. On peut l'obtenir cristallisé en très-beaux octaèdres.

— Bromure de tétréthyl-ammonium. Il se présente sous la forme de cristaux blancs granulaires et opaques.

— Ethyl-ammoniums complexes. Nous désignerons sous ce nom des ammoniums quaternaires, qui renferment trois fois le radical éthyle et un radical étranger, soit acide, soit alcoolique.

— *Triéthyl-amyl-ammonium* $(C^2H^5)^3C^5H^{11}Az$. Hofmann a obtenu l'iodure de cet ammonium en faisant agir l'iodure d'amyle sur la triéthylamine. Cet iodure forme des cristaux d'un éclat gras, onctueux au toucher, très-solubles dans l'eau et l'alcool et insolubles dans l'éther. Les dissolutions ont une saveur amère prononcée, qui rappelle le goût de la quinine. Chauffé avec de l'oxyde d'argent humide et récemment précipité, cet iodure donne de l'iodure d'argent en même temps qu'une liqueur franchement alcaline et très-amère, qui, lorsqu'on l'évapore, laisse un sirop épais. Par la distillation, l'hydrate de triéthyl-amylammonium se résout en eau, éthylène et diéthyl-amylamine. Il donne avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate cristallisable en petites lames. Ce sel s'unit au perchlorure de platine en formant un chloroplatinate qui cristallise en magnifiques aiguilles jaune orangé; avec l'acide azotique, l'hydrate donne un azotate en aiguilles très-dures, et avec les acides sulfurique et oxalique, il donne un sulfate et un oxalate qui s'obtiennent sous la forme de masse gommeuse lorsqu'on évapore leur solution dans le vide.

— *Triéthyl-oxéthyl-acétyl-ammonium*

$$C^{10}H^{22}Az^2O = Az\begin{cases}(C^{22}H^5)^3\\(CH^2OOC^2H^5.\end{cases}$$

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures à 100°, dans un tube scellé, un mélange de triéthylamine et d'éther chloracétique, on obtient, outre une petite quantité d'un gaz brûlant avec une flamme verte et du chlorure de tétréthyl-ammonium, le chlorure d'un ammonium contenant, à la place de l'hydrogène, trois molécules d'éthyle et une molécule d'oxéthylacétyle, c'est-à-dire du résidu

$$C^2H^2OOH$$

de l'acide glycolique, dans lequel H est remplacé par C^2H^5. Le *chloroplatinate* de cet ammonium se sépare très-facilement, sous la forme d'une poussière peu soluble, lorsqu'on ajoute du bichlorure de platine à la solution du chlorure précédent. Ce chlorure platinique, une fois purifié, donne le chlorure pur de la base; si on lui enlève son platine, au moyen de l'hydrogène sulfuré, c'est un sel déliquescent. Le chloraurate cristallise en aiguilles qui fondent à 100°.

— *Triéthyl-oxacéthyl-ammonium*

$$Az\begin{cases}(C^2H^5)^3\\C^2H^3O^2\end{cases}.$$

Le chlorure de triéthyl-oxéthyl-acétyl-ammonium, traité par l'oxyde d'argent, donne du chlorure d'argent et une solution alcoolique qui laisse déposer une substance cristallisée. Quoique parfaitement neutre aux réactifs colorés, cette substance s'unit aux acides azotique et iodhydrique pour former des sels bien définis; mais ces sels appartiennent à une autre série que le chlorure dont ils proviennent; ils diffèrent de ce dernier en ce que leur ammonium renferme l'oxacétyle

$$C^2H^3O^2 = C^2H^2OOH$$

au lieu de l'oxéthyl-acétyle $C^2H^2OOC^2H^5$, différence rendue, d'ailleurs, évidente par l'élimination de l'alcool pendant la transformation.

Le *sel de platine* offre de magnifiques prismes rhomboïdaux

$$[(C^2H^5)^3(C^2H^3O^2)AzCl]PtCl^4.$$

Le *sel d'or* cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau bouillante. L'*azotate* se forme en dissolvant le sel correspondant de l'ammonium précédent dans l'acide azotique, évaporant à siccité, reprenant par l'alcool et ajoutant de l'éther qui détermine la précipitation du sel en belles aiguilles. L'iodure est en cristaux très-solubles dans l'eau; sa composition est intéressante : elle est représentée par la formule

$$(C^2H^5)^3(C^2H^3O^2)AzIC^8H^{17}AzO^2.$$

La substance cristalline qui reste après le traitement du chlorure tétréthylique par l'oxyde d'argent pourrait être la base monoatomique

$$C^8H^{19}AzO^3 = (C^2H^5)^3 — (C^2H^3O^2)AzOH.$$

Il est permis de croire cependant que cette combinaison se détruit au moment de la formation et que ces cristaux contiennent une molécule d'hydrogène en moins, et ont, par conséquent, pour formule $C^8H^{17}AzO^2$. Ce corps serait celui qui s'unit à l'iodure dans la combinaison décrite plus haut. S'il en est ainsi, ce corps serait du glycocolle triéthylique $C^2H^2(C^2H^5)^3AzO^2$; car on sait que le glycocolle normal manifeste une tendance à former des composés semblables à l'iodure décrit plus haut.

Ce composé triéthyl-oxacétylique n'est attaqué ni par la potasse ni par l'acide sulfurique à l'ébullition. L'acide azoteux est également sans action sur lui. Soumis à l'influence de la chaleur, il donne du charbon, ainsi qu'un liquide très-alcalin, qui n'est pas de la triéthylamine. Il existe encore d'autres ammoniums éthyliques, beaucoup plus complexes que les précédents. Ces ammoniums renferment du méthyle et du phényle. Nous renvoyons leur étude au mot méthyl-ammonium.

ÉTHYL-ANILINE. V. phénylamine (dérivés de).

ETHYL-BENZOÏQUE adj. (é-til-bain-zo-i-ke). Chim. Se dit d'un acide découvert par Kékulé, et dans lequel on admet qu'un atome d'hydrogène de l'acide benzoïque est remplacé par le radical éthyle.

— **Encycl.** On donne le nom d'acide *éthyl-benzoïque* à un acide $C^6H^4(C^2H^5)CO.OH$ qui représente de l'acide benzoïque dont un atome d'hydrogène du radical serait remplacé par le radical monoatomique, éthyle. Cet acide a été obtenu synthétiquement par Kékulé, il y a quelques années, par l'action d'un courant d'anhydride carbonique sur une solution éthérée d'éthyl-benzol monobromé; mais il n'avait pas été sérieusement étudié. Plus tard, Fittig et Kœnig obtinrent également un acide qu'ils nommèrent *éthyl-benzoïque*, en oxydant le diéthyl-benzol au moyen de l'acide azotique. Les deux acides devaient naturellement être identiques, parce que le diéthyl-benzol se prépare lui-même avec le monobrométhylbenzol, et que, par conséquent, dans les deux cas, le point de départ est le même. Aussi Fittig et Kœnig étaient-ils décidés à considérer les deux acides comme identiques, tout en conservant un certain doute sur le succès des expériences synthétiques de Kékulé. En présence de ce doute, et aussi pour trancher la question de l'identité des deux acides, MM. Kékulé et Thorpe résolurent, en 1869, de soumettre la question à une épreuve expérimentale. A cet effet, ils étudièrent plus complétement un échantillon d'acide provenant de l'ancienne préparation, et firent une préparation nouvelle par la méthode ci-dessous indiquée, qui appartient à Kékulé. On place environ 20 gr. de monobrométhylbenzol, $C^6H^4BrC^2H^5$, dans un large flacon, et on l'étend de six ou sept fois son volume d'éther parfaitement anhydre, de façon que le liquide s'élève à un centimètre et demi au-dessus du fond du flacon. On ajoute alors la quantité théorique de sodium coupé en morceaux aussi fins que possible, et l'on dirige à travers le liquide un courant assez lent d'anhydride carbonique bien sec. L'appareil est surmonté d'un réfrigérant de Liébig renversé (appareil à reflux), qui permet aux vapeurs condensées de refluer dans le flacon, et, s'il est nécessaire, on règle l'action en plongeant de temps à autre le flacon dans l'eau froide. Au bout de vingt-quatre heures environ, l'opération est achevée. On épuise à plusieurs reprises par de l'éther la masse vert foncé qui reste comme résidu, on en retire avec soin l'excès de sodium, on dissout le sel restant dans une petite quantité d'eau, et l'on filtre la solution. Un léger excès d'acide chlorhydrique ajouté à la liqueur filtrée en précipite l'acide, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec une petite quantité d'eau froide. L'acide, toutefois, est encore impur. Pour le purifier, on dissout la masse dans l'eau de baryte tiède, on éloigne l'excès de baryte par un courant d'anhydride carbonique, on filtre la liqueur, et on reprécipite l'acide de la solution chaude au moyen de l'acide chlorhydrique. La substance est alors tout à fait pure.

La réaction qui permet de faire la synthèse de l'acide *éthyl-benzoïque* est représentée par l'équation suivante :

$$C^6H^4Br(C^2H^5) + 2Na + CO^2$$

Monobrométhyl-benzol. Sodium. Anhydride carbonique.

$$= NaBr + C^6H^4(CO^2Na)C^2H^5$$

Bromure de sodium. Ethyl-benzoate sodique.

En fait, toutefois, la réaction paraît être beaucoup plus compliquée que cette équation ne l'indique. Quoique l'on emploie toujours les mêmes proportions d'éther et de sodium, on est loin, très-loin même, d'obtenir toujours la même quantité de produits dans deux expériences successives. Les conditions de formation de l'acide *éthyl-benzoïque* n'ont pas été étudiées avec assez de soin pour qu'il soit actuellement possible d'établir les causes de ces différences. Il paraît cependant que la présence d'une petite quantité d'eau favorise la production du sel sodique, par une action dont la nature nous est complétement inconnue.

L'acide *éthyl-benzoïque*, préparé comme nous venons de le dire, est entièrement identique avec celui qui a été décrit par Fittig et Kœnig. Il cristallise dans l'eau bouillante en petites feuilles qui ont un grand degré de ressemblance avec l'acide benzoïque. La solubilité dans l'eau froide est toutefois beaucoup moins forte que celle de ce dernier acide. L'acide *éthyl-benzoïque* pur fond entre 110° et 111° (Kékulé, Fittig et Kœnig), et se prend en une masse cristalline confuse par le refroidissement. Il commence à se sublimer à quelques degrés au-dessous de son point de fusion. Traité par une quantité d'eau chaude insuffisante pour le dissoudre, il fond en une huile lourde et incolore. L'*alcool* et l'*éther* le dissolvent facilement. Purifié par une série de cristallisations dans l'alcool, il fond toujours à trois ou quatre degrés plus bas que lorsqu'on le purifie par cristallisation dans l'eau.

Le *sel de baryum* $(C^9H^9O^2)^2Ba'',2H^2O)$, préparé par la neutralisation de l'acide au moyen du carbonate de baryum, cristallise en plaque, quoique assez difficilement. Il est soluble dans environ 45 parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante. Abandonné sous une cloche au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, il perd la totalité de son eau de cristallisation.

Le *sel de cuivre* $(C^9H^9O^2)^2Cu'')$ est une poudre amorphe d'un vert bleuâtre et presque insoluble dans l'eau, que l'on obtient en ajoutant du sulfate de cuivre à une solution étendue d'éthyl-benzoate de sodium.

ÉTHYL-CROTONIQUE adj. (é-til-kro-to-ni-ke — de *éthyle* et *crotonique*). Chim. Se dit d'un acide crotonique, dans lequel une molécule d'hydrogène est remplacée par une molécule d'éthyle.

— **Encycl.** L'acide *éthyl-crotonique*, découvert en 1865 par MM. Frankland et Dupa, représente de l'acide crotonique dont un atome d'hydrogène est remplacé par de l'éthyle. Il s'obtient par la déshydratation du diéthoxalate (leucate) d'éthyle, ou plutôt par la saponification de l'éther qui se forme dans cette déshydratation. Le composé primitif perd un OH et un H qui s'éliminent à l'état d'eau. L'atome d'hydrogène, pris à un des atomes d'éthyle, transforme ce dernier en éthylène ou éthylidène, qui sature et l'atomicité de carbone saturé d'abord par l'éthyle et l'atomicité du même métalloïde préalablement saturé par l'oxhydryle. Le corps déshydratant dont on fait ordinairement usage est le protochlorure de phosphore.

$$3C^2\begin{cases}OH\\C^2H^5\\C^2H^5\\O''\\OC^2H^5\end{cases} + 2PCl^3 =$$

Diéthoxalate d'éthyle. Protochlorure de phosphore.

$$2P(OH)^3 + 6HCl + 3C^2\begin{cases}C^2H^4{}''\\C^2H^5\\O''\\OC^2H^5\end{cases}$$

Acide phosphoreux. Acide chlorhydrique. Ethyl-crotonate d'éthyle.

On mêle le trichlorure de phosphore et le diéthoxalate ou leucate d'éthyle dans un ballon surmonté d'un appareil à reflux, et l'on fait bouillir le tout pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que tout dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé. On jette alors le produit dans l'eau, on décante la couche éthérée qui surnage, on la lave à l'eau plusieurs fois, puis au carbonate de soude, puis enfin on la dessèche sur une couche de chlorure de calcium et on la rectifie. Le produit ainsi obtenu n'est encore que de l'éthyl-crotonate d'éthyle. Pour en retirer l'acide libre, on saponifie l'éther en le faisant bouillir avec une solution alcoolique de potasse. Il se décompose entièrement en alcool et éthyl-crotonate potassique $C^6H^9KO^2$. On distille l'éthyl-crotonate avec de l'acide sulfurique étendu. Il passe une grande quantité d'eau ainsi qu'un liquide huileux qui se solidifie avant de sortir du condenseur, lequel s'obstrue si on ne le maintient pas un peu chaud pour prévenir cet accident. La masse du produit distillé prend, lorsqu'on la chauffe, l'apparence d'une couche huileuse flottant à la surface de l'eau. Par le refroidissement, cette huile se solidifie en une masse de splendides cristaux dont quelques-uns, abandonnés dans la liqueur, continuent de s'y accroître et atteignent jusqu'à la longueur de quatre pouces. Pressés entre des feuilles de papier buvard et desséchés dans le vide sur de l'acide sulfurique, ces cristaux sont plus denses que l'eau, bien que l'huile qu'ils forment lorsqu'ils fondent soit plus légère que ce liquide. Ils ont donné à l'analyse des nombres qui correspondent à la formule $C^6H^{10}O^2$.

L'acide *éthyl-crotonique* cristallise facilement, par voie de fusion, en gros prismes quadrilatères brillants, qui fondent à 39°,5 et possèdent alors une odeur semblable à celle d'un mélange d'acide benzoïque et d'acide pyrogallique. Il se sublime à la température ordinaire. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement, l'eau très-peu. Ses solutions aqueuses rougissent fortement le tournesol et neutralisent les bases les plus énergiques. Ses sels ont la propriété singulière de devenir facilement basiques lorsqu'on les évapore, en perdant une portion de leur acide. Les sels de potassium, de sodium et de baryum ressemblent à du savon, les deux premiers surtout, qui se séparent de leurs solutions concentrées et viennent nager à la surface. Les sels de plomb, d'argent et de cuivre se dissolvent peu dans l'eau.

— *Ethyl-crotonate d'argent* $(C^6H^9AgO^2)$. On l'obtient sous la forme d'un précipité cristallin, en mélangeant des solutions modérément concentrées d'éthyl-crotonate d'ammonium et d'azotate d'argent. On recueille ce sel sur un filtre, on le lave bien et on le dessèche dans le vide.

L'éthyl-crotonate d'argent cristallise dans l'eau en petites écailles qui ne sont que très-faiblement colorées, soit par la lumière, soit par une température de 100°. Par l'ébullition, ou même par l'évaporation de la solution dans le vide sur l'acide sulfurique, ce sel perd une portion de son acide et se transforme en un véritable sel basique.

— *Ethyl-crotonate cuivrique* $(C^6H^9O^2)^2Cu'')$. On l'obtient facilement sous la forme d'un beau précipité bleu verdâtre, en mélangeant des solutions de sulfate cuivrique et d'éthyl-crotonate d'ammonium. Le précipité doit être recueilli, lavé et desséché dans le vide. Quelles que soient les précautions que l'on prend en le desséchant, il perd toujours une portion de son acide et se transforme en un sel basique.

— *Ethyl-crotonate de plomb* $(C^6H^9O^2)^2B''a)$. On le prépare en mélangeant des solutions d'acétate de plomb et d'éthyl-crotonate ammonique. Il gagne le fond du vase, sous la forme d'un brillant précipité blanc, caillebotté, parfaitement insoluble dans l'eau.

— *Ethyl-crotonate d'éthyle* $C^6H^9(C^2H^5)O^2$. Nous avons vu comment on le prépare, en nous occupant de la préparation de l'acide. C'est un liquide mobile, transparent, inco-

lore, d'une saveur brûlante et d'une odeur pénétrante qui rappelle à la fois les champignons et la menthe poivrée. Il est presque insoluble dans l'eau, à laquelle il communique cependant, à un haut degré, son odeur et sa saveur. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Sa densité égale 0,9203 à 13°. Il ne s'oxyde pas à l'air et n'est pas décomposé par l'eau. L'éthyl-crotonate éthylique bout à 165° en distillant sans se décomposer. Sa densité de vapeur égale 4,83, le chiffre théorique étant 4,90.

— *Action de la potasse en fusion sur l'acide éthyl-crotonique.* Lorsqu'on mêle l'hydrate potassique avec un grand excès d'hydrate potassique et qu'on chauffe le mélange à 180°, il se dégage de grandes quantités d'hydrogène, et la masse restante, épuisée par l'eau et distillée avec l'acide sulfurique, donne un acide. Celui-ci, traité par la méthode de saturation partielle de Liébig, se résout complètement en deux acides, l'acide butyrique et l'acide acétique. Bien que l'acide pyrotérébique soit isomère de l'acide *éthyl-crotonique* et nullement isomère avec lui, il donne, par la potasse, les mêmes produits de décomposition. Les équations suivantes expliquent les faits :

$$C^2\begin{cases}C^2H^4{}''\\C^2H^5\\O''\\OH\end{cases} + 2KHO$$

Acide *éthyl-crotonique*. Potasse.

$$= H^2 + C^2\begin{cases}H^2\\C^2H^5\\O''\\OK\end{cases} + C^2H^3KO^2$$

Hydrogène. Butyrate potassique. Acétate de potassium.

$$C^2\begin{cases}C^4H^8{}''\\H\\O''\\OH\end{cases} + 2KHO$$

Acide pyrotérébique. Potasse.

$$= H^2 + C\begin{cases}H^2\\H\\O\\OK\end{cases} + C^4H^7KO^2$$

Hydrogène. Acétate de potassium. Butyrate potassique.

ÉTHYLE s. m. (é-ti-le). Chim. Radical monoatomique qui fonctionne dans l'alcool et dans les éthers, ainsi que dans les ammoniaques composées qui en dérivent.

— **Encycl.** Nous traiterons ici de l'*éthyle* et de ses dérivés. On ne connaît pas l'*éthyle* C^2H^5 à l'état de liberté. Pendant quelque temps on a cru que le corps découvert par Frankland, et qui prend naissance lorsqu'on fait agir l'iodure d'*éthyle* sur le zinc, présentait cette composition. Gerhardt le premier montra que cet hydrocarbure a une formule double de la précédente, c'est-à-dire égale à C^4H^{10}. Toutefois, poussé par la théorie des types et voulant assimiler l'*éthyle* libre à l'hydrogène libre H^2, comme il assimilait l'hydrate d'*éthyle* (alcool) à l'eau H^2O, il décrivit le composé de Frankland comme de l'éthylure d'*éthyle*

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}.$$

Les faits donnaient un démenti à Gerhardt. Si l'hydrocarbure de Frankland eût été de l'éthylure d'*éthyle*, il eût été possible, dans certaines conditions, de le dédoubler et de reproduire, au moyen de ce corps, les diverses combinaisons éthylées. Or, toutes les tentatives faites dans ce sens ont complètement échoué. D'ailleurs, les connaissances sur la constitution des corps que nous avons acquises dans ces dernières années tendaient à prouver que l'idée de Gerhardt était fausse. Pour concevoir un radical composé, on est obligé d'avoir recours à l'atomicité; soit, par exemple, un groupe C^2H^6 saturé, ce groupe ne renferme aucun radical composé, tous les atomes de carbone s'y trouvent également unis au carbone, et si nous continuons à appeler le corps C^2H^6 hydrure d'*éthyle*, ce n'est pas parce que nous croyons qu'on doit l'écrire C^2H^5H, mais uniquement pour ne point créer un nom nouveau. La formule C^2H^5H de Gerhardt ne serait pas soutenable aujourd'hui; elle ferait supposer que, sur les six atomes d'hydrogène que la molécule renferme, il y en a un lié au carbone plus ou moins intimement que les autres, ce qui serait en contradiction à la fois avec les faits et avec la théorie. Mais que dans l'hydrure d'*éthyle* C^2H^6 nous substituions un atome de chlore à un atome d'hydrogène, les choses changent. Le chlore étant différent de l'hydrogène par sa nature, on conçoit que certains réactifs puissent s'en emparer qui n'agiraient pas sur l'hydrogène, de sorte que le composé C^2C^5Cl se prêtera à de doubles décompositions, dans lesquelles le groupe C^2H^5 restera inaltéré et se transportera d'une combinaison dans une autre. C'est alors que nous pourrons considérer le groupe C^2H^5 comme une espèce de tout, comme une espèce de métal composé, comme un radical, en un mot, susceptible de former des oxydes, des sulfures, des hydrates, des chlorures, des bromures, des sels oxygénés, etc. Cela posé, supposons que dans deux molécules d'iodure d'*éthyle*

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2I\end{matrix}$$

nous venions à enlever l'iode, nous aurons ainsi donné naissance à deux groupes C^2H^5 non saturés, une des affinités du carbone précédemment satisfaite par l'iode étant actuellement vacante. On conçoit très-bien que les deux groupes se collent alors par les centres d'attraction vacants du carbone et donnent le composé

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2\\|\\CH^3.\end{matrix}$$

Mais pourquoi considérerait-on ce composé comme renfermant encore le radical *éthyle* C^2H^5? Quelle raison y a-t-il pour qu'en présence des réactifs la molécule se casse au milieu plutôt que de se casser à l'une de ses extrémités ou de réagir intégralement? Aucune. Dès lors il faut bien admettre que, dans ce nouveau corps, tous les atomes de carbone sont liés de manière à former une chaîne continue, un tout unique, que ce corps n'est point de l'éthylure d'*éthyle*, mais bien un hydrocarbure C^4H^{10} identique avec l'hydrure de butyle normal.

Les considérations théoriques qui précèdent ont reçu un puissant appui dans les expériences de M. Schœrlemmer. Ce chimiste, en traitant l'*éthyle* libre par le chlore, y a remplacé un atome d'hydrogène par un atome de chlore et a obtenu ainsi du chlorure de butyle, susceptible de fournir de l'alcool butylique, ce qui indique bien que le soi-disant *éthyle* libre est de l'hydrure de butyle. D'après les considérations que nous venons de développer, nous ne traiterons pas ici de l'*éthyle* libre, renvoyant l'étude de ce gaz à l'article hydrure de butyle.

Le présent article contiendra l'étude de l'hydrure d'*éthyle*, du chlorure, du bromure, de l'iodure, du fluorure, du cyanure et des sels oxygénés d'*éthyle*, c'est-à-dire des plus importants des éthers simples et composés. Quant aux articles hydrate, oxyde, sulfhydrate, sulfure, sélénhydrate, séléniure et tellurure d'éthyle, nous les renverrons aux mots alcool, éther, mercaptan (et son éther), mercaptan sulfuré et mercaptan sélénié.

— *Hydrure d'éthyle* (C^2H^6, improprement C^2H^5H). Ce gaz qui, d'après les expériences de Schœrlemmer, paraît identique avec ce qu'on appelait jusqu'ici le méthyle libre, peut être obtenu : 1° par l'action du zinc ou du sodium sur l'iodure de méthyle; 2° par l'action du potassium sur le cyanure d'*éthyle*; 3° par l'action de l'eau sur l'éthylure de zinc (zinc méthyle).

1° On enferme dans un tube scellé à la lampe de l'iodure de méthyle et du zinc, et l'on chauffe le mélange à la température de 100°; il se dépose des cristaux d'iodure de zinc et, lorsqu'on ouvre le tube, il se dégage en abondance du gaz hydrure d'*éthyle* (improprement méthyle libre), que l'on recueille sous une cloche à mercure. 2° On place quelques morceaux de sodium dans du cyanure d'*éthyle*, une violente effervescence se manifeste, de l'hydrure d'*éthyle* gazeux se développe, que l'on recueille sur le mercure, et il reste comme résidu une substance douée de propriétés alcalines, qui n'est autre qu'un polymère du cyanure d'*éthyle*, la cyanéthyne $Cy^3(C^2H^5)^3$. On ne peut s'expliquer la production du cyanure d'*éthyle* que si on suppose le cyanure d'*éthyle* humide, ou, ce qui revient au même, le potassium chargé d'hydrate de potasse. 3° On verse de l'eau sur du zinc-*éthyle*, il se forme de l'hydrate de zinc et de l'hydrure d'*éthyle* conformément à l'équation

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Zn + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = Zn\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2C^2H^6$$

Zinc-éthyle. Eau. Hydrate de zinc. Hydrure d'*éthyle*.

Généralement, au lieu de préparer d'abord l'éthylure de zinc et de le faire agir ensuite sur l'eau, on enferme dans un tube de l'iodure d'*éthyle*, du zinc et de l'eau, et l'on chauffe le tout ensemble; le zinc-*éthyle* se forme alors et se détruit au fur et à mesure de sa formation; le gaz qui se dégage doit être recueilli sur de l'eau chargée de sulfure de potassium pour absorber certaines impuretés. 4° On peut encore obtenir de l'hydrure d'*éthyle* en chauffant de l'iodure d'*éthyle* avec du zinc sans eau, ou en décomposant le même éther par le mercure aux rayons directs du soleil. Dans ce dernier cas, une des deux molécules d'*éthyle* perd de l'hydrogène et passe ainsi à l'état d'éthylène, tandis que cet hydrogène se fixe sur la seconde molécule pour la convertir en hydrure d'*éthyle*. On sépare l'éthylène en faisant barboter le gaz dans du brome à une basse température; l'éthylène seul se redissout et le gaz qui passe est de l'hydrure d'*éthyle* pur.

Propriétés. L'hydrure d'*éthyle* est un gaz incolore, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, qui en absorbe 1,22 fois son volume sous la pression de 0m,6655. Sa densité égale 1,075 (le calcul exigerait 1,039).

Il présente une certaine odeur éthérée, mais cette odeur paraît due à des impuretés, car il la perd complètement et devient tout à fait inodore lorsqu'on le fait passer dans de l'alcool, puis dans de l'acide sulfurique fumant. Il ne se liquéfie pas à — 18°, ni à + 3° sous la pression de 20 atmosphères. Le chlore est sans action sur lui dans l'obscurité, mais, à la lumière solaire directe, le mélange des deux gaz se décolore et il se produit de l'acide chlorhydrique en même temps qu'un liquide huileux qui a la composition du chlorure d'*éthyle* ou d'un produit de substitution de ce corps.

— *Chlorure d'éthyle* C^2H^5Cl (syn. *éther chlorhydrique*). Ce chlorure prend naissance lorsqu'on distille l'alcool saturé de gaz chlorhydrique, lorsqu'on chauffe l'éther avec de l'acide chlorhydrique en vase clos, lorsqu'on soumet l'alcool à l'action de certains chlorures, comme le perchlorure de phosphore ou d'antimoine, et même de certains chlorures métalliques. Avec ces derniers chlorures le chlorure d'*éthyle* est toujours accompagné d'une certaine quantité d'oxyde d'*éthyle*. Enfin, l'éther chlorhydrique prend encore naissance, comme nous venons de le voir, dans l'action du chlore sur l'hydrure d'*éthyle*. C'est ordinairement par la première méthode qu'on le prépare. A cet effet, on dirige un courant de gaz chlorhydrique à travers de l'alcool absolu, ou tout au moins très-concentré, jusqu'à ce qu'il refuse de s'y dissoudre. On distille ensuite l'alcool au bain-marie et l'on fait arriver les vapeurs d'abord dans une fiole contenant de l'eau à 25°, pour retenir l'alcool inattaqué. Le chlorure d'*éthyle*, qui bout à 11°, sort en vapeurs de la fiole et se rend dans un récipient bien refroidi avec de la glace, où il se condense. On peut, au lieu de saturer l'alcool d'acide chlorhydrique, distiller un mélange de cinq parties d'alcool, cinq parties d'acide sulfurique concentré et douze parties de sel marin.

Une méthode, peut-être préférable lorsqu'on désire obtenir l'éther chlorhydrique à l'état de pureté, consiste à faire agir le perchlorure de phosphore sur l'alcool : on place le perchlorure dans un ballon et l'on y fait arriver de l'alcool goutte à goutte. Les vapeurs éthérées qui se dégagent sont ensuite dirigées, d'abord à travers un tube plein de perchlorure destiné à décomposer les traces d'alcool qui auraient pu échapper, puis à travers un flacon de Woulf plein d'eau à 25°, pour absorber l'acide chlorhydrique et les vapeurs d'oxychlorure de phosphore, puis enfin à travers un tube contenant du chlorure de calcium. Finalement on reçoit les vapeurs de chlorure d'*éthyle* dans un récipient fortement refroidi. Le produit obtenu de cette manière est plus facile à purifier que celui qu'on prépare par les autres procédés, mais son prix de revient est plus élevé.

Propriétés. Le chlorure d'*éthyle* est un liquide clair, incolore, d'une densité de 0,920 à 0°, et d'une densité de vapeur égale à 2,219 (le calcul exigerait 2,235). Il bout à 11° et ne se solidifie pas à — 29°; son odeur est piquante et éthérée, sa saveur douceâtre et aromatique comme celle du chloroforme, dont elle diffère cependant par un arrière-goût alliacé. C'est un corps très-inflammable, qui brûle avec une flamme bordée de vert, en dégageant de l'acide chlorhydrique. Il est peu soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion. Il dissout lui-même le phosphore, le soufre, les graines, les résines, les matières colorantes et les essences. Il se combine avec plusieurs chlorures métalliques, tels que le perchlorure d'antimoine, le perchlorure d'étain et le perchlorure de fer.

Sous l'influence de la chaleur, le chlorure d'*éthyle* se décompose en éthylène et acide chlorhydrique. On obtient ces produits en dirigeant les vapeurs de cet éther à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. Si la température est très-élevée, la décomposition peut aller plus loin encore et transformer l'éthylène lui-même en un mélange de gaz des marais et de charbon. L'acide azotique de 1,3 de densité n'exerce aucune action sur l'éther chlorhydrique à froid, mais à l'ébullition il attaque les vapeurs de cet éther avec dégagement d'acide chlorhydrique et production d'une petite quantité d'éther nitreux. L'anhydride sulfurique attaque vivement le chlorure d'*éthyle* et donne un liquide fumant à l'air, qui bout à 130° en se décomposant partiellement. Ce liquide a la composition d'une chlorhydrine éthyl-sulfurique

$$(SO^2)''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5.\\Cl\end{matrix}\right.$$

L'acide sulfurique concentré dissout également l'éther chlorhydrique, sans exercer sur lui aucune action décomposante à la température ordinaire; mais à une température élevée, il le détruit et donne naissance à de l'acide chlorhydrique, à de l'éthylène et à de l'anhydride sulfureux. Le chlorure d'*éthyle* ne précipite pas le nitrate d'argent à la température ordinaire, mais le précipite rapidement à 100°, en donnant du chlorure d'argent et de l'azotate d'*éthyle*. Il agirait de même, suivant Thénard, sur l'azotate mercureux; mais, suivant Boullay, il précipiterait immédiatement du calomel de la solution de ce sel. Il est probable que Boullay a opéré sur un éther renfermant encore de l'acide chlorhydrique libre. L'ammoniaque, même en solution alcoolique, agit à peine sur le chlorure d'*éthyle* à la température ordinaire; mais, si l'on mélange ces corps et qu'on les chauffe à 100° dans des tubes scellés à la lampe, il se forme des quantités considérables de chlorure d'éthyl-ammonium, mélangé d'un peu de chlorure des ammoniums plus éthylés. La potasse en solution aqueuse n'attaque pas le chlorure d'*éthyle* à la température ordinaire; mais, si l'on dirige les vapeurs de cet éther à travers une solution alcaline bouillante, il se forme de l'alcool et du chlorure de potassium; si l'on opère avec une solution alcoolique de potasse en tubes scellés, la réaction donne naissance à du chlorure de potassium et à de l'éther. La potasse alcoolique agit dans cette circonstance comme l'éthylate de potassium. Cette dernière réaction peut s'accomplir en partie entre 14° et 25°, mais ne se termine que si l'on chauffe le mélange à 100° pendant quelques heures. Dirigé en vapeurs sur de la chaux potassée chauffée au rouge, le chlorure d'*éthyle* donne de l'eau, du chlorure de potassium et de l'éthylène tout à fait pur. Le sulfure et le sulfhydrate de potassium réagissent aussi sur le chlorure d'*éthyle* et le convertissent en sulfure ou en sulfhydrate d'*éthyle* (mercaptan). Le potassium agit énergiquement sur l'éther chlorhydrique et tombe en une poussière blanche; cette poussière renferme du chlorure de potassium et des matières organiques. Son analyse et ses réactions tendent à la faire considérer comme un composé de chlorure de potassium et de potassium-*éthyle*. Le chlore agit avec une grande énergie sur le chlorure d'*éthyle* au soleil, avec production d'acide chlorhydrique et dépôt de charbon; à la lumière diffuse, il se forme des produits de substitution, mono, bi, tri, tétra et pentachlorés, dont les formules sont $C^2H^4Cl^2$, $C^2H^3Cl^3$, $C^2H^2Cl^4$, C^2HCl^5, C^2Cl^6. Les premiers de ces produits sont simplement isomériques avec ceux qui dérivent de l'éthylène, mais les derniers produits des deux séries deviennent identiques. On explique cette isomérie en admettant que, dans la liqueur des Hollandais (chlorure d'éthylène), les deux chlores sont unis à deux atomes de carbone différent, comme le montre la formule

$$\begin{matrix}CH^2Br\\|\\CH^2Br\end{matrix},$$

tandis que, dans l'éther chlorhydrique, les deux atomes de chlore appartiendraient au même carbone, comme le montre la formule

$$\begin{matrix}CHCl^2\\|\\CH^3\end{matrix}.$$

Lorsqu'on pousse plus loin la substitution, on conçoit que les nouveaux atomes de chlore viennent s'attacher au second atome de carbone, et qu'à un certain moment les produits deviennent identiques. Là où l'isomérie existe, elle consiste surtout dans le fait que les produits chlorés dérivés de l'éthylène perdent facilement de l'acide chlorhydrique lorsqu'on les traite par la potasse, tandis que les dérivés de substitution du chlorure d'*éthyle* résistent à l'action de ce réactif. Le chlorure d'*éthyle* bichloré $C^2H^3Cl^3$ se convertit cependant en partie en acétate de potasse et chlorure de potassium, lorsqu'on le traite par la potasse alcoolique. La réaction est analogue à celle dans laquelle on voit le chloroforme se convertir en un mélange de chlorure et de formiate alcalin. Le chlorure d'*éthyle* bichloré est, d'ailleurs, l'homologue du chloroforme, qui n'est autre chimiquement que le chlorure de méthyle bichloré.

Pour préparer les dérivés chlorés de l'éther chlorhydrique, on fait d'abord arriver un mélange de chlore et de chlorure d'*éthyle* dans un grand ballon placé à la lumière diffuse, et l'on condense les vapeurs qui sortent de l'appareil dans un récipient bien refroidi. On obtient ainsi le chlorure monochloré. Ce corps n'est pas fortement attaqué par le chlore à la lumière diffuse; mais si on le sature de ce gaz et qu'on le porte ensuite au soleil, une violente réaction se manifeste, des torrents d'acide chlorhydrique se dégagent, et il se forme un liquide qui renferme les chlorures d'*éthyle* bichloré, trichloré, etc., qu'on sépare les uns des autres par distillation fractionnée.

— *Bromure d'éthyle* C^2H^5Br. Ce corps prend naissance lorsqu'on traite l'alcool, soit par l'acide bromhydrique, soit par le bromure de phosphore. Comme l'acide bromhydrique est plus difficile à se procurer que le bromure de phosphore, c'est ordinairement au moyen de ce dernier corps qu'on le prépare. A cet effet, on introduit, dans une cornue tubulée, de l'alcool très-concentré et du phosphore amorphe en excès. On pourrait employer le phosphore ordinaire, mais la réaction est alors beaucoup plus vive et plus difficile à régler. La cornue doit être mise, par son col, en communication avec un réfrigérant de Liebig, de manière que les vapeurs condensées y refluent sans cesse; sa tubulure porte un long entonnoir à robinet dont la partie supérieure renferme la quantité de brome nécessaire pour transformer tout l'alcool; l'appareil étant ainsi disposé, on fait tomber goutte à goutte le brome dans la cornue en allant très-lentement; chaque goutte qui tombe donne lieu à une réaction violente. Vers la fin cependant, lorsque la plus grande partie de l'alcool est déjà transformée, on

peut sans danger mener un peu plus rapidement l'opération. Quand tout le brome a été introduit dans l'appareil, on retourne le réfrigérant de Liebig et l'on distille le produit au bain-marie. La réaction s'accomplit en deux phases : il se forme d'abord du bromure de phosphore, et ce composé se détruit ensuite au contact de l'alcool en donnant naissance à de l'acide phosphoreux et à de l'éther bromhydrique.

Le bromure d'*éthyle* est un liquide incolore plus lourd que l'eau, d'une densité de 1,40 et d'une densité de vapeurs de 3,754. Il bout à 40°,7 sous une pression de 0m,757. Son odeur est éthérée ; sa saveur est à la fois piquante et douceâtre, mais désagréable. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Respirées, les vapeurs amènent l'anesthésie. Les caractères chimiques du bromure d'*éthyle* sont les mêmes que ceux de l'éther chlorhydrique. Il brûle toutefois plus difficilement, mais avec une flamme d'un beau vert qui n'est pas fuligineuse, et répand une odeur désagréable et forte d'acide bromhydrique.

— *Iodure d'éthyle* (C^2H^5I). Bien que l'iodure d'*éthyle* puisse être préparé par l'action de l'acide iodhydrique sur l'alcool, les difficultés que l'on éprouve à se procurer cet acide à l'état de concentration convenable font qu'on prépare ordinairement cet éther à l'aide de l'alcool et de l'iodure de phosphore. Le meilleur procédé consiste en ceci : on place dans un ballon une partie de phosphore et de dix à quatorze parties d'alcool ; on adapte au ballon une allonge bouchée par un tampon de coton dont la panse renferme un mélange d'iode et de verre pilé, le verre étant destiné seulement à maintenir la porosité de la matière ; l'allonge est, à son tour, mise en contact avec un réfrigérant de Liebig disposé de manière que le liquide condensé puisse refluer dans le ballon. Cela fait, on chauffe le ballon au bain-marie de manière à déterminer une ébullition lente de l'alcool. Par suite de cette ébullition, les vapeurs d'alcool s'élèvent dans l'allonge et même dans le réfrigérant, puis se condensent et retombent dans le ballon en traversant la couche d'iode, dont une partie se trouve ainsi dissoute et entraînée. Cette partie d'iode réagit sur le phosphore et donne du bromure de phosphore, lequel, au contact de l'alcool, donne de l'acide phosphoreux et de l'iodure d'*éthyle*. Quand tout l'iode contenu dans l'allonge a été dissous, on démonte l'appareil et l'on distille le contenu du ballon. Si le produit distillé est coloré, on l'agite avec de la potasse faible, on le dessèche sur du chlorure calcique et on le distille de nouveau. L'iodure d'*éthyle* est un liquide incolore, d'une odeur forte et éthérée. Sa densité égale 1,9206 à 23° et 1,97546 à 0°. Il bout à 70° sous la pression de 0m,751 d'après Pierre et à 72°,2 sous la pression de 0m,7465 suivant Frankland. Sa densité de vapeur a été trouvée de 5,475 ; la théorie exigerait 5,405. Il est peu soluble dans l'eau, mais se mêle facilement à l'alcool et à l'éther.

L'iodure d'*éthyle* est difficilement inflammable. Toutefois il prend feu et répand des vapeurs violettes d'iode lorsqu'on le fait tomber goutte à goutte sur des charbons chauffés au rouge. Dirigé en vapeurs à travers un tube chauffé au rouge sombre, il se décompose avec production d'éthylène, d'hydrogène et d'iodure d'éthylène. Quelquefois on rencontre aussi de l'iode parmi ces produits, et si l'on songe à la facilité avec laquelle l'iodure d'éthylène se détruit à chaud, il sera peut-être plus rationnel de supposer qu'au rouge il se forme seulement de l'éthylène, de l'hydrogène et de l'iode. Ce serait ensuite par une action ultérieure à froid que l'iode libre s'unirait à une partie de l'éthylène.

Le chlore décompose l'iodure d'*éthyle* avec séparation d'iode et formation d'iodure d'*éthyle ;* l'acide azotique et l'acide sulfurique séparent également de l'iode de ce corps. La potasse agit peu sur lui. Les métaux, au contraire, agissent énergiquement sous l'influence de la chaleur et donnent des iodures métalliques en même temps que des composés organo-métalliques. V. ÉTHYLURE.

L'iodure d'*éthyle* fait la double décomposition avec une foule de corps. Avec les alliages de sodium, il donne généralement de l'iodure de sodium et un composé organo-métallique ; avec les combinaisons de sodium et d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore, il donne les composés éthylés de ces métalloïdes (triéthyl-phosphine, triéthyl-arsine, triéthylstilbine). Les sels d'argent le décomposent facilement avec précipitation d'iodure d'argent et formation d'un oxysel d'*éthyle* (éther composé). Ce procédé de préparation des éthers composés éthyliques est même le meilleur pour beaucoup de ces corps, comme l'orthophosphate, le pyrophosphate, le sulfate, etc. d'*éthyle*. MM. Louguinine et Naquet ont néanmoins constaté qu'avec les acides facilement réductibles cette réaction ne peut pas servir. Ainsi, ils ont reconnu qu'en chauffant du molybdate d'argent avec de l'iodure d'*éthyle*, il y a réduction de l'acide molybdique et formation des composés bleus qui prennent naissance toutes les fois que les composés molybdiques sont soumis à l'influence des agents réducteurs.

L'iodure d'*éthyle*, chauffé avec une solution alcoolique d'ammoniaque, dans un tube scellé à la lampe, se transforme en un mélange d'iodhydrates des divers ammoniums éthyliques. Avec la triéthylamine, il fournit l'iodure de tétréthyl-ammonium parfaitement pur.

— *Fluorure d'éthyle* (syn. *éther fluorhydrique* C^2H^5Fl). On le prépare en distillant un mélange d'alcool, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique, ou en dirigeant un courant d'acide fluorhydrique gazeux bien sec à travers de l'alcool absolu, placé dans une cornue de platine ou de plomb entourée de glace. Quand le liquide est saturé, on le distille de manière à ne recueillir que le premier quart de ce qui passe, et l'on verse dans l'eau le produit distillé. Il se produit ainsi une couche éthérée qui s'élève à la surface du liquide et qui paraît être du fluorure d'*éthyle*. C'est un liquide incolore, très-volatil, d'une odeur particulière qui rappelle le raifort. Il brûle avec une flamme bleuâtre en répandant des vapeurs d'acide fluorhydrique. On ne peut pas le conserver dans des vases de verre, surtout si ceux-ci sont humides ; car il se décompose dans ces conditions avec formation d'alcool et de silicofluorure de potassium. Ce corps n'a jamais été obtenu assez pur pour qu'on ait pu en faire l'analyse.

— *Cyanure d'éthyle* (syn. *éther cyanhydrique, propionitrine* $C^2H^5.CAz = C^3H^5.Az$). L'éther cyanhydrique peut être considéré sans doute comme formé par la combinaison du cyanogène CAz avec l'*éthyle* C^2H^5. Mais comme, dans le cyanogène, c'est l'atome de carbone qui possède une atomicité libre, et comme, dans l'*éthyle*, c'est aussi une atomicité du carbone qui est vacante, dire que le cyanogène se combine à l'*éthyle*, c'est comme si l'on disait qu'un nouvel atome de carbone vient s'ajouter à ceux qui constituaient la chaîne C^2 dans C^2H^5. Dans le cyanure d'*éthyle*, on a donc une nouvelle chaîne C^3 octoatomique dont les huit affinités sont saturées, cinq par de l'*éthyle* et trois par de l'azote ; de là la formule $(C^3H^5)'''Az$ de l'éther cyanhydrique. L'identité du carbone contenu dans le cyanogène et du carbone contenu dans l'*éthyle* nous montre de plus qu'il n'y a aucune raison pour que le carbone se sépare de la chaîne de préférence aux autres. En nous rapportant dès lors à ce que nous avons dit au début de cet article sur les radicaux composés, nous serons conduits à considérer le cyanure d'*éthyle*, non plus comme résultant de la combinaison du radical *éthyle* avec un radical négatif, mais bien comme formant un tout unique, à trois atomes de carbone, comme constitué, en un mot, par l'union de l'azote Az''' avec un radical triatomique, l'allyle C^3H^5. L'azote, en effet, diffère par ses propriétés du carbone et de l'hydrogène, et peut se séparer de la molécule sans que pour cela le groupe principal s'altère ou se détruise. On doit donc s'attendre à trouver au cyanure d'*éthyle* des réactions tout à fait différentes de celles qui caractérisent les autres éthers haloïdes.

Préparation. On peut obtenir le cyanure d'*éthyle* par plusieurs méthodes. 1° On fait un mélange bien intime de cyanure de potassium pur et de sulfovinate de potasse, tous deux bien secs et bien pulvérisés ; on place ce mélange dans une cornue de verre lutée et on le distille à feu nu. L'*éthyle* du sulfovinate abandonne ce sel pour se porter sur le cyanogène, qu'il convertit ainsi en cyanure d'*éthyle*, tandis que le potassium, abandonné par le cyanogène, vient remplir le vide laissé par l'*éthyle* dans la molécule du sulfovinate, et transforme ce dernier corps en sulfate neutre de potassium. Le cyanure d'*éthyle* formé passe à la distillation. On le lave avec de l'eau saturée de chlorure de sodium, on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu, et on le distille en distillant ce qui passe vers 97° (Gauthier). Ce procédé ne donne de bons résultats qu'autant qu'on opère avec du cyanure de potassium pur : si l'on fait usage du sel du commerce, qui renferme toujours du cyanate, on obtient un mélange de cyanure et de cyanate d'*éthyle* qu'il est ensuite presque impossible de séparer par distillation fractionnée. 2° On fait un mélange de cyanure de potassium pur, d'alcool ordinaire et de bromure d'*éthyle;* on place le mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant propre à faire retomber les vapeurs dans l'appareil, ou mieux dans un matras scellé à la lampe, et l'on chauffe pendant 24 ou 48 heures. Au bout de ce temps, on arrête l'opération, on filtre pour séparer le bromure de sodium qui s'est déposé, et l'on précipite le cyanure d'*éthyle* de la liqueur au moyen de l'eau. Toutefois, comme cet éther n'a pas un point d'ébullition fort éloigné de celui de l'alcool, et qu'il est un peu soluble dans l'eau, il est à peu près impossible de séparer ces deux liquides l'un de l'autre ; aussi cette méthode ne peut-elle jamais donner de cyanure d'*éthyle* pur du premier coup, et ne doit-elle être considérée que comme une première phase de l'opération qui peut conduire à ce résultat (voy. 3° ci-dessous). On a essayé de substituer le cyanure d'argent au cyanure de potassium pour éviter l'emploi de l'alcool, mais il se forme alors un composé solide de cyanure d'argent et de cyanure ou d'iodure d'*éthyle*. Ce dernier composé dégage, il est vrai, du cyanure d'*éthyle* lorsqu'on le chauffe ; malheureusement, le cyanure ainsi obtenu est très-impur et renferme, entre autres produits étrangers, de la méthylamine. 3° On distille le propionate d'ammonium avec de l'anhydride phosphorique. A cet effet, on prépare d'abord, par la méthode précédente, une solution alcoolique de cyanure d'*éthyle*, et, après avoir filtré pour séparer le bromure de sodium, on dissout quelques morceaux de potasse dans la liqueur, et on la porte à l'ébullition dans un appareil disposé de manière que les vapeurs puissent se condenser et refluer dans le liquide. On continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. On distille alors l'alcool, et lorsque le résidu est bien sec, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu et on le distille de nouveau. Il passe alors de l'acide propionique étendu, que l'on amène à son maximum de concentration au moyen de la distillation, ce qui est facile, puisqu'il bout à 140°. On transforme ensuite cet acide en sel d'ammonium au moyen d'un courant de gaz ammoniac ; on dessèche bien le sel, on le pulvérise et on le distille après l'avoir mélangé avec un excès d'anhydride sulfurique. Il passe alors du cyanure d'*éthyle* très-pur dans le récipient. Au lieu du propionate d'ammonium, on pourrait prendre la propionamide, mais ce produit serait plus difficile à obtenir.

Propriétés. Le cyanure d'*éthyle* est un liquide incolore, d'une odeur alliacée désagréable lorsqu'il est impur, et d'une odeur éthérée suave lorsqu'il est pur. Il est très-vénéneux. Sa densité égale 0,78 (Pelouze) ; 0,7889 à 12°,6 (Frankland et Kolbe). Il bout à 82° d'après Pelouze ; mais, d'après les expériences de M. Gauthier, qui ne laissent aucun doute, son vrai point d'ébullition est fixé à 97°. L'eau le dissout assez facilement, mais cesse de le dissoudre lorsqu'elle est saturée de sel marin. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Les trois réactions fondamentales du cyanure d'*éthyle* sont celles qu'il éprouve sous l'influence des agents d'hydratation, de l'hydrogène naissant et des hydracides de la famille du chlore.

1° Les hydratants, acides étendus bouillants ou solutions alcooliques alcalines également bouillantes, fixent sur lui les éléments de deux molécules d'eau et le convertissent en propionate ammonique $C^3H^5O.OAzH^4$, ou plutôt dans les produits de la décomposition de ce sel par les réactifs employés, c'est-à-dire en propionate alcalin et ammoniaque si l'on fait usage des acides.

$$\underset{\text{Cyanure d'éthyle.}}{C^3H^5Az} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$
$$= \underset{\text{Propionate potassique.}}{C^3H^5O.OK} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

Nous avons vu ailleurs (V. CYANOGÈNES COMPOSÉS) que cette réaction est générale et appartient à tous les éthers cyanhydriques. Il en est de même des deux suivantes.

2° Lorsqu'on fait agir sur le cyanure d'*éthyle* de l'hydrogène naissant développé au moyen de l'acide sulfurique et du zinc, 4 atomes de ce métalloïde se fixent sur l'éther, et du sulfate de propylamine prend naissance.

$$\underset{\text{Cyanure d'éthyle.}}{C^3H^5.Az} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2H^2}$$
$$= \left.\begin{matrix}(C^3H^7)'\\H^2\end{matrix}\right\}Az.$$

3° L'éther cyanhydrique s'unit directement à l'acide chlorhydrique, à l'acide bromhydrique et à l'acide iodhydrique gazeux ; les produits sont cristallisables et répondent aux formules :

$$C^3H^5.Az,HCl,\ C^3H^5Az,\ HBr\ \text{et}\ C^3H^5Az,HI.$$

Ils n'ont pas une stabilité très-grande ; mais leur existence prouve néanmoins que le cyanure d'*éthyle* a réellement une constitution analogue à celle des ammoniaques composées.

4° Chauffé avec de l'acide sulfurique fumant, le cyanure d'*éthyle* donne de l'acide disulféthylique $C^2H^6S^2O^6$, en même temps qu'il se dégage de l'anhydride carbonique et du sulfate d'ammonium.

5° Soumis à l'action du potassium à la température ordinaire, le cyanure d'*éthyle* se décompose en cyanure de potassium, hydrure d'*éthyle* et cyanéthine (polymère du cyanure d'*éthyle*). Nous avons déjà dit qu'on ne peut s'expliquer la formation de l'hydrure d'*éthyle* qu'en admettant, ou que les produits n'étaient pas secs, ou que l'*éthyle* s'est décomposé en éthylène et en hydrure d'*éthyle*.

6° Le chlore agit avec assez de vivacité sur le cyanure d'*éthyle* et donne des produits de substitution ; il se forme, en outre, un corps cristallisé dont la nature est mal connue et dont la formule paraît être $C^9H^{16}Cl^5Az^3O^3$. On s'expliquerait la formation d'un corps $C^9H^{16}Cl^5Az^3$, en admettant que c'est du trichlorhydrate de cyanéthine bichlorée

$$C^9H^{13}Cl^2Az^3.3HCl\ ;$$

mais on ne s'explique pas d'où peut venir l'oxygène dans un corps obtenu par l'action du chlore sur le cyanure d'*éthyle*. Il est évident que l'on avait opéré sur des produits humides et impurs.

— *Oxyde d'éthyle*. V. ÉTHER SULFURIQUE.

— *Hydrate d'éthyle*. V. ALCOOL.

— *Sulfhydrate d'éthyle*. V. MERCAPTAN.

— *Sélénhydrate d'éthyle*. V. MERCAPTAN SÉLÉNIÉ.

— *Sulfure d'éthyle* [syn. *éther sulfhydrique* $(C^2H^5)^2S$)]. On prépare le sulfure d'*éthyle* en distillant du sulfure de potassium pur avec du sulfovinate de potasse, ou en soumettant le sulfure de potassium à l'action du bromure ou de l'iodure d'*éthyle*. Il se forme dans le premier cas du sulfate, et, dans le second cas, du bromure ou de l'iodure de potassium.

Le sulfure d'*éthyle* peut être considéré comme l'éther proprement dit du mercaptan. C'est un liquide incolore, huileux, d'une odeur piquante, alliacée et désagréable. Sa densité égale 0,825 à 20° ; il bout à 73° ; sa densité de vapeur est 3,00, le calcul exigeant 3,12. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. C'est un corps très-inflammable qui brûle avec une flamme bleue. Il s'enflamme spontanément dans une atmosphère de chlore. L'acide azotique l'oxyde et le convertit, partiellement au moins, en acide sulfureux $S''O\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\O.H\end{matrix}\right.$. La potasse le transforme en alcool et sulfure potassique. Enfin les chlorures métalliques se combinent avec lui, en donnant des espèces de sels doubles cristallisables.

Lorsqu'on fait agir le chlore avec ménagement sur le sulfure d'*éthyle*, la réaction peut être modérée, de manière que ce corps ne prenne pas feu. On obtient alors des produits de substitution, bichloré, trichloré, tétrachloré et perchloré :

$$(C^2H^3Cl^2)^2S,$$
$$(C^2H^2Cl^3)^2S,$$
$$(C^2HCl^4)S,$$
$$(C^2Cl^5)^2S.$$

Le cyanure d'*éthyle* s'unit à l'iodure d'*éthyle* et donne le composé $(C^2H^5)^3S.I.$

Lorsque, dans la préparation du sulfure d'*éthyle*, on remplace le monosulfure par le bisulfure de potassium, on obtient un bisulfure d'*éthyle* $(C^2H^5)^2S^2$ analogue, par sa constitution, à l'eau oxygénée et au bisulfure d'hydrogène.

— *Séléniure d'éthyle* [syn. *éther sélénhydrique, sélénéthyle* $[(C^2H^5)^2Se]$. Il s'obtient par une réaction analogue à celle qui produit le sulfure d'*éthyle*. Il suffit de substituer le séléniure au sulfure de potassium. C'est un liquide d'un jaune pâle et d'une odeur insupportable ; il est beaucoup plus lourd que l'eau et ne se mélange pas avec ce liquide. Lorsqu'on l'enflamme, il brûle en répandant des vapeurs rouges de sélénium.

Le sélénium étant beaucoup plus manifestement tétratomique que le soufre, le sélénéthyle joue, beaucoup plus facilement que l'éther sulfhydrique, le rôle d'un radical composé. On connaît un chlorure, un bromure, un iodure, un azotate et un oxychlorure de sélénéthyle. Toutefois, les analyses de ces corps ne paraissent pas concluantes, car on leur attribue généralement les formules

$$(C^2H^5)^2SCl,\ \text{etc.},$$

tandis que, d'après l'atomicité du sélénium, leurs vraies formules doivent être

$$(C^2H^5)^2S.Cl^2,\ \text{etc.}$$

— *Telluriure d'éthyle* [syn. *telluréthyle* $(C^2H^5)^2Te$)]. On obtient ce corps en distillant une dissolution concentrée et bien privée d'air de sulfovinate de potasse avec du telluriure de potassium récemment préparé. On doit opérer dans un courant d'anhydride carbonique pour éviter l'oxydation du telluréthyle. Le telluréthyle est un liquide plus lourd que l'eau, d'un rouge jaunâtre foncé. Il bout à 100° ; son odeur est forte, désagréable et persistante ; il paraît être très-vénéneux. L'eau ne le dissout pas.

Le telluréthyle manifeste les caractères d'un radical organo-métallique à un degré plus élevé encore que le sélénéthyle. Il se combine avidement avec l'oxygène de l'air, de sorte qu'on ne peut le conserver que sous l'eau, ou dans un récipient rempli d'un gaz inerte. On connaît des chlorure, bromure, iodure, fluorure, azotate, oxalate, oxyde, oxybromure, oxychlorure, oxyiodure, sulfate, sulfure, telluriure... de telluréthyle. Dans tous ces corps, le telluréthyle fonctionne comme un radical diatomique donnant des composés de la formule générale $(C^2H^5)^2TeR'^2$.

— *Sulfates d'éthyle*. Il en existe deux : un sulfate acide, l'acide sulfovinique $SO^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H,\end{matrix}\right.$ et un sulfate neutre, le sulfate d'*éthyle* $SO^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5.\\C^2H^5\end{matrix}\right.$

— *Acide éthyl-sulfurique ou sulfovinique* $SO^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$. Pour obtenir ce corps, on ajoute petit à petit de l'acide sulfurique à un volume d'alcool égal à peu près à celui de l'acide employé. Les deux liquides s'échauffent considérablement par le mélange, et l'on doit refroidir pour éviter que le produit ne se détruise. Lorsque le mélange est terminé, on le porte à une température voisine de 100°, où on le maintient pendant une demi-heure. A ce moment, l'acide sulfovinique est entièrement formé :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5OH} + \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4H^2}$$
$$= \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right.}$$

Cet acide reste toutefois mélangé avec un

excès d'acide sulfurique. Pour le retirer de ce mélange, on étend d'eau ce dernier et l'on sature les acides libres par le carbonate de chaux, ou mieux par le carbonate de baryte. Il se forme une masse de sulfate de baryte insoluble et du sulfovinate soluble de la même base. La liqueur filtrée renferme le sel barytique ; ce sel, traité par les carbonates ou par les sulfates des divers métaux, donne du sulfate ou du carbonate de baryte et un sulfovinate métallique soluble. Si, au lieu d'un sulfovinate soluble, c'est l'acide sulfovinique que l'on veut préparer, on précipite le sel de baryte par une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique étendu, on filtre et on évapore la liqueur dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse. Il ne faudrait pas chauffer, l'acide sulfovinique se décomposant dans ces conditions.

L'acide sulfovinique concentré dans le vide se présente sous la forme d'un liquide sirupeux, incolore et fort aigre. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool ; l'éther ne le dissout pas. Il s'altère à la longue. Sous l'influence de la chaleur, il donne de l'éther, de l'acide sulfurique et de l'eau ; si la chaleur devient plus forte, il se charbonne en dégageant de l'éthylène et de l'anhydride sulfureux. Lorsqu'au lieu de chauffer l'acide concentré on chauffe l'acide étendu, ce dernier se saponifie et donne de l'acide sulfurique et de l'alcool. C'est sur cette réaction que M. Berthelot a fondé la synthèse de l'alcool au moyen de l'éthylène. Ce chimiste, en agitant de l'éthylène avec de l'acide sulfurique, a obtenu, par union directe de ces deux corps, de l'acide sulfovinique, lequel, bouilli avec de l'eau, lui a fourni de l'alcool et de l'acide sulfurique régénéré. Chauffé avec de l'alcool, l'acide sulfovinique donne lieu à une réaction semblable à la précédente. De l'acide sulfurique se régénère encore ; seulement, au lieu d'alcool, c'est de l'éther qui prend naissance. Les équations suivantes rendent parfaitement compte de l'analogie extrême qui rapproche ces deux réactions l'une de l'autre :

$$1^\circ\quad \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$
$$= \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$
$$2^\circ\quad \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$
$$= \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ether.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

Les *sulfovinates métalliques* $SO^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\M'\end{matrix}\right.$ sont solubles dans l'eau, ordinairement nacrés et gras au toucher. Ils se décomposent à la distillation sèche, en donnant du gaz oléfiant, des huiles qui sont un mélange de polymères de l'éthylène, et auxquelles on a donné le nom d'*huile de vin pesante*, de l'eau, de l'anhydride carbonique et du gaz sulfureux. Ils laissent un résidu de sulfate mélangé de charbon. Quand on les distille à l'état sec avec de l'hydrate de potasse, ils donnent de l'alcool ; distillés à l'état sec avec de l'acide sulfurique étendu d'un quart d'eau, ils fournissent un mélange d'alcool et d'éther.

La solution aqueuse des sulfovinates se décompose par l'ébullition. Quelques gouttes de potasse ajoutées à la solution de l'éthyl-sulfate potassique empêchent complétement cette décomposition. Les éthyl-sulfates alcalins sont solubles dans l'alcool. Ce sont des corps très-employés dans les laboratoires pour préparer d'autres combinaisons éthylées, par double décomposition, des oxalates, etc., à base d'alcali. On a étudié et analysé les sulfovinates d'ammoniaque, de potasse, de soude, de lithine, de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, de zinc, de cadmium, de nickel, de cobalt, de cuivre, de manganèse, de plomb et d'argent ; on a préparé, mais non analysé, les sulfovinates d'alumine, de fer au minimum, de fer au maximum, d'uranyle et de mercure au maximum.

— *Sulfate neutre d'éthyle* (syn. *éther sulfurique vrai* $SO^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$). Il se produit par la combinaison directe de l'oxyde d'*éthyle* avec l'acide sulfurique anhydre. Pour le préparer, on entoure d'un mélange de glace et de sel marin un ballon contenant de l'éther pur, et l'on y fait arriver les vapeurs de l'anhydride sulfurique, telles que les dégage l'acide sulfurique fumant sous l'influence de la chaleur. Quand le liquide est devenu sirupeux, on l'agite avec son volume d'éther et avec quatre fois son volume d'eau. Le mélange se sépare en deux couches, dont la supérieure renferme du sulfate d'*éthyle* en solution éthérée. On la décante, on l'agite avec un lait de chaux pour la débarrasser de l'anhydride sulfureux et de quelques traces d'acide sulfurique, en même temps que pour la décolorer ; puis on la lave avec de l'eau, on la filtre et on la chauffe dans une petite cornue, pour volatiliser l'éther ordinaire. Le résidu est ensuite introduit dans une capsule, lavé avec un peu d'eau qu'on enlève au moyen de bandes de papier joseph, et finalement desséché dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Le sulfate d'*éthyle* est un liquide oléagineux, d'une saveur âcre et brûlante et d'une odeur de menthe poivrée. Il donne des taches sur le papier, qui ne persistent que pendant un temps assez court. Sa densité égale 1,120. Incolore quand il est tout à fait pur, il se présente le plus souvent avec une légère teinte jaune. On ne parvient à le distiller qu'avec de grandes précautions, car il noircit déjà à 130° ou 140°, en donnant du gaz sulfureux, de l'alcool, et plus tard du gaz oléfiant. Le chlore ne le décompose pas à froid, mais il est absorbé par lui. L'acide sulfurique n'y agit pas non plus à froid. Le sulfhydrate de potassium le convertit en sulfate de potasse et sulfhydrate d'*éthyle*. L'eau décompose le sulfate d'*éthyle* à froid, et plus facilement encore sous l'influence de la chaleur. La liqueur devient acide, dégage de l'alcool lorsqu'on la fait bouillir, et donne, si on la sature avec du carbonate de baryte, des sels de baryte solubles. Evaporée doucement, la solution filtrée dépose, avant qu'elle soit bien concentrée, une petite quantité de paillettes, dont le nombre augmente par une addition d'alcool au liquide. M. Wetherill suppose que cette substance est du méthionate de baryte. L'eau mère d'où ce sel s'est déposé contient un autre corps qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, et qui a la même composition que l'éthyl-sulfate ou l'iséthionate de baryte.

Le sulfate d'*éthyle* absorbe le gaz ammoniac en s'échauffant vivement, sans dégager ni alcool ni eau. Le produit est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, et donne, lorsqu'on évapore les solutions, des cristaux feuilletés de sulféthamate d'ammoniaque $C^8H^{22}(AzH^4)AzS^2O^8$. V. SULFÉTHAMIQUE ACIDE.

— *Azotite d'éthyle* (syn. *éther nitreux* $AzOC^2H^5$). Cet éther se produit par l'action de l'acide azoteux sur l'alcool ou sur l'éthylamine. On l'obtient aussi par l'action de l'acide azotique sur l'alcool ou sur la brucine. Dans le cas où l'on fait agir l'acide azotique sur l'alcool, il se produit, en même temps que l'éther nitreux, de l'aldéhyde et plusieurs autres substances. D'après M. Liebig, la meilleure manière de préparer l'azotite d'*éthyle* consiste à faire passer un courant de gaz nitreux dans de l'alcool étendu, en condensant le produit dans un récipient convenablement refroidi. On obtient ce courant de gaz nitreux en chauffant de l'acide azotique dans une cornue spacieuse, soit avec de l'amidon, soit avec de l'anhydride arsénieux. L'alcool est placé dans un flacon à deux tubulures, rempli aux deux tiers de 2 parties d'alcool de 85 centièmes et de 1 partie d'eau, et entouré d'eau froide. A l'une des tubulures de ce flacon on adapte le tube qui conduit le gaz nitreux, et à l'autre le tube abducteur qui amène les vapeurs d'azotite d'*éthyle* dans le récipient refroidi, de manière que le produit puisse y distiller. Si l'on ne refroidissait pas l'alcool, il s'échaufferait assez pour entrer en ébullition. Le produit recueilli dans le récipient est agité avec son volume d'eau, décanté et desséché sur du chlorure de calcium.

Beaucoup d'autres méthodes ont été indiquées comme conduisant à la préparation de l'éther nitreux ; nous nous en tiendrons à la précédente.

L'azotite d'*éthyle* est un liquide d'une couleur jaune pâle, d'une odeur de pomme de reinette fort agréable, d'une saveur très-piquante et d'une densité de 0,947 à 15°. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme blanche. Il bout à 21°. Sa densité de vapeur égale 2,627. Il produit assez de froid en s'évaporant à l'air pour que, si on le verse sur un volume d'eau égal au sien et qu'on souffle dessus, l'eau se congèle. L'eau en dissout 1/48 de son poids en donnant une solution acide si elle est chaude. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il colore en noir la solution du sulfate ferreux. L'éther nitreux est excessivement altérable au contact de l'eau et surtout au contact des solutions alcalines. D'après Berzélius, l'acide malique se rencontrerait au nombre de ses produits de décomposition. L'éther nitreux est employé en médecine, comme excitant et diurétique, contre le hoquet et la colique flatulente. Sa grande volatilité et sa prompte décomposition rendent plus commode l'emploi d'un mélange à volumes égaux d'alcool rectifié et d'éther nitreux (éther nitrique alcoolisé, ou liqueur anodine nitreuse).

— *Azotate d'éthyle* (syn. *éther azotique, éther nitrique* $AzO^2OC^2H^5$). Pour préparer ce corps, on ajoute 2 volumes d'alcool à 35° à 1 volume d'acide azotique de 1,401 de densité, dans lequel on a eu soin d'introduire 1 ou 2 grammes d'azotate d'urée pour éviter la formation de vapeurs nitreuses. Il convient de ne pas opérer sur de trop grandes masses ; on conseille ordinairement de ne pas distiller à la fois plus de 120 grammes de mélange : toutefois, M. Febvre en a distillé sans inconvénient jusqu'à 1 kilogramme. On chauffe légèrement et l'on recueille dans un récipient les vapeurs qui se produisent. Les premiers produits sont presque exclusivement formés d'alcool affaibli ; mais bientôt une odeur particulière annonce que l'éther nitrique commence à distiller. Il suffit alors d'ajouter de l'eau au produit, pour que cet éther se sépare sous forme d'une huile plus dense que l'eau. On lave ce produit et on le rectifie après l'avoir desséché pendant quelque temps sur du chlorure de calcium. Il ne faudrait pas pousser trop loin la distillation, sans quoi la réaction se compliquerait. L'éther azotique a une odeur douce et suave ; il possède une saveur très-sucrée, qui laisse un arrière-goût d'amertume légère. Il bout à 85°, a une densité de 1,112 à + 17°, brûle avec une flamme blanche très-prononcée, et se décompose souvent avec explosion à une température un peu supérieure à son point d'ébullition. On peut, dans tous les cas, déterminer facilement cette explosion en surchauffant la vapeur. Il est entièrement insoluble dans l'eau, mais se dissout avec facilité dans l'alcool. Une solution aqueuse de potasse caustique concentrée est sans action sur lui ; mais la potasse alcoolique le décompose même à froid et donne des cristaux abondants d'azotate de potasse. L'acide azotique et l'acide sulfurique le détruisent. Le chlore l'attaque promptement en le colorant en violet. Lorsqu'on le dissout dans l'alcool ammoniacal et qu'on y fait passer de l'acide sulfhydrique, en chauffant légèrement, le mélange dépose beaucoup de soufre, et donne, à la distillation, de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'*éthyle*.

On connaît une combinaison d'azotate d'*éthyle* et d'azotate mercurique

$$2AzO^2OC^2H^5,\ Hg''(AzO^2)^2 + 2Hg''O.$$

— *Borates d'éthyle*. On connaît plusieurs borates d'*éthyle*, dont le plus important est l'éther neutre $B\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$ déjà étudié par Ebelmen. MM. Hugo Schiff et Becchi ont démontré tout récemment qu'il existe deux autres éthers boriques répondant aux formules $BOOC^2H^5$ et $B^3O^4OC^2H^5$.

— *Silicates d'éthyle*. Il existe plusieurs éthers siliciques. Depuis longtemps, Ebelmen a fait connaître un éther neutre répondant à la formule $Si(OC^2H^5)^4$ (orthosilicate). La formule de cet éther, qui est restée longtemps douteuse, a été définitivement établie par MM. Friedel et Crafts. Ces chimistes ont établi en effet que, lorsqu'on soumet l'éther silicique d'Ebelmen à l'action du chlorure de silicium, un oxéthyle se laisse remplacer par le chlore, de manière que l'on obtient un éther chlorosilicique $Si(OC^2H^5)^3Cl$, dont la formule, ne renfermant qu'un seul atome de chlore, est indivisible et fixe par cela même, d'une manière définitive, le poids atomique du silicium. Cet éther tétrasilicique résulte de l'action du chlorure de silicium sur l'alcool. C'est un liquide épais, que l'eau saponifie très-facilement en donnant un dépôt de silice gélatineuse et de l'alcool. En soumettant à la distillation fractionnée dans le vide les produits qui passent au-dessus de l'orthosilicate d'*éthyle*, et qui se forment en même temps que lui dans la préparation précédente, MM. Friedel et Crafts sont parvenus à isoler un second éther silicique, ou plutôt disilicique, qui répond à la formule $(Si)^2(OC^2H^5)^6O$. Le silicate éthylique peut être utilisé pour rendre l'alcool tout à fait anhydre. Il suffit pour cela d'en mettre quelques gouttes dans l'alcool déjà très-concentré et de distiller le produit. L'eau d'hydratation de l'alcool sert à saponifier une portion du silicate d'*éthyle*. Quant à l'excès de cet éther, il se sépare facilement de l'alcool, car il bout vers 150° et n'a pas de tension de vapeur sensible à cette température.

— *Phosphite d'éthyle*. On connaît l'acide éthyl-phosphoreux, qui répond à la formule $PO\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$, et le phosphite d'*éthyle* neutre $PO\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$. Ces deux produits résultent, le premier de l'action du protochlorure de phosphore sur l'alcool, et le second de l'action du même protochlorure sur l'éthylate de soude.

— *Phosphates d'éthyle*. Il en existe trois : l'acide éthyl-phosphoreux $PO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$, l'acide diéthyl-phosphoreux $PO\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$ et le phosphate neutre d'*éthyle* $PO\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5.\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$

— *Acide éthyl-phosphorique* (syn. *acide phosphovinique*). On le prépare en chauffant l'alcool avec de l'acide phosphorique vitreux, ou en agitant de l'acide phosphorique sirupeux avec de l'éther. Dans l'un comme dans l'autre cas, il faut ajouter de l'eau au produit, saturer par du carbonate de baryte, précipiter la baryte de la solution filtrée au moyen d'une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique, filtrer de nouveau et évaporer dans le vide.

L'acide éthyl-phosphorique est un liquide incolore et sirupeux, d'une saveur très-acide ; il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther. On peut chauffer sa solution jusqu'à l'ébullition sans qu'elle se décompose ; mais, à la distillation sèche, l'acide donne d'abord de l'éther et de l'alcool, puis des gaz inflammables et un résidu de charbon. Lorsqu'il est très-concentré, on parvient quelquefois à l'obtenir cristallisé. Il coagule l'albumine et sa solution dissout le zinc et le fer. Les éthyl-phosphates actuellement connus répondent à la formule générale $PO\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OM'\\OM'\end{matrix}\right.$. On a préparé les sels neutres de potasse, de baryte, de chaux, de plomb et d'argent. Tous ces sels sont cristallins.

— *Acide diéthyl-phosphorique* $PO\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5.\\OH\end{matrix}\right.$

Il résulte de l'action de l'anhydride phosphorique sur l'alcool ou l'éther. Ces deux corps réagissent sur cet anhydride en produisant un bruissement considérable. Ce produit, traité par l'eau, saturé par le carbonate de baryte et filtré, donne une solution de diéthyl-phosphate de baryum, dont on extrait l'acide diéthyl-phosphorique par le procédé ordinaire. C'est un sirop qui se décompose par la chaleur. Il est monobasique. Ses sels répondent à la formule générale $PO\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5.\\OM'\end{matrix}\right.$ Ils sont généralement très-solubles dans l'eau, et la chaleur les décompose avec production d'un éthyl-phosphate et d'éther phosphorique neutre.

— *Phosphate d'éthyle* [syn. *éther phosphorique* $PO(OC^2H^5)^3$)]. On l'obtient, suivant M. Vœgelli, en chauffant à 190° le diéthylphosphate de plomb. C'est une huile d'une saveur fade et nauséabonde, neutre aux papiers, se mélangeant avec l'alcool, l'éther et même avec l'eau. Il bout vers 101°.

— *Arséniate d'éthyle*. En traitant l'alcool par l'acide arsénique, comme dans la préparation de l'acide éthyl-phosphorique, on a obtenu un arséniate d'*éthyle* acide, dont la formule exacte n'est point encore établie.

— *Perchlorate d'éthyle* $ClO^4C^2H^5$ (syn. *éther perchlorique*). C'est un liquide explosible, plus lourd que l'eau, d'une odeur agréable et d'une saveur sucrée. On l'obtient en chauffant lentement jusqu'à 171° un mélange de sulfovinate et de perchlorate de potasse. L'opération ne doit être faite que sur 4 grammes au plus de mélange, et l'opérateur doit être séparé du bain d'huile au moyen d'un écran percé d'ouvertures garnies de plaques de verre épaisses.

— Pour les éthers éthyliques des acides organiques, v. chacun de ces acides en particulier.

— Pour les composés éthylés des métaux, v. ÉTHYLURES.

ÉTHYLÈNE-DIPHÉNOL s. m. (é-ti-lè-ne-di-fé-nol). Ether éthylénique du phénol, ou mieux éther phénylique du glycol ordinaire.

— Encycl. L'*éthylène-diphénol*

$$(C^2H^4)''\left\{\begin{matrix}OC^6H^5\\OC^6H^5\end{matrix}\right.$$

est entièrement analogue aux éthyl-glycols et méthyl-glycols déjà connus. On le prépare en faisant agir une molécule de bromure d'éthylène sur 2 molécules de phénate de potassium. On fait dissoudre séparément les deux composés dans l'alcool absolu, on opère le mélange et l'on chauffe la liqueur au bain-marie pendant une heure ou deux. Un réfrigérant ascendant doit surmonter l'appareil, afin que les vapeurs formées puissent se condenser et refluer. Lorsque la réaction est achevée, le contenu du matras, qui est liquide à la température du bain-marie, se prend en une bouillie cristallisée par le refroidissement. On fait cristalliser de nouveau le produit dans l'alcool absolu, afin de séparer le bromure de potassium, qui est insoluble dans ce véhicule. L'*éthylène-diphénol* cristallise alors en petites feuilles souvent irisées, fusibles à 95°, complétement insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'alcool bouillant et le chloroforme froid.

Purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, la substance donne à l'analyse 78,7 pour 100 de carbone et 7,0 pour 100 d'hydrogène, ce qui concorde assez bien avec la formule donnée plus haut, puisque celle-ci exigerait : 78,5 pour 100 de carbone et 6,5 pour 100 d'hydrogène. On peut donc exprimer la réaction par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2} + \underset{\text{Phénate de potassium.}}{2C^6H^5OK} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{2KBr}$$
$$+ \underset{\text{Ethylène-diphénol.}}{C^2H^4\left\{\begin{matrix}OC^6H^5\\OC^6H^5\end{matrix}\right.}$$

Le phénol potassé renfermant toujours de petites quantités de potasse caustique, qui agit sur le bromure d'*éthylène*, il se forme une quantité correspondante d'*éthylène* bromé C^2H^3Br, qui s'échappe à l'état gazeux.

M. Lippmann, auquel est due la découverte de l'*éthylène-diphénol*, admet que ce corps n'est point un éther du glycol, mais un éther du phénol. Suivant nous, M. Lippmann pose là une distinction peu scientifique. Dès l'instant où deux radicaux phényle sont unis à un *éthylène* par l'intermédiaire de 2 atomes d'oxygène, on a un éther que l'on peut à volonté considérer comme dérivant du phénol ou comme dérivant du glycol. C'est là une affaire de mots, rien de plus. Quant aux faits, ils ne peuvent rien démontrer à cet égard. L'action des réactifs peut évidemment se porter de préférence sur le groupe *éthylène* ou sur le groupe phénique, suivant