

## PREMIÈRE FAMILLE.

Formule générale :  $C^{2m}H^{2m+2}O^2$ .

Le plus important des alcools de cette famille est l'alcool ordinaire ou *alcool vinique*,  $C^4H^6O^2$ , qui peut en être considéré comme le type. Nous commencerons par lui l'étude de ces composés.

ALCOOL VINIQUE.  $C^4H^6O^2$ .

**Extraction de l'alcool.** — L'alcool vinique s'extrait des différentes liqueurs sucrées qui ont subi la fermentation alcoolique.

Autrefois on le retirait principalement du vin que l'on chauffait dans un alambic ordinaire, et le produit obtenu était soumis à plusieurs rectifications successives dans le même appareil.

Aujourd'hui une grande partie de l'alcool livré au commerce est obtenue par la distillation du résidu de la fabrication du sucre de betteraves, résidu connu sous le nom de mélasse, que l'on a fait préalablement fermenter.

Souvent on soumet directement à la fermentation le jus retiré par macération de la betterave, et ce jus fermenté est encore distillé.

Mais dans tous les cas, pour cette distillation, on emploie des appareils continus qui présentent le grand avantage de donner, par une seule opération, de l'alcool plus pur et moins aqueux que celui fourni par l'alambic ordinaire.

Les premiers appareils de ce genre ont été construits par Ed. Adam, de Rouen. Depuis, ils ont été perfectionnés par Cellier-Blumenthal, Derosne, Laugier, Dubrunfaut et Savalle. Nous donnons ici la description de l'appareil distillatoire de M. Dubrunfaut, adopté dans un grand nombre d'usines des départements du Nord.

Cet appareil (fig. 7) se compose :

1° D'une chaudière A, munie d'un double fond dans lequel, pour le chauffage, on fait arriver de la vapeur par le tuyau *b*. Un autre tuyau *b'* sert au retour dans le générateur de la vapeur condensée. A la chaudière sont adaptés plusieurs robinets qui servent : *a'*, à la sortie de l'air lorsqu'on introduit le liquide dans la chaudière; *a''*, au remplissage de la chaudière au début d'une distillation; *a'''*, au vidage de la chaudière. Il existe de plus un tube indicateur de niveau *a*.

2° D'une colonne distillatoire BB', contenant dix-huit plateaux et communiquant avec la chaudière par deux tubes : l'un *c*, se termi-

nant à la partie supérieure de celle-ci, amène les vapeurs dans la

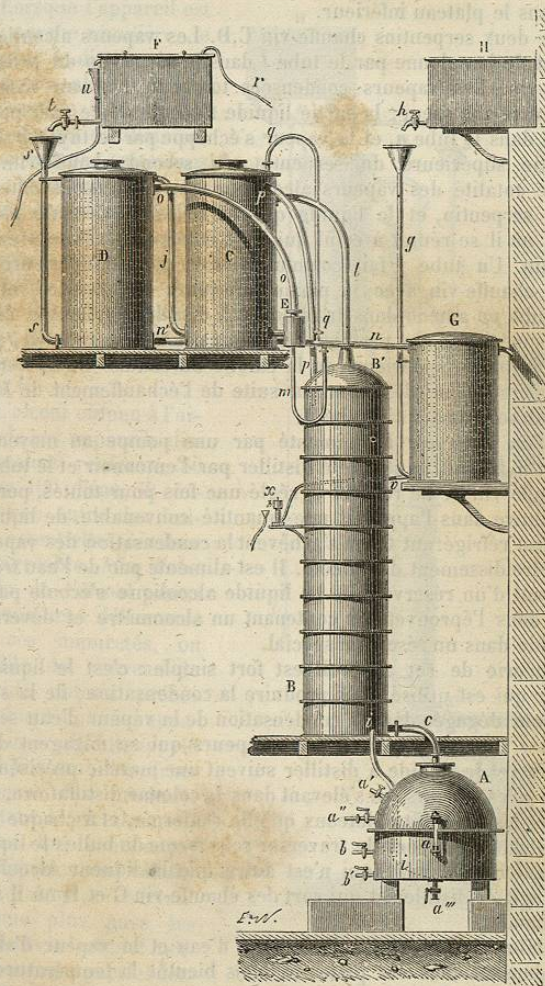


Fig. 7.

nant à la partie supérieure de celle-ci, amène les vapeurs dans la colonne; l'autre *i*, plongeant jusqu'au fond, conduit le liquide de la colonne dans la chaudière. Les plateaux sont percés de trous



recouverts de calottes hémisphériques échancrées sur leurs bords, et un tube, formant trop-plein, sert à déverser le liquide d'un plateau dans le plateau inférieur.

3° De deux serpentins chauffe-vin C, D. Les vapeurs alcooliques arrivent de la colonne par le tube *l* dans le serpentin du premier chauffe-vin. Les vapeurs condensées tombent dans un vase E, appelé vase-analyseur; la partie liquide s'écoule de ce vase par le tube *m* dans le tube *n*, et la vapeur s'échappe par le tuyau *o* dans la partie supérieure du serpentin du second chauffe-vin. La presque totalité des vapeurs alcooliques se condensent dans ce second serpentin, et le liquide qui en provient s'écoule par le tube *n'* où il se réunit à celui qui s'est condensé dans le premier serpentin. Un tube *j* fait communiquer la partie supérieure du second chauffe-vin avec la partie inférieure du premier, et un autre tube *pp* amène dans la colonne à distiller le liquide de la partie supérieure du premier réfrigérant. Enfin un tube *qq*, partant de la partie supérieure de la calotte du chauffe-vin C, conduit les vapeurs qui se dégagent par suite de l'échauffement de la liqueur alcoolique dans le tube *n*.

4° D'un réservoir F, alimenté par une pompe au moyen du tube *r*; il fournit le liquide à distiller par l'entonnoir et le tube *s*, au chauffe-vin D. Le robinet *t*, réglé une fois pour toutes, permet d'introduire dans l'appareil une quantité convenable de liquide.

5° D'un réfrigérant G, où s'achèvent la condensation des vapeurs et le refroidissement de l'alcool. Il est alimenté par de l'eau froide provenant d'un réservoir H. Le liquide alcoolique s'écoule par le tube *v* dans l'éprouvette *x* contenant un alcoomètre et déversant le liquide dans un réservoir spécial.

La théorie de cet appareil est fort simple : c'est le liquide à distiller qui est utilisé pour produire la condensation; de la sorte la chaleur dégagée dans la condensation de la vapeur d'eau sert à vaporiser l'alcool. A cet effet les vapeurs qui se dégagent de la chaudière et le liquide à distiller suivent une marche précisément inverse : les vapeurs, en s'élevant dans la colonne distillatoire, rencontrent les différents plateaux qu'elle renferme, et à chaque plateau, elles sont forcées de traverser sous forme de bulles le liquide qu'il renferme, liquide qui n'est autre que la liqueur alcoolique qu'il s'agit de distiller et qui sort des chauffe-vin C et D où il s'est déjà chauffé.

Au début de l'opération, la vapeur d'eau et la vapeur d'alcool se condensent dans ces plateaux, mais bientôt la température du liquide contenu dans la colonne distillatoire s'élevant par suite de cette condensation, la vapeur d'eau seule est arrêtée et la vapeur d'alcool s'élève jusque dans les chauffe-vin où elle se condense en échauffant le liquide à distiller qui entoure les serpentins C et D.

La condensation des vapeurs alcooliques s'achève dans le réfrigérant G traversé par un courant d'eau froide.

Lorsque l'appareil est en marche régulière, le liquide à distiller perd tout son alcool en traversant de haut en bas la colonne distillatoire; il arrive par suite dans la chaudière complètement épuisé. On le fait écouler d'une manière continue en réglant le robinet *a''*, qui doit avoir un débit égal à celui du robinet *t* du réservoir d'alimentation F.

L'alcool obtenu à l'aide de ces appareils distillatoires renferme 50 pour 100 d'eau, il contient en outre des huiles essentielles à odeur désagréable. Afin d'obtenir de l'alcool moins aqueux et débarrassé de ces impuretés, on distille de nouveau le liquide obtenu précédemment dans un appareil intermittent, appelé *rectificateur*, en fractionnant les produits, mettant à part les premiers qui contiennent des liquides plus volatils que l'alcool, réservant comme plus purs les produits suivants et mettant encore à part les derniers produits. Ainsi la rectification de l'alcool repose sur la différence des températures d'ébullition de l'alcool (qui bout à 78°,4), de l'eau (à 100°), des huiles essentielles (dont le point d'ébullition est pour la plupart supérieur à 130°), enfin des composés volatils

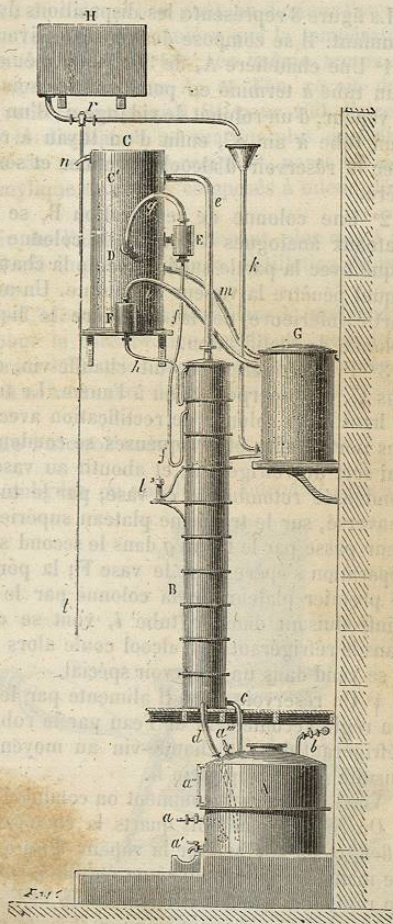


Fig. 8.



à une température moins élevée que celle de l'ébullition de l'alcool.

La figure 8 représente les dispositions du rectificateur de M. Du-brunfant. Il se compose des parties suivantes :

1° Une chaudière A, de 30, 50, et même 100 hectolitres, munie d'un tube *a* terminé en pomme d'arrosoir pour l'introduction de la vapeur, d'un robinet de vidange *a'*, d'un indicateur de niveau *a''*, d'un tube à air *a'''*, enfin d'un tuyau à robinet *b* communiquant avec le réservoir d'alcool à rectifier et servant à remplir la chaudière.

2° Une colonne de rectification B, se composant de dix-huit plateaux analogues à ceux de la colonne à distiller. Elle communique avec la partie supérieure de la chaudière par le tube *c*, par lequel pénètre la vapeur alcoolique. Un autre tube *d* ramène à la partie inférieure de la chaudière le liquide condensé dans la colonne de rectification.

3° Un réfrigérant C, dit chauffe-vin, contenant deux serpents C', D, superposés l'un à l'autre. Le tuyau *e* fait communiquer le haut de la colonne de rectification avec le serpentin supérieur. Les portions les plus aqueuses se condensent dans ce serpentin, qui sort du réfrigérant, et aboutit au vase analyseur E. La partie condensée retombe de ce vase, par le tube *f* terminé en siphon renversé, sur le troisième plateau supérieur de la colonne; la vapeur passe par le tuyau *g* dans le second serpentin D. Une seconde séparation s'opère dans le vase F; la portion liquide repasse sur le premier plateau de la colonne par le tube *h*, et les vapeurs, s'introduisant dans le tube *i*, vont se condenser complètement dans le réfrigérant G. L'alcool coule alors dans l'éprouvette *l*, d'où il se rend dans un réservoir spécial.

4° Un réservoir d'eau H alimente par le tube *k* le réfrigérant G. On règle l'écoulement de l'eau par le robinet *r*. L'eau passe de ce réfrigérant dans le chauffe-vin au moyen du tube *m* et s'écoule ensuite par le trop-plein *n*.

Voici maintenant comment on conduit l'opération :

On remplit aux trois quarts la chaudière A avec l'alcool à rectifier, et on fait arriver la vapeur d'un générateur par le tube *a*, de manière à déterminer une ébullition ménagée. En même temps, on remplit d'eau les réfrigérants G et C en faisant circuler le liquide assez rapidement pour qu'il sorte presque froid par le trop-plein *n*.

La distillation s'opère alors dans la colonne de rectification : les plateaux se remplissent d'un liquide riche en alcool, tandis que les liquides plus aqueux et chargés d'huiles essentielles, moins volatils que l'alcool pur, retombent dans la chaudière. Pendant ce temps, il n'arrive dans les réfrigérants et par suite dans l'éprou-

vette *t* que des produits volatils, à odeur désagréable, que l'on recueille à part.

Lorsque, au bout d'un certain temps, on a pu constater qu'il arrive dans l'éprouvette *t* de l'alcool bon goût, on diminue l'ouverture du robinet *r*, et on le règle de manière que la température dans le chauffe-vin C s'élève jusqu'à 50°; en même temps, on modère l'ébullition dans la chaudière A, et l'on reçoit dans l'éprouvette un liquide renfermant jusqu'à 94 pour 100 d'alcool.

Quand le produit de la distillation ne marque plus que 89° à l'alcomètre, on change de nouveau de récipient, parce qu'alors il contient de l'alcool amylique et autres composés à odeur désagréable.

On peut ainsi obtenir de l'alcool ne contenant plus que 4 à 5 pour 100 d'eau, mais il est impossible par la distillation de préparer de l'alcool anhydre.

Usages de l'alcool. — L'alcool est employé dans la préparation des diverses liqueurs, pour la conservation des fruits, pour le vinage des vins, etc. Diverses industries chimiques, les fabriques de vernis, la parfumerie, en consomment de grandes quantités.

#### Préparation de l'alcool anhydre ou absolu.

Pour obtenir l'alcool anhydre ou absolu, on introduit dans une

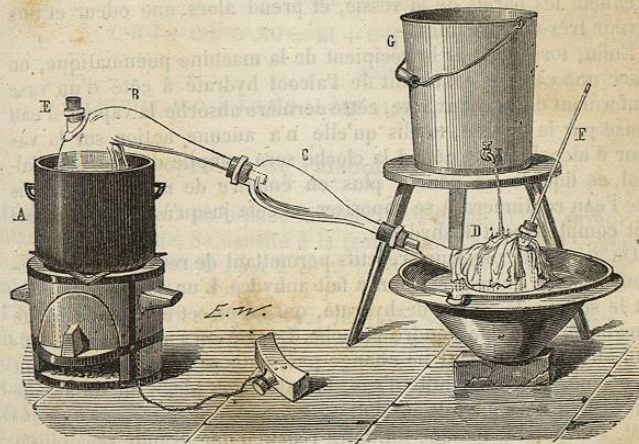


Fig. 9.

grande cornue de verre de l'alcool du commerce avec de la chaux vive réduite en poudre; on laisse les matières en contact pen-



dant deux ou trois jours, puis on distille au bain-marie (fig. 9). En répétant deux ou trois fois cette opération, on obtient de l'alcool tout à fait anhydre.

On remplace quelquefois dans ce traitement la chaux vive par le carbonate de potasse desséché ou le sulfate de cuivre anhydre, mais l'emploi de ces sels plus coûteux ne présente aucun avantage. Toutefois le carbonate de potasse peut servir à constater dans une liqueur très-aqueuse la présence d'une petite quantité d'alcool : il suffit de saturer cette liqueur avec du carbonate de potasse desséché, jusqu'à ce que ce sel refuse de s'y dissoudre; comme le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool, celui-ci se sépare et vient se réunir à la partie supérieure du liquide.

Le chlorure de calcium fondu ne peut être employé à déshydrater l'alcool, parce qu'il forme avec ce liquide une combinaison qui se détruit quand on la chauffe, en laissant échapper à la fois de la vapeur d'eau et de la vapeur d'alcool.

On a depuis longtemps constaté qu'en renfermant de l'alcool aqueux dans une membrane animale, dans une vessie par exemple, ce liquide s'y concentre à la longue. L'eau, par un effet d'endosmose, passe plus facilement à travers la membrane que l'alcool; mais cette remarque ne conduit pas à un résultat pratique, car non-seulement l'alcool, dans ces conditions, ne se déshydrate pas complètement, mais encore il dissout les matières grasses qui imprègnent les parois de la vessie, et prend alors une odeur et une saveur très-désagréables.

Enfin, lorsque sous le récipient de la machine pneumatique, on place une capsule contenant de l'alcool hydraté à côté d'un vase renfermant de la chaux vive, cette dernière absorbe la vapeur d'eau émise par le liquide, tandis qu'elle n'a aucune action sur la vapeur d'alcool. Donc, quand la cloche sera remplie de vapeurs d'alcool, ce liquide ne pourra plus en émettre de nouvelles, tandis que l'eau continuera à se vaporiser, et cela jusqu'à ce que l'alcool soit complètement déshydraté.

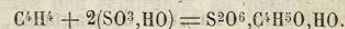
On a indiqué plusieurs réactifs permettant de reconnaître facilement lorsque l'alcool est tout à fait anhydre. L'un des plus simples est le sulfate de cuivre déshydraté, qui, dans cet état, se présente sous la forme d'une poudre blanche. Le met-on en contact de l'alcool absolu, sa couleur ne change pas, mais si cet alcool contient encore une petite quantité d'eau, la coloration bleue du sulfate de cuivre hydraté apparaît aussitôt.

M. Berthelot a indiqué un autre réactif d'une grande sensibilité. C'est une solution de baryte anhydre dans l'alcool absolu. Si l'on verse une petite quantité de cette dissolution dans de l'alcool contenant encore une trace d'eau, cette eau formera avec la baryte un hydrate insoluble dans l'alcool, et par suite la liqueur se troublera.

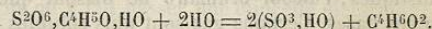
### Synthèse de l'alcool.

Nous avons indiqué, en parlant de l'éthylène, comment M. Berthelot avait réalisé la synthèse de l'alcool au moyen de ce carbure, lequel peut être préparé à l'aide de l'acétylène.

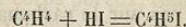
On fait absorber l'éthylène par de l'acide sulfurique concentré et on donne naissance à de l'acide sulfovinique, lequel, chauffé avec de l'eau, se dédouble en acide sulfurique et en alcool qui distille :



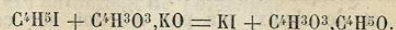
Ac. sulfovinique.



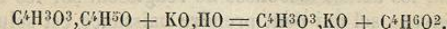
On bien encore, on combine l'éthylène avec l'acide iodhydrique et l'on forme de l'iodure d'éthyle; cet iodure d'éthyle chauffé avec de l'acétate de potasse donne de l'iodure de potassium et de l'acétate d'éthyle. Enfin l'acétate d'éthyle, sous l'influence d'une solution de potasse, se décompose en acétate de potasse et en alcool :



Iodure d'éthyle.



Acétate d'éthyle.



### Propriétés de l'alcool absolu.

L'alcool absolu est un liquide incolore, très-fluide, d'une saveur brûlante et caustique. Sa densité à la température de 15° est égale à 0,794, et à 0°, 0,809. Il bout à 78°,4. La densité de sa vapeur est égale à 1,6.

L'alcool ne peut être solidifié par le froid; soumis au froid produit par l'évaporation du protoxyde d'azote liquéfié, il devient un peu visqueux.

L'alcool coagule l'albumine et préserve le précipité de toute altération ultérieure; aussi l'emploie-t-on pour la conservation des pièces anatomiques. Par suite de cette même propriété, injecté dans les veines, il détermine immédiatement la mort; introduit dans l'estomac en proportion suffisante, il produit le même effet. Lorsqu'on l'a préalablement mélangé d'eau, il produit sur l'organisme une surexcitation momentanée, suivie d'un refroidissement rapide.



L'alcool dissout certains chlorures, bromures, iodures, azotates métalliques; mais il ne dissout pas les sulfates, les phosphates, les silicates, etc. La solubilité dans l'alcool de quelques-uns de ces composés permet de les isoler lorsqu'on doit faire l'analyse d'un mélange dans lequel ils entrent. On pourra, par exemple, séparer le chlorure de strontium, soluble dans l'alcool, du chlorure de baryum, qui y est insoluble.

L'alcool se combine à quelques sels, dans lesquels il paraît jouer le rôle de l'eau de cristallisation. Ainsi, avec le chlorure de calcium, il donne le composé :  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2$ ; il se combine de même au chlorure de zinc, à l'azotate de magnésie, etc.

L'alcool absolu dissout en grande quantité la potasse, la soude, la baryte caustiques; l'alcool ordinaire ne dissout que les deux premières de ces bases. Certains gaz sont plus solubles dans l'alcool que dans l'eau; tels sont l'acide carbonique, le formène, l'éthylène, etc.

Les essences, les résines, les acides gras, certains carbures sont très-solubles dans l'alcool.

L'alcool peut s'opposer à l'action de certains acides sur les bases. Ainsi les acides sulfurique, acétique, tartrique, mélangés à de l'alcool, ne décomposent aucun carbonate; l'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool n'agit pas sur le carbonate de potasse, mais il décompose les carbonates de soude, de strontiane et de chaux. Le mélange d'acide azotique et d'alcool, qui attaque les carbonates de strontiane et de chaux, n'a pas d'action sur celui de potasse.

En général, les acides alcoolisés ne réagissent sur les bases que quand le nouveau sel qui peut prendre naissance est soluble dans l'alcool.

**Action de l'eau.** — L'alcool est très-avide d'eau. Lorsqu'on mélange ces deux corps, leur combinaison est mise en évidence par une élévation de la température et une contraction du volume des deux liquides. Cette contraction est maximum quand le mélange est fait dans les proportions de 52,3 volumes d'alcool et de 47,7 volumes d'eau à 15°; il en résulte 96,35 volumes, au lieu de 100. L'hydrate qui s'est produit dans ces conditions aurait pour formule  $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ .

En mélangeant de l'alcool avec de la glace pilée, on détermine une fusion rapide de cette glace, et par suite un abaissement de température qui peut aller jusqu'à - 37°.

Par suite de cette affinité pour l'eau, l'alcool exposé à l'air en attire l'humidité; il peut aussi déshydrater certains sels: ainsi le sulfate de cuivre se précipite blanc et anhydre lorsqu'on traite par l'alcool sa solution aqueuse.

**Action de la chaleur.** — Les vapeurs d'alcool, en traversant un tube de porcelaine chauffé au rouge, sont en grande partie décomposées, en donnant naissance à des produits nombreux, notamment à de l'eau, à de l'éthylène, à de l'hydrogène, à de l'acétylène, à du formène, à de la benzine, etc.

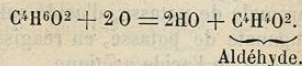
#### Action de l'oxygène.

L'alcool est très-inflammable; il brûle au contact de l'air avec une flamme bleuâtre peu éclairante, en produisant de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique.

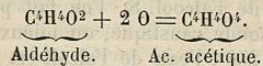
Lorsqu'on verse quelques gouttes d'alcool dans un vase rempli d'oxygène et qu'on y fait passer une étincelle électrique, ou encore lorsqu'on approche un corps enflammé de ce mélange d'oxygène et de vapeurs alcooliques, celui-ci s'enflamme avec explosion.

L'alcool, abandonné à l'air, s'évapore sans s'oxyder; mais lorsque ce liquide est étendu d'eau et renfermé dans un flacon mal bouché, il absorbe lentement l'oxygène de l'air. Cette fixation d'oxygène par l'alcool est plus rapide quand l'alcool est mélangé à beaucoup d'eau et à d'autres substances organiques azotées, comme dans le vin. Enfin, en présence de corps poreux, comme le noir de platine, l'alcool même absolu s'oxyde presque instantanément.

Tout d'abord, l'alcool perd de l'hydrogène qui est brûlé en formant de l'eau, et l'on obtient de l'aldéhyde :



L'action oxydante se prolongeant, l'aldéhyde fixe de l'oxygène et se transforme en *acide acétique* :



Pour réaliser cette expérience, on dispose au centre d'une assiette une petite capsule contenant du noir de platine (fig. 10); on la recouvre d'une cloche tubulée que l'on fait reposer sur trois petits tasseaux, de façon que l'air extérieur puisse pénétrer par la partie inférieure; enfin on laisse tomber de l'alcool goutte à goutte sur le noir de platine, à l'aide d'un tube à entonnoir que l'on introduit par la tubulure de la cloche.

Avec l'alcool absolu, la réaction est tellement vive que souvent le liquide s'enflamme; mais si l'on emploie de l'alcool un peu étendu, l'oxydation s'opère sans incandescence, et bientôt l'on voit



ruisseler sur les parois de la cloche des vapeurs acides, qui contiennent tout à la fois de l'aldéhyde et de l'acide acétique.

Ces mêmes produits se forment encore dans l'expérience de la lampe sans flamme, que l'on réalise en introduisant au fond d'un



Fig. 10.



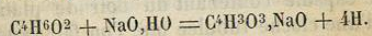
Fig. 11.

verre à pied un peu d'alcool et en suspendant, à une petite distance au-dessus du liquide, un fil de platine enroulé en spirale, que l'on a fait préalablement rougir (fig. 11). Au contact du platine chauffé, la vapeur d'alcool s'oxyde et la chaleur ainsi développée est assez considérable pour maintenir le fil métallique incandescent et le faire paraître, dans l'obscurité, entouré d'une auréole bleuâtre.

Les différents agents oxydants fournissent avec l'alcool les mêmes produits que l'oxygène libre. Ainsi, l'acide chromique ou le mélange de bichromate de potasse, d'acide sulfurique et d'eau, ainsi que le permanganate de potasse, en réagissant sur l'alcool, donnent de l'aldéhyde et de l'acide acétique.

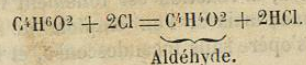
L'acide azotique très-étendu peut conduire au même résultat, mais en général, avec cet acide, la réaction est plus complexe.

Les hydrates de potasse et de soude permettent également de produire l'oxydation de l'alcool. Si l'on fait passer des vapeurs d'alcool sur de la soude caustique, ou mieux sur de la chaux sodée, chauffée vers 250°, l'eau de l'alcali est décomposée : l'hydrogène se dégage et l'oxygène, en se portant sur l'alcool, le transforme en acide acétique, lequel s'unit à la base :

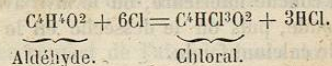


#### Action du chlore.

Le chlore, en agissant sur l'alcool, donne tout d'abord naissance à de l'aldéhyde :



Mais, en continuant l'action du chlore, il se forme différents dérivés chlorés, dont le plus important, celui qui se produit en plus grande abondance, est le *chloral* :  $C^2HCl^3O^2$ . C'est, comme on le voit, de l'aldéhyde trichlorée :

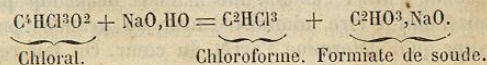


**Préparation du chloral.** — Pour préparer le chloral, on fait passer un courant de chlore sec dans de l'alcool absolu bien refroidi. Quand l'absorption du gaz se ralentit, on élève lentement la température en continuant le dégagement de chlore. Le produit obtenu est alors agité avec deux fois son volume d'acide sulfurique concentré, qui dissout ou décompose la plupart des composés formés, autres que le chloral. On distille, puis on rectifie sur de la chaux vive.

Le chloral est liquide; il bout à 99°. Sa densité est 1,502. Il se combine avec l'eau en formant un hydrate cristallisé,  $C^2HCl^3O^2, 2HO$ , fort soluble dans l'eau et dont la solution aqueuse est très-employée aujourd'hui comme calmant.

L'acide nitrique oxyde le chloral et le change en acide acétique trichloré,  $C^2HCl^3O^4$ .

Sous l'influence des alcalis, le chloral se décompose en chloroforme et en formiate de la base employée :



Cette réaction, qui peut se produire dans les vaisseaux, à la faveur de la soude que contient le sérum du sang, pourrait expliquer l'action anesthésique du chloral sur l'organisme.

C'est encore cette même réaction qui permet de se rendre compte de la production du *chloroforme* dans le mode de préparation de ce composé employé industriellement et qui consiste à faire réagir l'hypochlorite de chaux sur l'alcool ordinaire.

**Préparation du chloroforme.** — On emploie généralement les proportions suivantes : 10 parties d'alcool, 50 parties de chlorure de chaux, 15 parties de chaux éteinte et 300 parties d'eau. On délaye d'abord le chlorure de chaux, la chaux et l'eau dans un alambic dont la cucurbite ne doit être remplie qu'au tiers; on ajoute ensuite l'alcool et on chauffe rapidement. La réaction a lieu vers 80° avec boursofflement; il faut alors enlever le feu et laisser la distillation marcher d'elle-même. Quand celle-ci se ralentit, on chauffe de nouveau, et l'on arrête l'opération lorsque le



liquide qui distille ne précipite plus par l'eau. Le récipient renferme un mélange de chloroforme, d'alcool et d'eau, formant deux couches distinctes. On ajoute de l'eau pour précipiter le chloroforme que l'alcool aurait pu retenir en dissolution, on décante le liquide formant la couche inférieure, on le lave avec une solution de carbonate de soude, puis on le dessèche en le faisant digérer sur du chlorure de calcium fondu.

Dans cette préparation, on peut admettre que l'alcool se change d'abord en chloral sous l'influence de l'acide hypochloreux de l'hypochlorite de chaux, puis le chloral à mesure qu'il se produit, est décomposé par la chaux en formiate de chaux et en chloroforme.

Le chloroforme, découvert presque en même temps par Soubeiran et Liebig, en 1831, est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable, d'une saveur sucrée. Sa densité est égale à 1,491 à 17°; il bout à 60°. Sa densité de vapeur est 4,2. Il brûle avec une flamme verte, mais il est difficile à enflammer. Il n'a pas d'action sur l'azotate d'argent. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Il dissout le soufre, le phosphore, l'iode et les corps gras.

Lorsqu'on le fait passer à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose en donnant du chlore, de l'acide chlorhydrique et du charbon.

Le chloroforme est employé en médecine comme anesthésique; il agit comme l'éther, mais d'une manière beaucoup plus énergique, aussi doit-il être administré avec de grandes précautions afin d'éviter qu'il détermine l'arrêt du cœur. On fait respirer sa vapeur mélangée à de l'air atmosphérique: un litre d'air saturé de vapeur de chloroforme à 20° contient un peu plus d'un gramme de cette substance; à 30°, près de deux grammes.

Aujourd'hui on est arrivé à diminuer beaucoup la dose de chloroforme nécessaire pour produire l'anesthésie, en injectant sous la peau du sujet que l'on veut endormir, 0,02 de chlorhydrate de morphine. Il suffit alors d'une petite quantité de chloroforme pour déterminer l'insensibilité ou pour la rétablir, si elle venait à cesser dans le cours d'une opération de longue durée.

#### Action du brome et de l'iode.

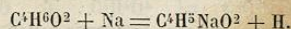
Le brome, en agissant sur l'alcool, donne naissance à des réactions semblables à celles du chlore. Tout d'abord il se forme de l'aldéhyde et de l'acide bromhydrique. En continuant l'action du brome, on obtient le bromal,  $C^2HBr^2O^2$ .

L'iode n'exerce pas à beaucoup près une action aussi énergique

sur l'alcool. Une solution alcoolique d'iode se conserve longtemps sans altération; on ne connaît pas l'iodal.

#### Action des métaux alcalins.

En mettant en contact de l'alcool absolu du potassium ou du sodium, une réaction très-vive se manifeste: de l'hydrogène se dégage, et la température s'élève suffisamment pour amener la fusion du métal alcalin. Le liquide, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux incolores, dont la composition ne diffère de celle de l'alcool qu'en ce qu'un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent de potassium ou de sodium.



On donne à ce produit le nom d'éthylate de soude ou d'alcool sodé.

D'après M. Berthelot, le composé défini que l'on obtient en dissolvant la baryte anhydre dans l'alcool absolu, aurait une composition correspondante à celle de l'éthylate de soude:  $C^2H^5BaO^2$

#### Action des acides sur l'alcool.

Les différents acides, dans leur contact avec l'alcool, engendrent des éthers dont la production est toujours accompagnée d'une élimination d'eau.

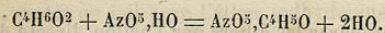
On distingue les éthers simples et les éthers composés. Les éthers simples résultent de l'action des hydracides sur l'alcool.

Ainsi en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'alcool, on obtient l'éther chlorhydrique:



Éther chlorhydrique.

Les éthers composés prennent naissance dans l'action des acides oxygénés sur l'alcool. Par exemple, l'éther azotique se forme lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur l'alcool:



Éther azotique.

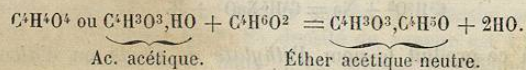
Les éthers composés peuvent être partagés en deux groupes: 1° les éthers composés à radicaux d'hydrocarbures; 2° les éthers composés à radicaux d'acides oxygénés.



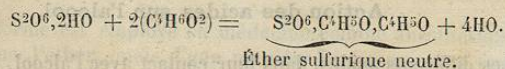
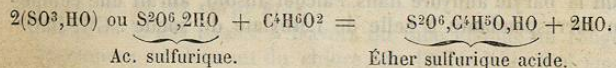
Suivant que l'acide oxygéné, mis en contact de l'alcool, est monobasique, bibasique ou tribasique, cet acide peut réagir sur 1, 2 ou 3 équivalents d'alcool. Un oxacide monobasique ne donnera qu'un seul éther composé, n'agissant en aucune façon sur la teinture de tournesol, et désigné sous le nom d'*éther neutre*. Si l'acide est bibasique, il pourra produire deux éthers, l'un neutre comme le précédent, l'autre acide. Enfin, l'acide est-il tribasique, il sera susceptible d'engendrer trois éthers, dont l'un est neutre et les deux autres acides.

Les formules suivantes indiquent le mode de formation de ces différents composés :

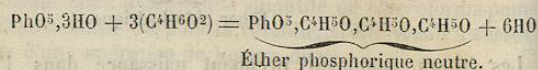
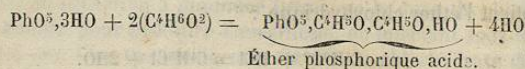
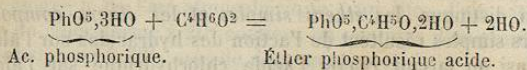
*Action des acides monobasiques.*



*Action des acides bibasiques.*



*Action des acides tribasiques.*



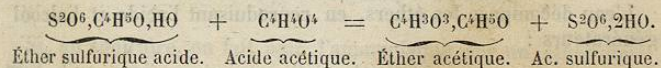
*Divers modes de préparation des éthers.*

1° On peut préparer les éthers par l'action directe des acides sur l'alcool, quand ces acides sont énergiques; mais en opérant ainsi l'éthérisation n'est jamais que partielle. Il ne peut en être autrement, car la formation de l'éther est toujours accompagnée d'une élimination d'eau, et nous verrons bientôt que, sous l'influence de l'eau, les éthers reproduisent l'alcool et l'acide générateurs.

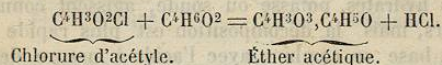
La formation de l'éther est donc limitée par la réaction inverse de l'eau sur l'éther formé.

2° On obtient une éthérisation plus complète en ajoutant au mélange précédent d'acide et d'alcool un autre acide, comme l'acide sulfurique. L'acide sulfurique peut en effet s'emparer de l'eau, à mesure que celle-ci est mise en liberté par suite de la formation de l'éther.

On peut encore admettre qu'il se forme dans ces conditions de l'éther sulfurique acide (acide sulfoviniqne) par suite de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, et que cet acide sulfoviniqne, en réagissant sur l'acide dont on veut préparer l'éther, donne naissance à cet éther en régénérant l'acide sulfurique :

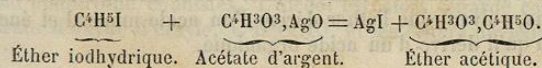


Les éthers peuvent encore se former lorsqu'on fait agir sur l'alcool un mélange de l'acide à éthériser et d'acide chlorhydrique. Il se produit dans ces conditions le chlorure du radical de l'acide à éthériser, lequel engendre l'éther par son contact avec l'alcool. Il est facile de vérifier, en effet, qu'en faisant réagir sur l'alcool du chlorure d'acétyle, chlorure du radical de l'acide acétique, il se produit de l'éther acétique et de l'acide chlorhydrique :



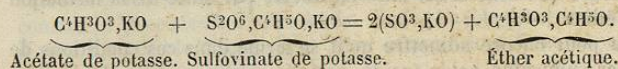
3° Au lieu de mettre en contact de l'alcool l'acide dont on veut préparer l'éther correspondant, on peut employer les produits qui, par leur réaction réciproque, peuvent engendrer cet acide. Ainsi, pour préparer l'éther acétique, on chauffera un mélange d'alcool, d'acétate de soude et d'acide sulfurique, cet acide agissant pour mettre l'acide acétique en liberté et en même temps pour s'emparer de l'eau produite dans l'éthérisation. De même, pour obtenir l'éther iodhydrique, au lieu d'employer l'acide iodhydrique, on fera réagir sur l'alcool un mélange d'iode et de phosphore. Il se formera de l'iodure de phosphore, qui au contact de l'eau de l'alcool se décompose en acide iodhydrique et acide phosphoreux.

4° On peut encore préparer les éthers par double décomposition. Ainsi, tantôt on fait agir l'éther iodhydrique sur le sel d'argent dont l'acide correspond à l'éther que l'on veut obtenir. L'éther acétique, par exemple, prend naissance lorsqu'on chauffe vers 100° un mélange d'éther iodhydrique et d'acétate d'argent :



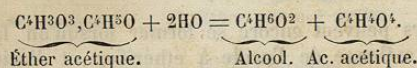


Tantôt on traite le sel de potasse correspondant par le sulfovinate de potasse, composé qui résulte de la combinaison avec la potasse de l'éther acide formé par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool : En distillant un mélange d'acétate de potasse et de sulfovinate de potasse, on obtient de l'éther acétique :



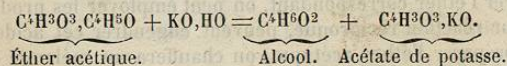
#### Action de l'eau et des alcalis sur les éthers.

L'eau décompose les éthers, en reproduisant l'acide et l'alcool générateurs :



Quelquefois cette décomposition s'opère à froid et rapidement ; c'est ce que l'on constate avec les éthers borique et silicique. Mais le plus souvent l'action est lente et nécessite une élévation de température.

Les alcalis hydratés, potasse ou soude, agissent comme l'eau sur les éthers, mais la décomposition est plus rapide et plus complète : la base se combine avec l'acide à mesure de sa production, et l'alcool régénéré peut être isolé par distillation.



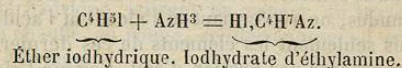
Cependant avec les éthers formés par les hydracides, tels que l'éther chlorhydrique, l'action est lente et moins nette que pour les éthers dérivés des oxacides : il se forme de l'éther ordinaire et divers autres corps.

#### Action de l'ammoniaque sur les éthers.

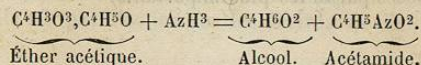
Ce que nous venons de dire de l'action des alcalis sur les éthers ne s'applique pas à l'ammoniaque qui se comporte vis-à-vis de ces composés d'une manière toute spéciale. Il faut distinguer deux cas principaux, suivant que l'éther dérive d'un acide minéral et énergétique, ou qu'il dérive d'un acide organique.

Lorsqu'on chauffe dans un tube scellé de l'ammoniaque avec un éther dérivant d'un acide énergétique, comme les éthers iodhydrique, chlorhydrique, azotique, etc., on obtient des combinaisons des acides iodhydrique, chlorhydrique, azotique, etc., avec une base nouvelle, l'éthylamine,  $C^2H^7Az$ , qui peut être considérée comme de l'ammoniaque dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par le radical  $C^2H^5$ . En effet  $C^2H^7Az = C^2H^5 \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} Az$ .

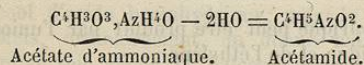
La réaction qui se produit est la suivante :



Si, au contraire, on fait agir l'ammoniaque sur un éther dérivant d'un acide organique, l'alcool est régénéré, et en même temps il se forme un composé, résultant de l'union des éléments de l'acide avec ceux de l'ammoniaque, moins deux équivalents d'eau. Ce corps, qui diffère du sel ammoniacal par les éléments de l'eau, a été nommé une *amide*. Avec l'éther acétique, par exemple, nous aurons la réaction :



Les amides peuvent également être obtenus par l'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux correspondants :



#### Diverses formules servant à représenter les éthers.

Certains chimistes considèrent l'alcool  $C^2H^6O^2$  comme un bibydrate d'éthylène, et écrivent alors sa formule  $C^2H^4.H^2O^2$  ; dans cette hypothèse, les éthers s'obtiennent en substituant les éléments des différents acides aux éléments de l'eau dans l'alcool. Nous aurons ainsi : l'alcool  $C^2H^4(H^2O^2)$ , l'éther acétique  $C^2H^4(C^2H^3O^2)$  l'éther chlorhydrique  $C^2H^4(HCl)$ , etc.

En 1828, MM. Dumas et Boulay ont proposé d'assimiler les éthers aux sels, et cette manière de voir a été partagée par un grand nombre de chimistes. L'alcool est alors regardé comme un hydrate d'oxyde d'éthyle,  $C^2H^5O.HO$ , et les éthers deviennent des