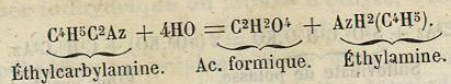


compose en acide formique et en une ammoniaque composée, l'éthylamine.



ÉTHERS COMPOSÉS  
A RADICAUX D'HYDROCARBURES.

Éther ordinaire ou oxyde d'éthyle,  $C^2H^{10}O^2$ .

**Préparation.** — Pour préparer l'éther ordinaire, on introduit dans un ballon A, chauffé entre 140 et 145°, un mélange de 6 parties d'alcool à 90° centésimaux et de 10 parties d'acide sulfurique (fig. 12). Le bouchon du ballon est percé de trois trous : dans

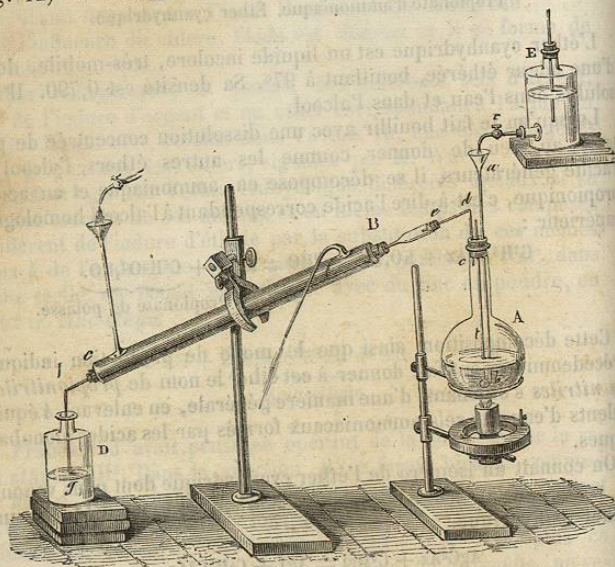


Fig. 12.

l'un est adapté un thermomètre; le second reçoit un tube à entonnoir, plongeant dans le liquide, *a*, par lequel on fait arriver un courant continu d'alcool, dès que la distillation a commencé; enfin le troisième porte un tube de dégagement *cde*, par lequel s'échappent

les vapeurs. Ces vapeurs se condensent en traversant un long tube BC, entouré d'un réfrigérant de Liebig. L'éther vient se réunir dans un récipient, mélangé d'eau et d'alcool. Pour l'obtenir pur et anhydre, on l'agite avec de l'eau alcalinisée par un peu de chaux, puis on le fait digérer sur du chlorure de calcium fondu, et enfin on le rectifie.

**Propriétés.** — L'éther ordinaire est un liquide très-mobile et très-volatil, d'une odeur pénétrante et d'une saveur brûlante, bouillant à 35°. Sa densité à 0° est 0,736. La densité de sa vapeur est 2,565. Il se solidifie à — 31°.

L'éther se dissout dans dix fois son poids d'eau environ. Il se dissout dans l'alcool en toutes proportions.

L'éther dissout en petite quantité le soufre et le phosphore, et en grande quantité l'iode et le brome. Il dissout aussi certains chlorures, comme le perchlorure de fer, les chlorures d'or, de mercure et de platine. Enfin il dissout les composés riches en carbone, comme les matières grasses, les résines, les carbures.

Mélangé à une petite quantité d'alcool, il dissout le tannin et le coton-poudre.

La vapeur d'éther soumise à l'influence d'une température rouge est décomposée, et fournit les mêmes produits que la vapeur d'alcool dans les mêmes circonstances, c'est-à-dire de l'éthylène, de l'oxyde de carbone, de l'aldéhyde, de l'acétylène, du formène, du charbon, de l'eau, etc.

L'éther brûle au contact de l'air avec une flamme blanche très-éclairante, en produisant de l'acide carbonique et de l'eau.

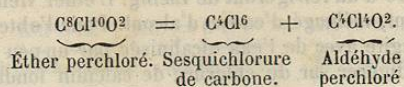
Lorsqu'on enflamme de l'éther en présence d'une quantité limitée d'air, par exemple au fond d'une éprouvette, il se forme beaucoup d'acétylène.

La vapeur d'éther mélangée d'un excès d'oxygène ou d'air atmosphérique détone avec violence à l'approche d'un corps enflammé. Comme d'ailleurs, lorsqu'on emploie ce liquide, sa vapeur se répand facilement dans l'air, elle peut s'enflammer à distance et produire une explosion. On ne doit donc jamais manier l'éther que loin d'une lumière ou d'un foyer.

Les agents d'oxydation donnent avec l'éther les mêmes produits qu'avec l'alcool, c'est-à-dire de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de l'éther acétique. L'air agit de même à la longue, surtout si l'éther est humide; il y a en même temps formation d'eau oxygénée.

Le chlore agit vivement sur l'éther et donne naissance à une série de produits de substitution: l'éther bichloré,  $C^2H^8Cl^2O^2$ , l'éther quadrichloré,  $C^2H^6Cl^4O^2$ ,... l'éther perchloré,  $C^2Cl^4O^2$ . Ce dernier cristallise en octaèdres; il est fusible à 69°. La chaleur le

dédouble en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde perchloré :



L'acide sulfurique monohydraté dissout l'éther; si l'on chauffe légèrement le mélange, il se forme l'éther sulfurique acide, ou acide sulfovinique. Emploie-t-on l'acide sulfurique anhydre, on obtient l'éther sulfurique neutre  $S^2O^6, 2C^4H^5O$ .

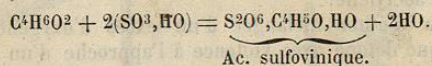
Les autres acides agissent d'une façon analogue : ainsi l'acide chlorhydrique produit à 100° de l'éther chlorhydrique; l'acide iodhydrique produit de l'éther iodhydrique, etc.

**Théorie de l'éthérification.** — On avait pensé d'abord que la production de l'éther devait s'expliquer par une action déshydratante exercée par l'acide sulfurique sur l'alcool. L'éther était alors représenté par la formule  $C^4H^5O$  et la formule suivante rendait compte de la réaction :  $C^4H^6O^2 - HO = C^4H^5O$ .

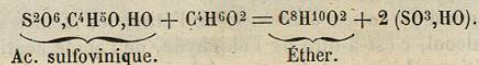
Mais bientôt on reconnut que l'acide sulfurique peut transformer en éther des quantités considérables d'alcool; et que de plus dans le récipient il vient se condenser un mélange d'éther et d'eau dans les proportions à très-peu près nécessaires pour constituer de l'alcool. Dès lors l'explication précédente n'était plus admissible.

C'est à M. Williamson qu'est due la théorie aujourd'hui admise de la formation de l'éther. Pour ce chimiste, l'éthérification est le résultat de deux réactions différentes :

1° Tout d'abord l'acide sulfurique, au contact de l'alcool, donne naissance à l'éther sulfurique acide ou acide sulfovinique, avec élimination de deux équivalents d'eau :



2° Cet acide sulfovinique en réagissant sur l'alcool vers 140° produit de l'éther et régénère de l'acide sulfurique :



Cet acide sulfurique, en présence d'une nouvelle quantité d'alcool, reforme de l'acide sulfovinique, lequel en agissant à son tour sur de l'alcool produit de l'éther et de l'acide sulfurique, et ainsi de suite.

Ainsi s'explique cette production continue de l'éther sous l'influence d'une quantité déterminée d'acide sulfurique, dans laquelle

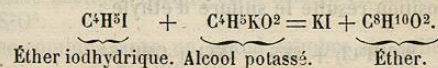
on fait arriver un courant incessant d'alcool, comme nous l'avons indiqué en parlant de la préparation de ce produit. En pratique, cependant, l'opération ne peut pas se poursuivre indéfiniment, parce que l'acide sulfurique finit par s'altérer et par noircir.

Ajoutons que pour vérifier cette théorie, M. Williamson a montré que l'on pouvait préparer de l'éther en chauffant des équivalents égaux d'alcool et d'acide sulfovinique pur.

Comme on le voit, cette théorie conduit à doubler la formule précédemment adoptée pour l'éther et à représenter cette substance par la formule  $C^8H^{10}O^2$ . D'ailleurs c'est bien là la formule qui correspond à 4 volumes de vapeur, et nous avons dit que pour les matières organiques volatiles, le poids de l'équivalent correspond à 4 volumes de vapeur.

Mais M. Williamson a fourni d'autres arguments en faveur de la formule précédente :

On peut obtenir de l'éther en faisant réagir sur l'éther iodhydrique de l'éthylate de potasse ou alcool potassé,  $C^4H^5KO^2$  :

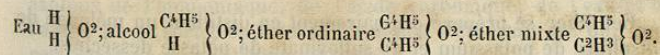


Or, ce qui prouve bien que, dans cette réaction, ce ne sont pas deux molécules du corps  $C^4H^5O$  qui ont pris naissance, c'est la production des *éthers mixtes*, que l'on doit à ce chimiste.

Si, dans la préparation précédente, on remplace l'iodeure d'éthyle,  $C^4H^5I$ , par l'iodeure d'un autre radical alcoolique homologué, par exemple, par l'iodeure de méthyle,  $C^2H^3I$ , on obtient un nouvel éther, qui n'est nullement un mélange d'oxyde d'éthyle et d'oxyde de méthyle, mais un éther mixte, renfermant deux radicaux alcooliques différents, et dont la formule  $C^4H^5, C^2H^3, O^2$  représente 4 volumes de vapeur :



Ainsi, en partant du type eau  $\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} O^2 = 4$  vol. de vapeur, on peut représenter l'alcool, l'éther ordinaire, et les éthers mixtes par les formules suivantes, qui rentrent dans le même type et dans lesquelles l'hydrogène de l'eau est remplacé en partie ou en totalité par des carbures  $C^4H^5, C^2H^3$ , etc.

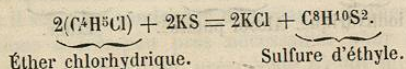


## Éthers sulfhydriques.

On connaît des éthers sulfhydriques correspondant aux mono-sulfures, aux sulhydrates de sulfures et aux polysulfures alcalins. Ces composés peuvent se préparer par double décomposition en faisant agir les sulfures ou le sulhydrate de sulfure de potassium, dissous dans l'alcool, sur l'éther chlorhydrique ou l'éther iodhydrique.

Sulfure d'éthyle,  $C^2H^{10}S^2$ .

Pour préparer cet éther, on fait arriver de l'éther chlorhydrique, jusqu'à saturation, dans une solution alcoolique de monosulfure de potassium, puis, après avoir abandonné le liquide au repos du jour au lendemain, on le soumet à la distillation. Il se précipite du chlorure de potassium, insoluble dans l'alcool, et de cette double décomposition résulte le sulfure d'éthyle :



Le sulfure d'éthyle est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur alliée très-persistante, bouillant à  $90^\circ$ . Sa densité à  $0^\circ$  est 0,837. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Le chlore attaque vivement cet éther en donnant des produits de substitution analogues à ceux que fournit l'éther ordinaire dans ces circonstances.

Lorsqu'on traite le sulfure d'éthyle par l'acide azotique, on obtient différents produits d'oxydation, dont la composition se déduit très-simplement de celle de l'éther; ainsi avec l'acide fumant, le composé cristallisé qui a pris naissance a pour formule  $C^2H^{10}S^2O^3$ ; c'est la *diéthylsulfane*. Avec l'acide ordinaire, on obtient  $C^2H^{10}S^2O^2$  et  $C^2H^6S^2O^6$ , l'*acide éthylsulfureux*.

Le sulfure d'éthyle  $C^2H^{10}S^2$  peut être considéré comme de l'éther ordinaire  $C^2H^5 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5 \\ O^2 \end{array} \right.$  dans lequel l'oxygène a été remplacé par du soufre; sa formule peut s'écrire en effet  $C^2H^5 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} \right\} S^2 = 4$  volumes de vapeur.

Bisulfure d'éthyle,  $C^2H^{10}S^4$ .

Cet éther se prépare ordinairement en distillant un mélange de bisulfure de potassium et de sulfovinat de potasse desséchés.

C'est un liquide incolore, d'une odeur analogue à celle du sulfure d'éthyle, et dont la densité est sensiblement égale à celle de l'eau. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

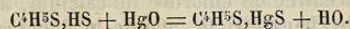
Sulhydrat d'éthyle ou mercaptan,  $C^2H^6S^2 = C^2H^5S, HS$ .

Le sulhydrat d'éthyle prend naissance lorsqu'on fait passer des vapeurs d'éther chlorhydrique dans une solution alcoolique de sulhydrat de sulfure de potassium, ou encore lorsqu'on distille un mélange de sulfovinat de potasse et de sulhydrat de sulfure de potassium.

C'est un liquide incolore, d'une odeur désagréable; sa densité est 0,835 à  $20^\circ$ ; il bout à  $36^\circ$ . Il est très-peu soluble dans l'eau, mais fort soluble dans l'alcool; il affecte l'état solide sous l'influence d'une température basse. Il brûle avec une flamme bleuâtre.

L'acide azotique l'oxyde et le change en *acide éthylsulfureux*,  $C^2H^6S^2O^6$ .

Il se combine avec un grand nombre de sulfures, en formant des composés  $C^2H^5S, MS$ . C'est ainsi qu'au contact de l'oxyde de mercure, il forme un produit blanc cristallin, de sulfure double d'éthyle et de mercure.



De là le nom de *mercaptan* (*mercurium captans*) donné au sulhydrat d'éthyle.

La formule du mercaptan est, comme on le voit, tout à fait analogue à celle de l'alcool; c'est de l'alcool sulfuré, dans lequel l'oxygène a été remplacé par le soufre.

ÉTHERS COMPOSÉS,  
A RADICAUX D'ACIDES OXYGÉNÉS.Éther nitrique ou nitrate d'éthyle,  $AzO^5, C^2H^5O$ .

Pour préparer l'éther nitrique, on introduit dans une cornue des poids égaux d'alcool et d'acide azotique ordinaire. On ajoute au mélange quelques grammes d'azotate d'urée, afin de détruire l'acide azoteux que pourrait contenir l'acide nitrique ou qui pourrait se former pendant la réaction, l'urée donnant avec l'acide azoteux de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'eau et de l'azote. De la sorte, on évite la formation d'éther nitreux qui, sans cela accompagnerait l'éther nitrique.