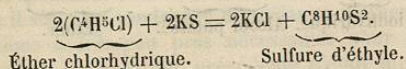


Éthers sulfhydriques.

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° . Sa densité à 0° 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, $C^2H^5S^2 = C^2H^5S,HS$.

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° ; il bout à 36° . 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.

On laisse la réaction se produire d'elle-même, ou on la facilite à l'aide d'une douce chaleur. Il distille d'abord de l'alcool et de l'eau, puis ensuite de l'éther nitrique qui se réunit au fond du récipient. On arrête l'opération lorsqu'il ne reste plus dans la cornue qu'un huitième du liquide introduit tout d'abord.

On purifie l'éther obtenu en le lavant avec une solution alcaline faible, puis avec de l'eau, le séchant en le faisant digérer sur de l'azotate de chaux anhydre et le redistillant.

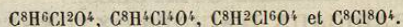
L'éther nitrique est un liquide possédant une odeur douce et agréable; il est insoluble dans l'eau. Sa densité à 0° est 1,132. Il bout à 86°; vers 140°, il se décompose avec explosion. Une dissolution de potasse l'attaque facilement à 100°, en formant du nitrate de potasse et de l'alcool.

Éther acétique ou acétate d'éthyle, $C^4H^8O^3, C^4H^8O$.

Cet éther a été découvert par Lauraguais en 1759; il existe en petite quantité dans certains échantillons de vin et de vinaigre. Pour le préparer, on introduit dans une cornue dix parties d'acétate de soude fondu et pulvérisé, quinze parties d'acide sulfurique et six parties d'alcool à 95°; on abandonne le mélange au repos pendant un jour, puis on distille. Le produit obtenu est agité avec une solution concentrée de chlorure de calcium, à laquelle on a ajouté un peu de chaux éteinte, afin de le débarrasser de l'acide et de l'alcool qui l'accompagnent; ensuite on le fait digérer sur du chlorure de calcium fondu et on le rectifie.

L'éther acétique est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, bouillant à 74°. Sa densité à 0° est 0,91. L'eau en dissout le septième de son volume environ.

Le chlore attaque facilement cet éther sous l'influence de la lumière solaire, et donne une série de produits de substitution :



L'ammoniaque le convertit rapidement en alcool et en *acétamide*.

Éthers cyaniques ou cyanates d'éthyle, C^2AzO, C^4H^5O .

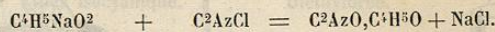
On connaît deux composés isomères présentant la composition précédente, mais un seul de ces produits, en présence des bases hydratées, se comporte comme le font en général les éthers, c'est-à-dire reproduit l'alcool et l'acide générateurs. L'autre, dans ces conditions, se dédouble en acide carbonique et en une ammoniaque

composée, l'éthylamine. Le premier, seul, est donc le véritable *éther cyanique*; le second doit posséder une constitution tout autre : pour le distinguer du précédent, on le nomme *éther isocyanique*.

Éther cyanique.

Cet éther a été découvert par M. Cloëz, qui l'a obtenu en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur de l'alcool sodé dissous dans un mélange d'alcool et d'éther ordinaire.

On introduit dans une cornue tubulée de 1 litre environ de capacité, 100 grammes d'alcool absolu, puis 200 grammes d'éther anhydre, et on y ajoute 10 grammes de sodium qui, agissant sur l'alcool, donne de l'alcool sodé, $C^4H^5NaO^2$. Quand tout le sodium a disparu, on fait arriver lentement dans le mélange 26 grammes de chlorure de cyanogène en vapeur :



Alcool sodé. Chlorure de cyanogène Éther cyanique.

On filtre alors pour séparer le chlorure de sodium, puis on distille à une douce chaleur afin de chasser l'éther ordinaire. Le résidu est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau, puis séché dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

L'éther cyanique est un liquide huileux, incolore, dont la densité à 15° est 1,127; il a une odeur faible, et une saveur amère. Il se décompose vers 120°.

Bouilli avec une solution de potasse, il donne de l'alcool et du cyanate de potasse. Avec l'ammoniaque, il donne de l'alcool, de la cyanamide et de la cyanuramide.

L'acide chlorhydrique le dédouble en éther chlorhydrique et en acide cyanurique.

Éther isocyanique.

Cet éther, découvert par M. Wurtz, s'obtient en distillant, au bain d'huile, un mélange de deux parties de sulfovinat de potasse et d'une partie de cyanate de potasse, qui vient d'être préparé, les deux corps ayant été desséchés avec soin.

La réaction se produit vers 180° : le mélange entre d'abord en fusion, puis dégage des vapeurs blanchés que l'on condense dans un récipient refroidi. Lorsque la distillation s'arrête, le produit recueilli est formé d'éther isocyanique et d'éther cyanurique. Pour séparer ces deux éthers, on les introduit dans une cornue et on distille au bain-marie en ne recueillant que ce qui passe vers 60° (fig. 13).

L'éther isocyanique est un liquide incolore, très-mobile, doué

d'une odeur extrêmement irritante, provoquant le larmolement; il bout à 60°. Sa densité est 0,898.

Ce composé ne donne pas les réactions caractéristiques des

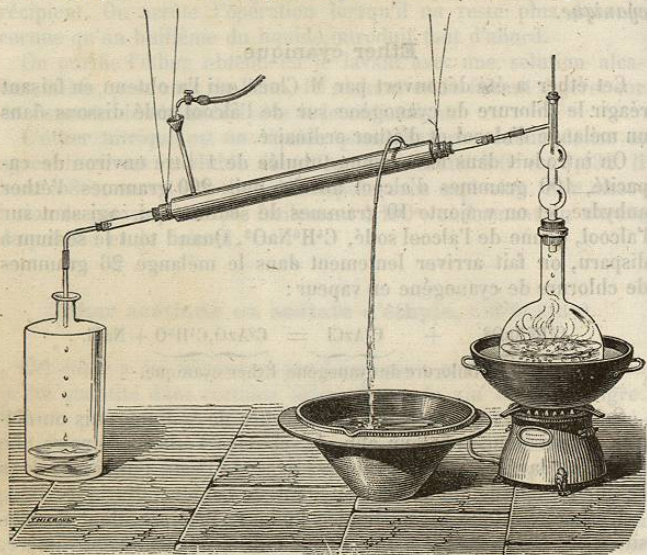
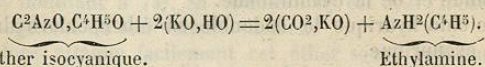
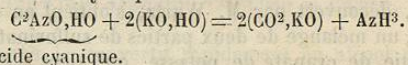


Fig. 13.

éthers. Avec la potasse, il forme du carbonate de potasse et de l'éthylamine :



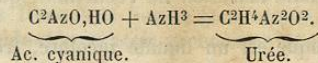
Cette réaction doit être rapprochée de celle que fournit la potasse avec l'acide cyanique lui-même :



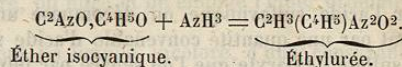
Elle a conduit M. Wurtz à la découverte importante des ammoniaques composées.

L'action de l'ammoniaque sur l'éther isocyanique donne encore lieu à un rapprochement du même genre :

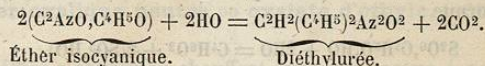
L'acide cyanique donne avec l'ammoniaque de l'urée, substance cristallisable que l'on rencontre dans l'urine des mammifères carnivores :



De même l'éther isocyanique produit au contact de l'ammoniaque de l'éthylurée, qui ne diffère de l'urée que par la substitution du radical éthyle à un équivalent d'hydrogène :



Enfin l'eau seule décompose rapidement l'éther isocyanique; de l'acide carbonique se dégage et l'eau retient en dissolution de la diéthylurée, composé qui peut être considéré comme de l'urée, dans laquelle deux équivalents d'hydrogène ont été remplacés par deux équivalents du radical éthyle :

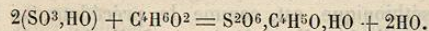


Éthers sulfuriques.

L'acide sulfurique étant bibasique doit donner avec l'alcool deux éthers, ainsi que nous l'avons vu précédemment. L'un de ces éthers est acide, c'est l'acide sulfovinique ou acide éthyl-sulfurique; l'autre est neutre, c'est l'éther sulfatique ou sulfate d'éthyle.

Acide sulfovinique, S^2O^6, C^4H^5O, HO .

Pour préparer cet éther, on fait un mélange à volumes égaux d'alcool et d'acide sulfurique monohydraté; il se produit un assez grand dégagement de chaleur, néanmoins, pour terminer la réaction, il faut maintenir pendant quelque temps le mélange à 100° sur un bain-marie, puis on le laisse refroidir.



Il n'y a que les deux tiers environ de l'acide sulfurique employé qui forment de l'acide sulfovinique, l'éthérification ne pouvant être complète par suite de la présence de l'eau, mise en liberté dans la réaction.

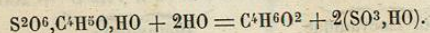
Pour séparer l'acide sulfovinique de l'acide sulfurique qui n'a pas réagi, on verse peu à peu le mélange précédent dans 30 à 40 fois son poids d'eau, en agitant et évitant une trop grande élévation de température. On sature alors la liqueur par du carbonate de baryte, puis on filtre. On sépare ainsi le sulfate de baryte formé et l'excès de carbonate de baryte, tandis que la liqueur

claire renferme en dissolution le sulfovinat de baryte. Il suffit d'évaporer cette dernière au bain-marie pour obtenir le sulfovinat de baryte sous forme de belles tables incolores, présentant un aspect nacré. Ce sel a pour composition S^2O^6, C^4H^5O, BaO .

Pour obtenir l'acide sulfovinique, on décompose une solution du sel précédent par une quantité convenable d'acide sulfurique; il se forme du sulfate de baryte que l'on sépare par filtration, et la liqueur claire est évaporée dans le vide.

L'acide sulfovinique se présente alors sous forme d'un liquide sirupeux et incolore, incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ordinaire.

L'acide sulfovinique, bouilli avec 15 à 20 fois son poids d'eau, se décompose en alcool qui distille et en acide sulfurique qui reste dans la cornue :



Chauffé avec une petite quantité d'eau, l'acide sulfovinique produit de l'éther ordinaire; chauffé seul, à une température plus élevée, il dégage de l'éthylène, de l'acide sulfureux, etc.

Isomères de l'acide sulfovinique. — Si au lieu d'opérer comme nous venons de l'indiquer pour la préparation de l'acide sulfovinique, on mélange peu à peu l'alcool et l'acide sulfurique refroidis, en évitant tout dégagement de chaleur, et qu'on les maintienne à zéro, il se forme à la longue un isomère de l'acide sulfovinique, signalé par M. Berthelot, dont les sels diffèrent des sulfovinates ordinaires, mais qui reproduisent ces derniers lorsqu'on ait bouillir leurs solutions.

Enfin on connaît un autre isomère de l'acide sulfovinique, l'*acide iséthionique*, qui se forme lorsqu'on fait agir sur l'alcool l'acide sulfurique fumant ou même des vapeurs d'acide sulfurique anhydre. Il se produit encore dans l'action prolongée de l'acide ordinaire sur l'alcool, ce qui explique sa présence dans les résidus de la préparation de l'éther ordinaire.

L'acide iséthionique est, comme le précédent, un liquide visqueux, incristallisable. Il se distingue de l'acide sulfovinique par sa plus grande stabilité: il supporte une température de 150° sans se décomposer; l'eau à 100° ne le dédouble pas.

Éther sulfatique ou sulfate d'éthyle, S^2O^6, C^4H^5O, C^2H^5O .

Cet éther se prépare en faisant arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'alcool absolu ou dans de l'éther ordinaire bien refroidis. On ajoute un peu d'éther ordinaire, puis de l'eau, et on agite: le liquide se sépare alors en deux couches, l'inférieure qui

est formée d'eau et d'acide sulfurique, la supérieure qui est une solution éthérée de sulfate d'éthyle. On décante cette dernière couche, on l'agite avec un lait de chaux pour achever d'enlever l'acide libre, on filtre et on élimine l'éther ordinaire par évaporation.

On obtient un liquide incolore, d'une consistance oléagineuse, dont la densité est égale à 1,12. Il ne peut être distillé et se décompose vers 140°.

Éthers oxaliques.

Éther oxalique neutre ou oxalate d'éthyle, $C^4O^6, (C^2H^5O)^2$.

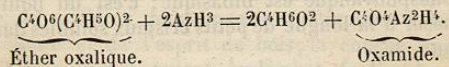
Cet éther s'obtient en chauffant dans une cornue 4 parties d'alcool à 90° avec 4 parties de bioxalate de potasse et 5 parties d'acide sulfurique. Il passe à la distillation de l'éther oxalique, de l'éther ordinaire, de l'alcool et de l'eau. On ajoute de l'eau à ce mélange, on décante la couche inférieure, on la fait digérer sur du chlorure de calcium fondu, puis on la rectifie.

L'éther oxalique est un liquide incolore, d'une odeur agréable, ayant pour densité 1,102. Il bout à 184 degrés; il est à peu près insoluble dans l'eau. La densité de sa vapeur est 5,078.

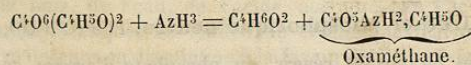
En présence de l'eau, il se décompose facilement en alcool et acide oxalique.

Lorsqu'on le chauffe avec du potassium ou du sodium, il se transforme en éther carbonique et de l'oxyde de carbone se dégage.

L'éther oxalique est décomposé immédiatement par une solution aqueuse d'ammoniaque; il se produit de l'alcool et de l'*oxamide* qui, étant insoluble, se dépose sous forme d'un précipité blanc :

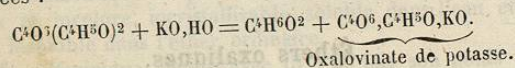


En remplaçant la solution ammoniacale aqueuse par une dissolution alcoolique du même gaz, ou encore en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans de l'éther oxalique, M. Dumas a obtenu une belle substance cristallisée à laquelle il a donné le nom d'*oxaméthane*. M. Balard a montré que c'était l'éther d'un acide qu'il a appelé *acide oxamique*.



Ether oxalique acide ou acide oxalovinique, C^4O^6, C^2H^5O, HO .

En dissolvant de l'éther oxalique neutre dans une solution alcoolique de potasse, de manière à faire réagir un équivalent de potasse sur un équivalent d'éther, il se forme de l'alcool et de l'oxalovinate de potasse, qui se sépare sous forme de paillettes cristallisées :



Si on avait employé un excès de potasse, on n'aurait obtenu que de l'alcool et de l'oxalate neutre de potasse.

Pour obtenir l'acide oxalovinique libre, on pourrait décomposer par l'acide sulfurique étendu l'oxalovinate de plomb.

Éthers phosphoriques.

L'acide phosphorique, étant un acide tribasique, peut donner avec l'alcool trois éthers, dont deux acides et un neutre.

Les deux éthers acides sont :

1° **L'acide phosphovinique ou acide éthylphosphorique**,
 $PhO^5, C^2H^5O, 2HO$.

Cet éther a été obtenu par Pelouze en chauffant, à une température de 80°, de l'acide phosphorique vitreux avec de l'alcool à 95°. On sature ensuite par le carbonate de baryte pour séparer l'acide phosphorique en excès, en opérant comme nous l'avons indiqué pour la préparation de l'acide sulfovinique.

L'acide phosphovinique est bibasique; c'est un liquide épais, laissant déposer à la longue de petits cristaux solubles dans l'alcool et dans l'eau.

2° **L'acide phosphodivinique ou acide diéthylphosphorique**
 $PhO^5(C^2H^5O)^2, HO$.

Cet acide, qui est monobasique, prend naissance lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'alcool absolu sur de l'acide phosphorique vitreux, ou encore lorsqu'on fait agir l'acide phosphorique anhydre sur l'alcool ordinaire. C'est un liquide épais, tout à fait incristallisable.

L'éther phosphorique neutre, $PhO^5(C^2H^5O)^3$,

S'obtient en faisant réagir du phosphate d'argent sur l'éther

iodhydrique. C'est un liquide fluide, bouillant à 215°, et dont la densité à 0° est 1,086. Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther ordinaire, et même dans l'eau; mais sa solution aqueuse devient bientôt acide par suite de la décomposition de l'éther.

HOMOLOGUES DE L'ALCOOL VINIQUE.

Après avoir indiqué les propriétés caractéristiques de l'alcool vinique, que nous avons pris pour type des alcools de la première famille, nous allons passer rapidement en revue les principaux alcools de cette famille.

Nous commencerons par l'alcool méthylique, qui constitue le premier terme de cette série, et qui fut le premier découvert après l'alcool ordinaire.

ALCOOL MÉTHYLIQUE ou ESPRIT DE BOIS, $C^2H^4O^2$.

Dans la carbonisation du bois en vases clos, il passe à la distillation différents produits, notamment de l'eau, des goudrons, de l'acide acétique, et un liquide volatil, combustible, que, pour rappeler son origine, on a nommé *esprit de bois*. MM. Dumas et Péligot, dans un important travail publié en 1835, ont montré que ce dernier produit était constitué en majeure partie par un composé tout à fait analogue à l'alcool vinique, et présentant les mêmes réactions caractéristiques.

Pour obtenir industriellement l'esprit de bois, on abandonne au repos dans une cuve en bois les produits liquides provenant de la distillation du bois; ceux-ci se séparent bientôt en trois couches distinctes: la couche inférieure est formée de goudron chargé d'huiles lourdes créosotées saturées d'acide acétique; la couche du milieu est composée d'eau, d'acide acétique, d'esprit de bois, d'acétone, de matières goudroneuses dissoutes à la faveur de l'acide acétique et de l'esprit de bois; la couche supérieure est formée d'huiles légères, tenant également de l'acide acétique en dissolution.

La couche médiane aqueuse est introduite dans un alambic et soumise à la distillation: les premières parties qui distillent sont riches en esprit de bois et ne renferment qu'une petite quantité d'acide acétique. On arrête l'opération lorsque le liquide qui se condense marque zéro à l'alcoomètre; à ce moment, tout l'esprit de bois est passé à la distillation. Le liquide recueilli contient de l'esprit de bois, de l'eau, de l'acide acétique, de l'acétone, de l'éther méthylacétique, de l'aldéhyde et quelques carbures d'hydrogène maintenus en dissolution à la faveur de l'alcool méthylique.