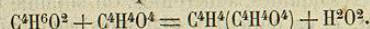


CHAPITRE III

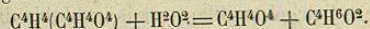
ALCOOLS ET ÉTHERS. — ISOMÉRIE DANS LES ALCOOLS : ALCOOLS PRIMAIRES, ALCOOLS SECONDAIRES, ALCOOLS TERTIAIRES. — ALCOOL ÉTHYLIQUE. — ÉTHERS COMPOSÉS : ACÉTIQUE, NITRIQUE, NITREUX, CYANIQUE, OXALIQUE. — ÉTHERS SIMPLES : CHLORHYDRIQUE, BROMHYDRIQUE, IODHYDRIQUE, CYANHYDRIQUE. — ÉTHERS MIXTES : ÉTHER ORDINAIRE, ÉTHER SULFHYDRIQUE, ZINC-ÉTHYLE.

ALCOOLS ET ÉTHERS.

1339. Définition. — Les alcools sont des corps neutres composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables de s'unir directement aux acides, en les neutralisant, pour former des éthers, avec séparation d'eau¹. Ainsi l'alcool en agissant sur l'acide acétique donne de l'éther acétique et de l'eau :



Inversement, les éthers en contact prolongé avec un excès d'eau, en fixent les éléments et régénèrent l'acide et l'alcool :



1340. Isomérisie dans les alcools. — Les alcools ainsi définis se partagent en trois classes : *alcools primaires*, *alcools secondaires* et *alcools tertiaires*, d'après les produits auxquels ils donnent naissance sous l'influence des oxydants².

1341. Alcools primaires. — Les alcools primaires donnent, en s'oxydant, un *aldéhyde*, puis un *acide* qui contient autant d'équivalents de carbone que l'alcool qui lui a donné naissance.

Le type est l'alcool du vin $C^2H^6O^2$ qui donne l'*aldéhyde éthylique* $C^2H^4O^2$ et l'*acide acétique* $C^2H^4O^4$.

1342. Alcools secondaires. — Les alcools secondaires sont caractérisés par ce fait qu'en s'oxydant ils ne donnent pas l'*aldéhyde*, mais l'*acétone isomérique* de cet aldéhyde ; une oxydation plus complète les *dédouble* en 2 *acides correspondant aux radicaux* qui existent dans l'*acétone*. L'*acétone*, en reprenant de l'hydrogène, fournit de nouveau l'alcool secondaire qui lui a donné naissance.

1. Les alcools se combinant aux acides pour former des éthers se comportent comme les hydrates basiques minéraux $KHO^2 + C^2H^4O^4 = C^2H^2KO^4 + H^2O^2$.

2. Kolbe a expliqué l'*isomérisie dans les alcools* en rapportant tous ces corps à un même type, l'*alcool méthylique*. $CH^3.OH$. On en déduit les alcools *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires* suivant que dans le carbure CH^3 de cet alcool, on remplace 1, 2 ou 3 équiv. d'hydrogène par un radical CH^3 ou C^2H^5 ou C^3H^7 , etc.

Ex. Alcool méthylique $CH^3.OH$.

Alcools primaires $CH^2.CH^3.OH$, ou $CH^2.C^2H^5.OH$, ou $CH^2.C^3H^7.OH$, etc.

Alcools secondaires $CH(CH^3)^2.OH$, ou $CH.CH^3.C^2H^5.OH$, ou $CH.CH^3.C^3H^7.OH$, etc.

Alcools tertiaires $C(CH^3)^3.OH$, ou $C.CH^3.C^2H^5.OH$, ou $C.CH^3.C^3H^7.OH$, etc.

Alcool butylique tertiaire Alcool amylique tertiaire alcool énanthilique tertiaire

L'alcool méthylique peut, en effet, être considéré comme un *type chimique*, dans lequel les carbures saturés (ou les radicaux correspondants) peuvent être introduits par substitution, sans changer les propriétés caractéristiques du moule type, et en les modifiant seulement par degré, au fur et à mesure que les substitutions successives se multiplient.

1343. Alcools tertiaires. — Il existe une troisième classe d'alcools qui, sous l'influence des agents oxydants, ne fournissent ni *aldéhyde*, ni *acétone*, mais donnent immédiatement des acides contenant un nombre d'équivalents de carbone inférieur à celui de l'alcool. Ces alcools sont appelés *alcools tertiaires*.

Nous rapprocherons dans leur étude les *alcools* et les *éthers*.

L'étude de l'alcool ordinaire et de ses éthers va nous faire connaître les principaux caractères de ces deux classes de composés.

ALCOOL $C^2H^6O^2 \dots C^2H^5.OH$ ou $CH^3.CH^3.OH$.

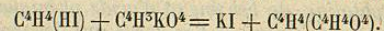
1344. Alcool éthylique. — L'alcool ordinaire ou alcool éthylique est l'un des corps les plus importants de la chimie organique ; il doit cette importance non seulement à ses applications multiples, mais encore à ce fait qu'il est le type d'une classe de corps auxquels on rattache aujourd'hui, soit directement, soit par leurs dérivés, presque tous les composés de la chimie organique.

PRODUCTION DE L'ALCOOL PAR SYNTHÈSE. — L'alcool, que l'on prépare toujours par la distillation des liqueurs fermentées (**1352**), peut cependant être obtenu par synthèse, en partant des éléments, comme l'a montré M. Berthelot.

En effet, après avoir produit l'*acétylène* par la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène (**448**) sous l'influence de l'électricité, il a pu, en chauffant dans une cloche courbe l'*acétylène* avec l'hydrogène, déterminer leur combinaison de manière à obtenir l'*éthylène* C^2H^4 .

Avec ce corps il a produit l'alcool : 1° en faisant absorber l'*éthylène* C^2H^4 par l'acide sulfurique¹ et soumettant l'acide *éthylsulfurique* ainsi produit, à l'ébullition, après l'avoir étendu de 10 volumes d'eau.

2° En combinant 4 vol. d'*éthylène* C^2H^4 avec 4 vol. d'acide iodhydrique, on a l'*iodure d'éthyle* ou *éther iodhydrique* $C^2H^4(HI)$; on chauffe ensuite cet éther iodhydrique avec de l'acétate de potasse, ce qui donne de l'*iodure de potassium* et de l'*acétate d'éthyle* ou *éther acétique* :



Cet acétate d'éthyle traité par une solution de potasse, donne de l'*alcool* $C^2H^4(H^2O^2)$ et de l'*acétate de potasse*.

3° C^2H^4 chauffé avec de l'hydrogène, fixe 4 vol. de ce corps, et donne l'*hydrure d'éthylène* ou *éthane* $C^2H^6(H^2)$. Ce gaz traité par 4 vol. de chlore donne le chlorure d'éthyle ou *éther chlorhydrique* $C^2H^4(HCl)$. Le chlorure d'éthyle traité comme l'*iodure d'éthyle*, donne en définitive $C^2H^4(H^2O^2)$, qui ne diffère de $C^2H^4(H^2)$ que par la substitution de 4 vol. de vapeur d'eau à 4 vol. d'hydrogène².

PRÉPARATION DE L'ALCOOL ABSOLU. — Pour obtenir l'alcool anhydre (*alcool absolu*), on met de l'alcool ordinaire dans un grand flacon avec de la chaux vive, pulvérulente, obtenue en calcinant de la chaux éteinte, et on l'y laisse en digestion pendant 24 heures. On distille ensuite au bain-marie, et en recommençant une deuxième fois, on obtient l'alcool à peu près absolu. Si l'on veut en retirer les dernières traces d'eau, on l'agite avec de la baryte caustique ; il se forme de l'hydrate de baryte insoluble dans l'alcool, et ensuite une combinaison soluble d'alcool et de baryte

1. On introduit un peu d'acide sulfurique concentré dans un flacon plein d'éthylène et on agite pendant 5/4 d'heure ; l'absorption est alors complète. 1 litre d'éthylène peut être absorbé par 40 gr. d'acide sulfurique monohydraté.

2. $C^2H^4 + HI = C^2H^4(HI)$ liq. + 49c.5, $C^2H^4 + HCl = C^2H^4(HCl)$ liq. : + 58c.4, $C^2H^4 + H^2O^2 = C^2H^4(H^2O^2)$ liq. : + 16c.9.

(*alcoolate de baryte*). Le liquide décanté est soumis à la distillation, qui se fait avec une très grande régularité.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — L'alcool pur ou absolu est un liquide incolore, très fluide, d'une odeur agréable, d'une saveur caustique et brûlante. Sa densité est 0,794 à la température de 15°, et 0,809 à 0°. Celle de sa vapeur est 1,589. Elle correspond à 4 vol. Il bout à 78°, 4.

Il devient visqueux dans un mélange de protoxyde d'azote liquide et d'acide carbonique solide à — 100°. Il a été solidifié à — 150°, 5 par MM. Wroblewski et Olszewski.

L'alcool est un dissolvant précieux des résines et des corps gras. Il dissout de petites quantités de phosphore et de grandes quantités d'iode.

Un certain nombre de gaz sont plus solubles dans l'alcool que dans l'eau; tels sont : l'acide carbonique, le cyanogène, le méthane et l'éthylène. — Les hydrates de potasse et de soude se dissolvent dans l'alcool, ainsi que plusieurs chlorures et quelques azotates.

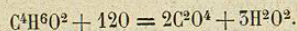
L'alcool coagule l'albumine et la gélatine : de là l'emploi de ces substances pour le collage du vin, de la bière, etc.

L'alcool agit sur l'économie animale comme un caustique énergique; il coagule l'albumine du sang; injecté dans les veines, il cause la mort. L'absorption d'alcool étendu (eau-de-vie) produit sur l'homme à jeun une surexcitation momentanée, suivie d'un refroidissement.

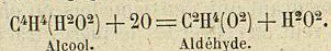
1345. Propriétés chimiques. — **ACTION DE LA CHALEUR.** — La chaleur décompose l'alcool. Les vapeurs de ce liquide, passant à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, se décomposent d'abord partie en H²O² et C²H⁴, partie en C²H⁴O² et H²; mais C²H⁴O² se décomposant lui-même donne C²H⁴ + C²O², tandis que C²H⁴ donnera C²H² + H² et tous les produits qui résultent de l'action de la chaleur sur C²H² et sur C²H⁴ en présence de H, de sorte qu'on a finalement : *eau, oxyde de carbone, hydrogène, gaz des marais, éthylène, acétylène*, avec dépôt de charbon et production de *naphthaline*, de *benzine* et d'*acide phénique*.

ACTION DES CORPS AVIDES D'EAU. — Les corps qui dégagent beaucoup de chaleur en se combinant avec l'eau, peuvent enlever H²O² à l'alcool, et donner de l'*éthylène* C²H⁴; c'est ce qu'a produit l'acide sulfurique à la température de 160° (451).

1346. Action de l'oxygène. — L'alcool brûle à l'air avec une flamme bleuâtre, en produisant de l'eau et de l'acide carbonique avec dégagement de 524^c, 5. Un mélange de vapeur d'alcool et d'oxygène ou d'air, détone au contact d'une flamme ou d'une étincelle électrique :



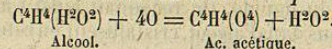
ALDÉHYDE. — Soumis à des actions oxydantes lentes, l'alcool perd 2 équivalents d'hydrogène et se transforme en *aldéhyde* (alcool déshydrogéné) et en eau en dégageant 48^c, 8 :



C'est ce que produit l'action de l'air en présence du noir de platine, ou l'action de l'acide azotique faible, ou celle de l'eau de chlore étendue d'eau à froid, ou enfin celle de l'acide sulfurique avec du bioxyde de manganèse.

ACIDE ACÉTIQUE. — Si l'action oxydante se prolonge, ou si elle est plus énergique, 4 volumes d'oxygène remplacent 4 volumes de vapeur

d'eau, et l'alcool se transforme en *acide acétique* en dégageant 118^c :



Il se produit aussi des traces d'éther acétique et d'acétal.

On constate facilement ces actions en laissant tomber goutte à goutte de l'alcool pur sur du noir de platine, placé dans une assiette, et recouvert par une grande cloche de verre tubulée (fig. 428); il se condense, sur les parois de la cloche, des vapeurs acides qui sont un mélange d'*aldéhyde* et d'*acide acétique*. L'acide chromique sur lequel on verse de l'alcool absolu en détermine l'oxydation avec incandescence.

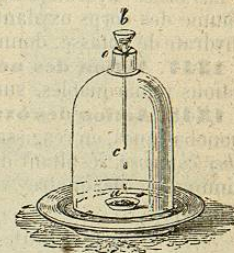
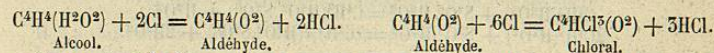


Fig. 428.—Oxydation de l'alcool par le noir de platine.

CHLORE. — Le chlore attaque l'alcool avec énergie, il peut même y avoir inflammation sous l'influence des rayons solaires. Quand la réaction est plus lente, il se forme de l'*aldéhyde*, de l'*acétal* (1608), puis des produits de substitution du chlore à l'hydrogène, dont le principal est le *chloral* C²HCl³O² :



SODIUM. — Un fragment de sodium, projeté sur l'alcool absolu, fond, tournoie à la surface du liquide, et s'y dissout, en dégageant de l'hydrogène. Le composé qui prend naissance (*alcool sodé* ou *alcoolate de soude* ou *éthylate de soude*) dépend de la température à laquelle on opère : à 20° on obtient le composé C⁴H²NaO², 5C⁴H⁶O² (M. Wanklyn). En opérant à la température de 70° on a le composé C⁴H²NaO², 2C⁴H⁶O² (MM. Geuther et Scheitz). Les composés précédents chauffés à 200° dans un courant d'hydrogène donnent C⁴H²NaO². Ce corps représente de l'alcool, dont un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent du métal alcalin C⁴H²O² + Na = C⁴H²NaO² + H. Au contact de l'eau il redonne de l'alcool et un hydrate alcalin¹.

ACTION DE L'EAU. — L'alcool absolu est très avide d'eau; la combinaison de ces deux corps se fait avec dégagement de chaleur.

L'alcool, exposé à l'air humide, en absorbe la vapeur d'eau. Il s'empare de l'eau de cristallisation d'un certain nombre de sels.

La combinaison de l'alcool avec l'eau se produit toujours avec contraction de volume. La contraction est maximum quand les proportions sont de 52,5 vol. d'alcool avec 47,7 vol. d'eau à 15°. Il en résulte 96,55 vol. d'alcool aqueux au lieu de 100 vol. Ces proportions correspondent à la formule : C⁴H⁶O² + 3H²O².

La neige mêlée avec l'alcool fond rapidement. L'absorption de chaleur qui résulte de la fusion de cette neige détermine un abaissement de température qui peut aller jusqu'à — 57°.

Les carbonates de potasse et de soude sont insolubles dans l'alcool; c'est sur cette propriété qu'est fondée la purification de la potasse caustique (708). On peut aussi se servir de cette propriété pour reconnaître la présence de très petites quantités d'alcool dans une liqueur; il suffit d'y ajouter, dans un tube fermé par un bout, du carbonate de potasse

1. C⁴H⁶O² liquide + Na solide = C⁴H²NaO² solide + H gaz. + 32^c, 1.

cristallisé, jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus: l'alcool se rassemble à la partie supérieure du liquide. On reconnaît ainsi 1 à 2 p. 100 d'alcool.

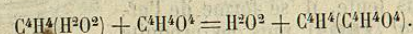
Certains sels, dissous dans l'alcool, cristallisent en retenant en combinaison de l'alcool: tel est le chlorure de calcium, qui donne $\text{CaCl} + 2\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2$ et l'azotate de magnésie, qui donne le composé $(\text{MgO}, \text{AzO}^3 + 5\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2)$.

L'alcool dissout l'acide borique en formant une combinaison qui brûle avec une flamme verte.

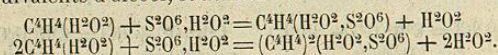
Les bases hydratées agissent sur l'alcool, avec l'aide de la chaleur, comme des corps oxydants: ainsi les vapeurs d'alcool, en passant sur l'hydrate de potasse, donnent de l'acétate de potasse et du gaz hydrogène.

1347. Action des acides. — Les acides exercent sur l'alcool des actions remarquables, sur lesquelles nous devons insister.

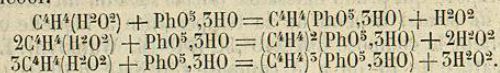
1348. Action des oxacides. Les oxacides minéraux ou organiques, monobasiques, en réagissant sur l'alcool, donnent un corps neutre appelé *ether composé*, résultant de la combinaison de l'acide et de l'alcool avec élimination de quatre volumes de vapeur d'eau; ex. ether acétique (**1365**).



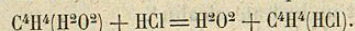
Les acides bibasiques, comme l'acide *sulfurique*, peuvent agir sur un ou deux équivalents d'alcool, et donner un *ether acide* ou un *ether neutre*



Les acides tribasiques comme l'acide *phosphorique*, peuvent donner un *ether neutre* et deux *ethers acides* en agissant sur trois, deux ou un équivalent d'alcool.



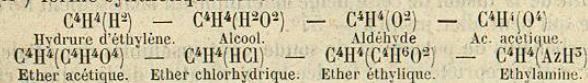
1349. Action des hydracides. — Les hydracides, comme l'acide *chlorhydrique*, en réagissant sur l'alcool (**1372**), donnent de l'eau et un *ether simple* qui résulte de la combinaison de l'alcool avec 4 vol. de vapeur de l'acide, et élimination de 4 vol. de vapeur d'eau:



1350. Ethers mixtes. — Si dans l'alcool $\text{C}^2\text{H}^4(\text{H}^2\text{O}^2)$ on remplace les 4 vol. de vapeur d'eau par 4 vol. d'alcool ordinaire, ou d'un autre alcool, on a un ether mixte. L'*ether éthylique* $\text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2)$ en est un exemple (**1379**).

1351. Ammoniaques composées. — Si, au lieu de remplacer dans l'alcool H^2O^2 par un acide, ou par un alcool, on y remplace les 4 vol. de vapeur d'eau par 4 vol. d'ammoniaque, on a une *ammoniaque composée*, l'*éthylamine* $\text{C}^2\text{H}^4(\text{AzH}^5)$.

Tous les dérivés de l'alcool peuvent se déduire de l'hydrure d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4(\text{H}^2)$ formé synthétiquement:



1352. Origine de l'alcool. — L'alcool est le produit principal de la *fermentation alcoolique*, fermentation importante qui produit le vin, la bière, le cidre et toutes les boissons fermentées. L'alcool y résulte du dédoublement, sous l'influence de la *levure de bière*, d'un principe sucré, le *glucose*, qui

dérive, soit du sucre, soit de la cellulose ou des matières amylacées, que l'on trouve toutes formées dans les végétaux.

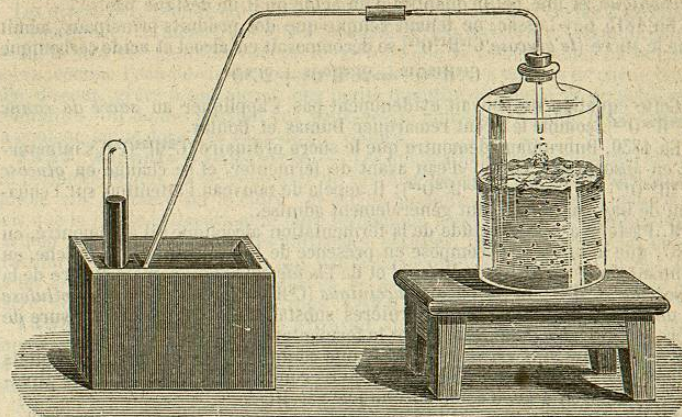


Fig. 429. — Fermentation alcoolique d'un liquide sucre.

Il y a dans cette réaction dégagement de 67c.

Les liquides fermentés n'ont besoin que d'être soumis à la distillation pour donner l'alcool, qui se sépare par volatilisation de la plus grande partie de l'eau et des autres substances avec lesquelles il se trouvait mélangé¹.

1353. Fermentation alcoolique. — Pour réaliser la fermentation alcoolique, on met dans un flacon (fig. 429) une dissolution de sucre à 10 pour 100, par exemple, et on ajoute quelques grammes de *levure de bière* humide; on constate bientôt qu'il se dégage de l'acide carbonique, tandis que la liqueur perd sa saveur sucrée, et prend une odeur vineuse; elle contient alors de l'alcool que l'on en retire par distillation.

1354. Levure de bière. — La levure de bière est un végétal formé de chapelets de globules (fig. 430), se reproduisant par bourgeonnement, et qui se composent de cellulose, de matières azotées et de sels minéraux: phosphates alcalins et phosphate de magnésie.

Ces globules, placés dans un liquide sucré contenant des matières azotées et des matières minérales, vivent et se multiplient, en empruntant au sucre les éléments de la cellulose et des matières grasses, qui sont nécessaires pour la formation de nouveaux globules.

1355. Théorie de la fermentation. — Ses produits. — Bien que les boissons fermentées aient été connues de temps immémorial, on ne s'est

1. L'alcool se forme abondamment dans le sol et dans le sein des mers, par la décomposition des matières organiques. Ses vapeurs se répandent dans l'atmosphère, d'où il est ramené à la surface du sol par les pluies. On constate sa présence dans les eaux courantes et dans la terre arable. Les terres riches en matières organiques en contiennent de très notables quantités (M. A. Muntz).

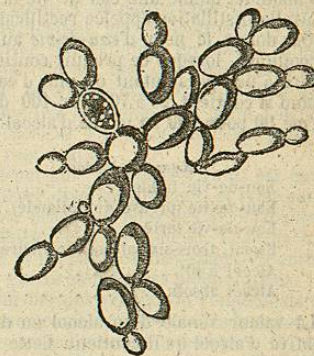
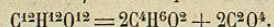


Fig. 430. — Levure de bière vue au microscope.

occupé de leur étude que depuis la fin du siècle dernier. Lavoisier reconnut que le sucre, en présence de la levure de bière, donne de l'alcool, de l'acide carbonique, et une petite quantité d'un acide qu'il ne désigne pas.

En 1815 Gay-Lussac, ne tenant compte que des produits principaux, admit que le sucre (le glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$) se décomposait en alcool et acide carbonique



Cette équation ne pouvait évidemment pas s'appliquer au sucre de canne ($C^{24}H^{22}O^{22}$), comme le firent remarquer Dumas et Boulay.

En 1830, Dubrunfaut démontra que le sucre ordinaire ($C^{24}H^{22}O^{22}$) s'intervertit en absorbant 2 équiv. d'eau avant de fermenter, et se change en glucose ($C^{12}H^{12}O^{12}$) et lévulose ($C^{12}H^{12}O^{12}$); il appela de nouveau l'attention sur l'équation de Gay-Lussac, qui fut généralement admise.

M. Pasteur a repris l'étude de la fermentation alcoolique; il a démontré, en 1857, que le sucre se décompose en présence de la levure de bière fraîche, en donnant non seulement de l'alcool et de l'acide carbonique, mais encore de la glycérine ($C^3H^8O^3$) et de l'acide succinique ($C^4H^6O^4$), ainsi que de la cellulose et des matières grasses. Ces dernières substances se fixent sur la levure de bière qui prend naissance pendant la fermentation.

L'analyse des vins est venue donner une confirmation pratique aux résultats obtenus par M. Pasteur, en montrant qu'ils contiennent de 6 à 8 gr. de glycérine, et environ 1 gr. d'acide succinique par litre.

1356. Eau-de-vie. — Les vins sont, en général, consommés en nature, surtout depuis qu'on sait leur donner, par le chauffage, la propriété de se conserver. Cependant on soumet avec avantage à la distillation les vins de qualité inférieure, et ceux qui, par suite de vendanges abondantes, n'ont qu'un prix peu élevé. On obtient ainsi un produit qui a une plus grande valeur sous un plus petit volume.

L'habitude de distiller (brûler) le vin était déjà connue au huitième siècle, et le produit s'appelait *eau ardente*, *eau-de-vie*. La distillation à feu nu, dans un alambic, donne une eau-de-vie faible, dont on augmente la force par une nouvelle distillation appelée rectification.

On donne le nom d'*eau-de-vie* au produit de la distillation des liqueurs alcooliques, lorsque ce produit contient moins de 50 pour 100 d'alcool, c'est-à-dire à peu près autant ou plus d'eau que d'alcool; il prend le nom d'*esprit* quand il contient 60 à 70 pour 100 d'alcool. On l'appelle *alcool* quand il renferme 90 pour 100 au moins d'alcool.

Nature du liquide.	Enomètre de Cartier.	Alcoomètre centésimal.
Eau-de-vie faible.	16°	59,7
Eau-de-vie (preuve de Hollande). . .	19°	50,1
Eau-de-vie forte.	22°	59,2
Esprit, trois-six (alcool ordinaire). .	55°	85,9
Alcool à 40°.	40°	95,9
Alcool absolu.	44°,2	100,0

La valeur vénale d'un alcool ou d'un esprit dépend surtout de la quantité relative d'alcool qu'il contient. Cette richesse en alcool se détermine à l'aide de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac. Le prix d'une eau-de-vie dépend moins de sa teneur en alcool que de son ancienneté, et de la nature du liquide qui l'a produite. Les meilleures eaux-de-vie sont extraites des vins blancs, fermentés sans la pellicule du raisin et sans la rafle, qui communiquent aux produits le goût d'une huile âcre contenue dans leurs cellules.

Telles sont les eaux-de-vie de Cognac qui, provenant de la distillation d'un vin très médiocre, sont cependant d'une qualité qui les fait rechercher dans le monde entier.

Les eaux-de-vie d'Armagnac (départements des Landes, du Gers et du Lot-et-Garonne) sont encore estimées à défaut des premières.

L'Aude, l'Hérault et le Gard fournissent des esprits.

On prépare en Normandie de l'eau-de-vie de cidre, et en Bourgogne de l'eau-

de-vie de marc obtenue en humectant d'eau le marc du raisin pressé, abandonnant ensuite à la fermentation et distillant.

Les divers pays produisent des eaux-de-vie qui portent leur cachet d'origine. L'eau-de-vie, au moment où elle a été obtenue, est incolore et reste incolore si on la met en bouteille, comme le kirsch; elle se colore quand on la conserve, comme l'eau-de-vie de Cognac, dans des tonneaux en bois de chêne dont elle dissout, grâce à son alcool, une petite quantité de tannin et de matières colorantes. On donne souvent aux eaux-de-vie nouvelles, à l'aide du caramel, la couleur jaune doré des eaux-de-vie vieilles.

1357. Alcools d'industrie. — Les applications croissantes de l'alcool ne permettent plus de se contenter de distiller les boissons fermentées telles que le vin, la bière ou le cidre: il a fallu prendre des jus sucrés naturels, tels que le jus de betterave et le faire fermenter, pour le distiller ensuite. Plus tard on a employé les matières amylacées, céréales, féculs, susceptibles de se transformer d'abord en glucos qui, par la fermentation, donne de l'alcool: de là les alcools de betterave, les alcools de grains et les alcools de pomme de terre, sur lesquels nous reviendrons (1876 à 1880).

1358. Extraction. — On extrayait autrefois l'alcool des liqueurs fermentées en les chauffant dans l'alambic ordinaire (fig. 82) et en soumettant le produit à des rectifications successives. Ce procédé ne serait pas applicable aux liqueurs fermentées obtenues avec la betterave, la fécula et les grains.

Aujourd'hui, on opère avec des appareils continus, qui donnent, par une seule opération, des produits plus purs et de plus haut titre que ceux que l'on obtenait autrefois après plusieurs rectifications.

La première idée en est due à Lavoisier: elle a été reprise par Edouard Adam, de Rouen. Son appareil, qui a révolutionné l'art de la distillation dans le Midi, et qui a tant contribué à la richesse de cette région, a été notablement perfectionné dans ses détails par Dubrunfaut, puis par Savalle.

Ces appareils donnent de l'alcool titrant de 95° à 90°, débarrassé des éthers et des aldéhydes qui existent avec lui dans le liquide fermenté, et lui communiquent une odeur désagréable. On réussit à se débarrasser de la plus grande partie des aldéhydes, avant la rectification, en les hydrogénant par électrolyse au contact de lames, zinc, cuivre (M. Naudin): on obtient ainsi par une première rectification 80 pour 100 d'alcool *bon goût*, au lieu de 50 pour 100 que l'on obtenait avant électrolyse: les alcools qui titrent de 90° à 49° sont des alcools *mauvais goût*, livrés comme tels au commerce; enfin, l'alcool qui vient en dernier, et dont le titre est inférieur à 49°, constitue les petites eaux, qui seront soumises à une nouvelle rectification.

1359. Usages de l'alcool. — L'alcool pur (alcool bon goût) est employé pour le vinage des vins ou pour préparer diverses liqueurs, et pour conserver des fruits. La pharmacie en emploie beaucoup pour ses alcoolats, ses teintures: la parfumerie s'en sert pour faire l'eau de Cologne, l'eau de lavande, etc. Dans les laboratoires, il sert à la préparation des éthers. Il entre dans la préparation du collodion pour les chirurgiens et les photographes.

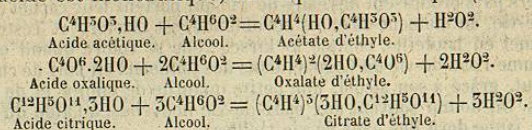
L'alcool mauvais goût est employé pour former des vernis. On l'emploie dans les laboratoires comme dissolvant, ou comme combustible dans les lampes. Il sert à purifier la potasse, et pour conserver les pièces anatomiques. On en emploie de grandes quantités pour la préparation des couleurs artificielles dérivées des carbures du goudron de houille. Un mélange de 4 gr. d'alcool avec 1 gr. d'acide azotique donne à froid des vapeurs qui ont des propriétés antiseptiques remarquables (M. Peyrusson).

ÉTHERS COMPOSÉS.

1360. Propriétés générales. — Les éthers composés résultent de l'action des acides oxygénés sur l'alcool, avec élimination d'eau¹. Un équi-

1. 1361. Analogie des éthers et des sels ammoniacaux. — L'analogie des éthers et des sels ammoniacaux a été signalée dès 1828 par Dumas et Boulay. Ils ont fait remarquer qu'on peut les représenter comme les sels ammoniacaux par deux formules différentes.

valent d'acide peut réagir sur 1, 2 ou 3 équivalents d'alcool, suivant que cet acide est monobasique, bibasique ou tribasique (1348) :



Les acides monobasiques ne forment avec l'alcool qu'un seul éther; les acides polybasiques forment des éthers neutres et des éthers acides. C'est ainsi que l'acide oxalique forme, avec l'alcool, l'oxalate neutre d'éthyle $(\text{C}^4\text{H}^4)^2(\text{H}^2\text{O}^2, \text{C}^4\text{O}^6)$ et l'oxalate acide d'éthyle $\text{C}^4\text{H}^4(\text{H}^2\text{O}^2, \text{C}^4\text{O}^6)$.

1362. Préparation. — On peut former des éthers composés en chauffant directement l'acide avec l'alcool, mais la réaction de l'acide sur l'alcool avec élimination d'eau est rapide avec les acides minéraux qui dé-

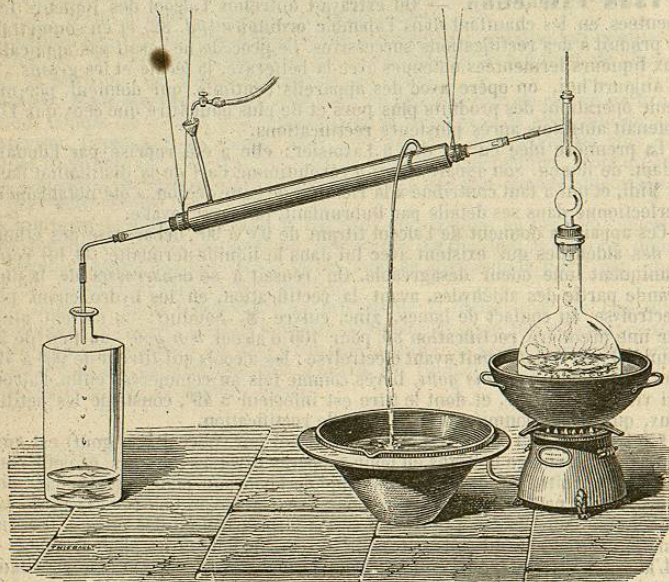


Fig. 431. — Appareil pour la préparation des éthers et pour les distillations fractionnées.

gagent beaucoup de chaleur en se combinant, tandis qu'elle est lente avec les acides organiques qui dégagent peu de chaleur. L'éthérification est limitée par la réaction inverse de l'eau sur l'éther formé, qui régénère

Dans le premier cas, où, laissant les corps générateurs en évidence, on ne suppose aucun arrangement hypothétique :

L'éthylène C^2H^4 correspond à l'ammoniaque AzH^3 ;
L'éther chlorhydrique $\text{C}^2\text{H}^4(\text{HCl})$ correspond au chlorhydrate $\text{AzH}^3(\text{HCl})$;
L'éther acétique $\text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)$ correspond à l'acétate $\text{AzH}^3(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)$.

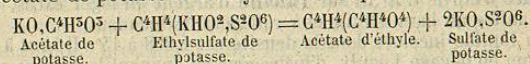
Dans le second cas, où l'on admet l'existence d'un radical hypothétique :

L'éthyle C^2H^5 correspond à l'ammonium AzH^4 ;
Le chlorure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ correspond au chlorure AzH^4Cl ;
L'acétate d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ correspond à l'acétate $\text{AzH}^4\text{O}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$.

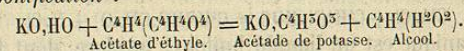
l'alcool et l'acide. La limite est d'environ 66 p. 100 d'éther (M. Berthelot).

On obtient une éthérification très rapide, même avec les acides organiques, si l'on ajoute au mélange d'alcool et d'acide organique à éthérifier, une petite quantité d'un acide minéral, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique (fig. 431). Cette rapide éthérification de l'acide organique, constatée depuis Scheele, est due, comme l'a montré M. Berthelot, à ce que l'acide minéral auxiliaire dégage une grande quantité de chaleur en formant des hydrates définis avec l'eau mise en liberté par l'éthérification.

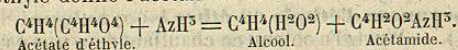
Les éthers composés peuvent s'obtenir par double composition. Ainsi l'éther acétique $\text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)$ s'obtient par une double décomposition entre l'acétate de potasse et l'éthylsulfate de potasse :



1363. Action de l'eau et des alcalis. — Saponification. — Les éthers composés se dédoublent sous l'influence prolongée de l'eau; ils régénèrent l'alcool et l'acide; la présence des alcalis accélère cette réaction; la base se combine avec l'acide, et l'alcool régénéré peut être isolé par distillation. Cette décomposition des éthers composés par l'eau ou la potasse, qui rappelle la décomposition des corps gras neutres, a reçu le nom de saponification :



1364. Action de l'ammoniaque. — Amides. — L'ammoniaque, en agissant sur les éthers composés neutres, fournit un procédé général de préparations des amides (corps que l'on obtient en enlevant de l'eau par la chaleur aux sels ammoniacaux). Ainsi l'ammoniaque agissant sur l'acétate d'éthyle donne l'acétamide et l'alcool :



Comme exemples d'éthers composés, nous allons étudier les éthers qui présentent des réactions intéressantes.

1365. Acétate d'éthyle ou éther acétique $\text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2) \dots \text{C}^2\text{H}^5, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$. — Ce corps, isolé par Lauraguais en 1759, existe dans le vin et le vinaigre de vin. On le prépare en chauffant dans une cornue 600 gr. d'acétate de soude fondu, 560 gr. d'alcool à 90° et 900 gr. d'acide sulfurique concentré. Le produit distillé est mêlé avec un lait de chaux, et rectifié sur du chlorure de calcium.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable. Sa densité à 0° est 0,91; il bout à 74°; l'eau en dissout 1/7 de son volume; il se dissout dans l'alcool; il dissout les résines et le coton-poudre.

Le chlore, en agissant sur cet éther acétique $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$, donne les produits de substitution: $\text{C}^2\text{H}^3\text{ClO}^2$; $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^2$; $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O}^2$ et $\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2$.

La potasse étendue saponifie l'éther acétique, régénère l'alcool $[\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2]$ en donnant de l'acétate de potasse (1363).

Avec l'ammoniaque, il donne de l'alcool et de l'acétamide (1364).

1366. Nitrate d'éthyle ou éther nitrique $\text{C}^2\text{H}^4(\text{HO}, \text{AzO}^3) \dots \text{C}^2\text{H}^5\text{AzO}^3$. — Il s'obtient en chauffant dans une cornue 1 vol. d'acide azotique concentré avec 2 vol. d'alcool anhydre, auquel on ajoute de l'azotate d'urée pour éviter la réduction de l'acide azotique. On lave le produit recueilli, et on le rectifie sur du chlorure de calcium.

C'est un liquide dont la densité à 0° est 1,152. Il bout à 86°. Sa vapeur détone avec une extrême violence quand on la chauffe.