

TRAITÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE

8154. — PARIS, IMPRIMERIE A. LAHURE
9, Rue de Fleurus, 9

TRAITÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES PRINCIPALES APPLICATIONS DE LA CHIMIE
AUX SCIENCES BIOLOGIQUES ET AUX ARTS INDUSTRIELS

PAR

Paul SCHÜTZENBERGER

PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME QUATRIÈME

PARIS
LIBRAIRIE HACHETTE ET C^{IE}
79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79

1885

Droits de propriété et de traduction réservés

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

LIVRE QUATRIÈME

CHIMIE ORGANIQUE — GÉNÉRALITÉS

— SUITE —

CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSÉS DU CARBONE

Dans l'étude générale des fonctions nous avons signalé d'intéressantes relations entre les propriétés physiques et la composition, notamment dans les séries homologues. Le sujet est assez important et mérite d'être développé dans un chapitre spécial.

1° Densités et volumes spécifiques.

H. Kopp a comparé les volumes spécifiques d'une foule de composés organiques liquides.

On donne le nom de *volume spécifique moléculaire* au volume occupé par une molécule du corps; il s'obtient en divisant le poids moléculaire par la densité. On ne saisit de relations tant soit peu générales que si l'on s'adresse aux composés liquides, en déterminant la densité de chaque corps à une température telle, que pour toutes les substances examinées la force élastique correspondante soit la même; on prend,

par exemple, la densité à la température d'ébullition, ou, pour tous les corps, à des températures également éloignées de leur point d'ébullition. Généralement on calcule la densité d'un liquide à la température de son ébullition au moyen de sa densité à la température ordinaire et de la loi de dilatation du corps.

M. H. Kopp tire les conclusions suivantes de ses recherches :

1° Les variations du volume spécifique moléculaire sont à peu près constantes pour une même variation de composition. Une différence de n fois CH^2 entre deux substances correspond à une différence de n fois 22 entre les volumes spécifiques.

2° Aux températures d'ébullition ou à des températures également éloignées des points d'ébullition, les volumes spécifiques de liquides de même formule empirique sont identiques, bien que les structures des corps soient distinctes.

3° En substituant Θ à H^2 dans un composé organique, on ne change pas sensiblement le volume spécifique.

4° La comparaison des volumes moléculaires d'un grand nombre de composés conduit à attribuer à chaque élément un volume atomique spécial, le volume spécifique moléculaire étant la somme des volumes spécifiques des éléments. Pour un composé tel que $\text{C}^m\text{H}^n\Theta^p$, on a

$$V = m \cdot c + n \cdot h + p \cdot o,$$

V étant le volume spécifique moléculaire du composé, c , h , o les volumes spécifiques atomiques du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Pour certains éléments tels que l'oxygène et l'azote, le volume spécifique atomique varie de grandeur suivant la manière dont cet élément est lié au carbone. On a :

$$\begin{array}{rcl} \text{Volume spécifique atomique du carbone} & = & 11 \\ \text{— — — — —} & & \text{de l'hydrogène} = 5,5 \end{array}$$

Pour l'oxygène, le volume atomique est 7,8 ou 12,2, suivant que Θ est lié à C par 1 ou par 2 affinités.

$$\begin{array}{rcl} \text{Le volume spécifique atomique de l'azote est} & 2,3 & \text{dans les amines.} \\ \text{— — — — —} & & 8,6 \text{ dans les dérivés} \\ & & \text{nitrés.} \\ \text{— — — — —} & & 17,0 \text{ dans les dérivés} \\ & & \text{cyanés.} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Volume spécifique atomique du chlore} & = & 22,8 \\ \text{— — — — —} & & \text{du brome} = 27,8 \\ \text{— — — — —} & & \text{de l'iode} = 37,5 \end{array}$$

Soit à calculer le volume spécifique moléculaire de l'acide acétique, $C^2H^2O^2 = C H^2 . C O . O H$; on pose

	Calcul.	Expérience.
C^2	$= 2 \times 11 = 22$	»
H^2	$= 4 \times 5,5 = 22$	»
O_1	$= 7,8 = 7,8$	»
O_2	$= 12,2 = 12,2$	»
Somme	<u>64,6</u>	<u>63,7</u>

L'aldéhyde étant $C H^2 . C O . H$, son volume spécifique se calcule ainsi :

	Calcul.	Expérience.
C^2	$= 22$	»
H^2	$= 22$	»
O_1	$= 12,2$	»
	<u>56,2</u>	<u>56,4</u>

tandis qu'avec son isomère, l'oxyde d'éthylène, on a

	Calcul.	Expérience.
C^2	$= 22$	»
H^2	$= 22$	»
O_1	$= 7,8$	»
	<u>51,8</u>	<u>50,6</u>

On peut aussi calculer le volume spécifique d'un composé tel qu'un éther d'après les volumes spécifiques de ses constituants :

Acide + alcool — eau = éther.

	Volume spécifique calculé.	Volume spécifique expérimental
Acide acétique	63,7	} 125,7
Alcool éthylique	62,0	
Eau	<u>— 18,8</u>	»
Éther acétique	106,9	<u>107,6</u> (Berthelot).

On est allé plus loin : on a cru trouver des différences dans le volume atomique du carbone, suivant qu'il est uni à lui-même par 1 ou par 2 affinités.

Toutes ces questions ne sont pas encore assez solidement résolues pour qu'il soit utile d'entrer dans plus de développements ¹.

1. H. Kopp, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 1; t. XCIV, p. 267; t. XCV, p. 307; t. XCVI, p. 153 et 303; t. C, p. 19. — Buff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome supplémentaire IV, p. 155. — Ramsay, *Berichte der deutschen chemischen Gesellsch.*, t. XII, p. 1024.

2° Indices de réfraction; pouvoir réfringent moléculaire.

La comparaison des pouvoirs réfringents moléculaires conduit à des conséquences analogues à celle des volumes spécifiques moléculaires. Les principaux travaux sur cette question sont dus MM. Landolt, Gladstone, Dale, Haagen, Is. Pierre et Puchot.

On a donné le nom de pouvoir réfringent spécifique à l'expression $\frac{n-1}{d}$:

n = indice de réfraction } tous deux pris à la même température,
 d = densité } 20° par exemple.

Cette expression est, entre certaines limites, indépendante de la température, les variations de $n - 1$ et de d avec la température étant proportionnelles.

Le produit du pouvoir réfringent spécifique, $\frac{n-1}{d}$, par le poids moléculaire P constitue le pouvoir réfringent moléculaire ou l'équivalent de réfraction :

$$P \times \frac{n-1}{d} = \text{équivalent de réfraction.}$$

n a été déterminé au moyen de la raie brillante α que donne avec un prisme l'hydrogène éclairé dans un tube de Geissler. Cette raie correspond à C de Fraunhofer, sa longueur d'onde est $\lambda_\alpha = \frac{6,564}{100\,000}$ de millimètre.

De la comparaison des équivalents de réfraction, Landolt déduit les lois suivantes :

1° Les substances métamères (isomères par compensation) ont des équivalents de réfraction très voisins ou identiques. La structure de la molécule n'influe pas sensiblement sur la réfraction.

EXEMPLES :

	Formule	$P \times \frac{n-1}{d}$.
Acétate de méthyle.	$C^5H^5O^2$	29,36
Formiate d'éthyle	»	29,18
Acide propionique.	»	28,57
Acétate d'éthyle	$C^5H^8O^2$	36,22
Acide butyrique	»	36,16

Butyrate de méthyle	$C^4H^{10}O^2$	43,97
Acide valérique	»	44,05
Valérianate de méthyle.	$C^6H^{12}O^2$	51,71
Butyrate d'éthyle.	»	51,32
Formiate d'amyle.	»	52,09
Acide caproïque	»	51,61
Valérianate d'éthyle.	$C^7H^{14}O^2$	59,50
Acétate d'amyle	»	60,90
Acide œnanthylque.	»	59,40

La loi s'applique non seulement à des composés isomères et métagènes, mais encore à des mélanges ayant des compositions élémentaires égales.

EXEMPLES :

		$P \times \frac{n}{d}^4$
1°	1 molécule d'acide acétique + 1 molécule d'acide butyrique = $C^6H^{12}O^4$ = 2 molécules d'acide propionique.	
	Le mélange donne.	28,69
	L'acide propionique donne	28,57

2°	$3 \times C^2H^4O$ + $C^5H^{12}O$ = $4 \times C^2H^6O$.	
	Alcool méthylique. Alcool amylique. Alcool éthylique	
	Le mélange dans les proportions de l'équation donne.	20,83
	L'alcool éthylique donne	20,70

3°	C^2H^4O + $C^2H^4O^2$ = $C^5H^8O^5$.	
	Alcool méthylique. Acide acétique. Glycérine.	
	Le mélange donne.	34,42
	La glycérine donne.	34,32

2° Pour des composés polymères, les équivalents de réfraction ne sont pas rigoureusement des multiples simples de l'un d'eux.

3° Dans une série homologue, l'indice de réfraction augmente à mesure qu'on s'élève dans la série; il en est de même du pouvoir réfringent spécifique. Pour une différence de n fois C^2H^2 , la différence moyenne des équivalents de réfraction est égale à n fois 7,6.

EXEMPLES :

	$P \times \frac{n-1}{d}$	Différences
Acide formique.	13,91	
Acide acétique.	21,41	7,20
Acide propionique.	28,57	7,46
Acide butyrique.	36,22	7,65
Acide valérique.	44,05	7,83
Acide caproïque.	51,61	7,56
Acide œnanthylique.	59,40	7,79
Alcool méthylique.	13,17	
Alcool éthylique.	20,70	7,53
Alcool propylique.	28,80	8,10
Alcool butylique.	36,41	7,51
Alcool amylique.	43,80	7,78
Aldéhyde (C ² H ⁴ O).	18,58	
Acétone (C ³ H ⁶ O).	26,12	7,54
Valéral C ⁵ H ¹⁰ O).	41,54	2 × 7,74

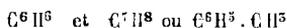
Dans la série grasse qui a fourni les exemples sur lesquels s'appuient les lois précédentes, la structure n'ayant aucune influence sur la réfraction, on peut admettre que l'équivalent de réfraction (R) d'un composé est égal à la somme des équivalents de réfraction des éléments.

Soient c , h , o les équivalents de réfraction du carbone, de l'hydrogène

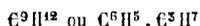
1. D'après les recherches de Janovsky (*Monatshefte für Chemie*, t. I^{er}, p. 308), 1^o la formule

$$M \frac{n-1}{D} = x A_1 \frac{n_1-1}{d_1} + y A_2 \frac{n_2-1}{d_2} + \dots$$

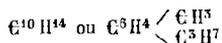
n'est pas d'une exactitude générale; 2^o les composés isomères, notamment les carbures aromatiques CⁿH²ⁿ⁻⁶, n'ont pas toujours le même équivalent de réfraction. La valeur de celui-ci dépend non seulement de la composition élémentaire, mais encore du groupement des atomes; 3^o les corps homologues peuvent offrir des différences inégales de leurs indices de réfraction, pour une même différence du nombre des groupes C H², suivant la nature de l'isomère. Ainsi entre



la différence des indices est de 0,0065; entre le cumène



et le cymène



la différence est de 0,019, c'est-à-dire trois fois plus grande; entre le cumène et le mésitylène isomère C⁶H⁵(C H³)⁵ on constate une différence de 0,0061, presque égale à celle de deux termes homologues.

et de l'oxygène, pour un composé $C^m H^n O^p$ on aura

$$R = m \times c + n \times h + p \times o.$$

Avec trois équations de cette forme dans lesquelles on connaît R et les coefficients m, n, p , on peut calculer les équivalents de réfraction des éléments c, h, o . On a trouvé

c	$= 5,00$	
h	$= 1,50$	
o	$= 3,00$	ou 2,9 (Gladstone).
Az	$= 4,10$	
Cl	$= 9,9$	

Avec ces données, et connaissant la formule d'un corps, on peut déterminer R, et vérifier par un grand nombre d'exemples l'exactitude des valeurs de c, h, o , en comparant les valeurs de R calculées et celles données par l'expérience.

L'indice de réfraction d'un corps se calcule d'après la formule

$$n = 1 + \frac{R \times d}{P}.$$

Pour un mélange dont l'indice est N, la densité D et le poids P, $n, n' \dots$ étant les indices des produits mélangés, $d, d' \dots$ les densités de ces produits, enfin $p, p' \dots$ leurs poids respectifs, on a

$$\frac{N-1}{R} \times P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n'-1}{d'} p' + \dots$$

Les relations simples déduites de l'étude de la série grasse ne se vérifient plus dans les autres séries, telles que la série aromatique, les groupes de l'anthracène, de la naphthaline, du térébenthène. Généralement, pour les composés de cette nature, l'équivalent de réfraction est supérieur à celui que l'on déduit du calcul en s'appuyant sur les équivalents de réfraction des éléments.

D'après Gladstone¹, les différences entre le calcul et l'expérience sont les suivantes dans les divers groupes de carbures :

Carbures et dérivés de substitution chlorés, nitrés, etc.	Formule générale.	Équivalent de réfraction.
Carbures saturés.	$C^n H^{2n+2}$	normal + 0
Carbures éthyléniques.	$C^n H^{2n}$	» + 0
Carbures térébéniques.	$C^n H^{2n-4}$	» + 3
Carbures aromatiques.	$C^n H^{2n-6}$	» + 6
Carbures naphthaliques.	$C^n H^{2n-12}$	» + 14
Carbures anthracéniques.	$C^n H^{2n-18}$	» + 17

1. *Chem. Soc.* (2), t. VIII, p. 401.

Brühl fait observer que la différence entre l'expérience et le calcul, d'après la formule

$$M \frac{n-1}{D} = xA_1 \frac{n_1-1}{d_1} + yA_2 \frac{n_2-1}{d_2} + \dots,$$

dépend de la manière dont les atomes de carbone sont liés entre eux. Pour chaque double lien la différence en plus serait égale à 2. Ainsi pour les composés C^2Cl^4 , $C^2H^2(OH)$, C^2H^4O , C^2H^2Cl , $C^2H^2O^2$, C^2H^{10} , la différence moyenne est 4; pour les carbures aromatiques à un noyau benzinique, elle est 6.

3° Pouvoir rotatoire moléculaire.

Les cristaux naturels de quartz, taillés perpendiculairement à l'axe, dévient le plan de la lumière polarisée. Certains échantillons exercent une déviation vers la gauche, d'autres vers la droite. Cette propriété curieuse disparaît en entier lorsqu'on dissout l'acide silicique dans un réactif approprié; elle dépend uniquement d'une constitution spéciale, asymétrique du cristal de roche, asymétrie qui est tantôt orientée dans un sens, tantôt dans un autre.

Un assez grand nombre de substances organiques sont optiquement actives et dévient comme le quartz le plan de polarisation; le fait se constate, alors non avec des cristaux taillés dans un sens déterminé, mais avec le corps liquide (essence de térébenthine, etc.) ou dissous dans un liquide inactif tel que l'eau ou l'alcool, ou encore avec la substance en vapeur. Dans ces cas, l'influence exercée sur la lumière ne peut dériver que des molécules du corps actif; de là le nom de *polarisation rotatoire moléculaire* donné au phénomène.

L'influence est évidemment proportionnelle au nombre des molécules actives que le rayon polarisé rencontre sur son chemin.

De ce principe découlent les conséquences suivantes :

PREMIER CAS. — *Le corps est liquide et homogène.* — Soient δ la densité et l la longueur en millimètres sous lesquelles on a constaté une rotation angulaire α . Si la densité devient 1 et la longueur 100, les molécules actives diminuent dans le rapport de 1 à δ et de 100 à l ; la rotation se modifiant dans les mêmes rapports devient

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{l\delta};$$

$[\alpha]$ mesuré pour une lumière homogène connue, telle que la lumière jaune de l'alcool salé, représente la rotation provoquée par une colonne

de longueur constante, 100 millimètres du corps actif, celui-ci ayant une densité idéale égale à l'unité. Ce nombre constitue ce que l'on appelle le pouvoir rotatoire moléculaire ou spécifique.

EXEMPLE : L'essence de térébenthine obtenue par la distillation de la térébenthine du pin maritime dans le vide, après saturation des acides libres, dévie le rayon rouge d'un angle de $56^{\circ},1$, à la température de 15° et sur une longueur de 200 millimètres : la déviation est à gauche ; à 15° la densité de cette essence étant égale à 0,864, on a

$$[\alpha]_r = \frac{100 \times 56,1}{200 \times 0,864} = -52^{\circ},4.$$

DEUXIÈME CAS. — *La substance active est dissoute dans un liquide inactif.* — Soient P le poids du corps actif, E celui du liquide, δ la densité de la dissolution. Le volume total sera $\frac{P+E}{\delta}$. En divisant le poids P du corps actif par ce volume total, on a la densité Δ du corps actif :

$$\Delta = \frac{P \cdot \delta}{P + E}.$$

Par conséquent,

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot \Delta} = \frac{100 \alpha (P + E)}{l P \delta}. \quad [1]$$

On peut aussi mesurer directement le volume total $V = \frac{P+E}{\delta}$ de la solution, ce qui donne

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha \cdot V}{l P}; \quad [2]$$

ou bien, en appelant ϵ la proportion pondérable du corps actif contenue dans l'unité de poids du mélange, on a

$$P + E : P :: 1 : \epsilon; \quad \epsilon = \frac{P}{P + E};$$

d'où

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot \epsilon \cdot \delta}. \quad [3]$$

En posant dans ces formules $E = 0$ ou $\epsilon = 1$, on retombe sur la formule

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot \delta} \text{ du premier cas.}$$

EXEMPLE : 16^{gr},471 de sucre de canne, dissous de manière à occuper un volume de 100 centimètres cubes, donnent une liqueur qui, examinée avec un tube de 200 millimètres, dévie le rayon rouge de 18°,4 vers la droite. En appliquant la formule [2], où $V=100$, $\alpha = 18^\circ,4$, $l=200$, $P=16,471$, on a

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot 18,4 \cdot 100}{200 \cdot 16,471} = +55^\circ,9.$$

La valeur $[\alpha]$ du pouvoir rotatoire spécifique d'un corps établie d'après ces principes n'est une constante caractéristique pour la substance que dans les conditions très limitées dans lesquelles l'expérience a été faite. Elle dépend :

- 1° De l'espèce de lumière employée ;
- 2° De la température, dont l'augmentation tend à abaisser le pouvoir rotatoire ;
- 3° De la nature du dissolvant inactif ;
- 4° Pour un même dissolvant, elle varie avec la concentration, augmentant généralement avec la dose du dissolvant.

On doit donc spécifier à chaque fois : l'espèce de lumière à laquelle se rapporte $[\alpha]$, au moyen d'un indice ($[\alpha]_D$, $[\alpha]_J$, $[\alpha]_B$) ; la température à laquelle on a mesuré la rotation et la densité de la solution ; le sens de la déviation, en employant le signe + pour la déviation à droite, le signe — pour la déviation à gauche, ou encore des flèches \rightarrow , \leftarrow ; la nature du dissolvant s'il est homogène, et sa composition s'il est complexe. Pour un même corps, la rotation varie notablement suivant que le milieu dissolvant est neutre, acide ou alcalin ; le sens même de la rotation peut être interverti par ces conditions¹.

Toutes les autres conditions étant maintenues constantes, on peut chercher une valeur de $[\alpha]$ indépendante de la dilution et de la nature du dissolvant, valeur à laquelle on donne le nom de *pouvoir rotatoire absolu*. Il se détermine au moyen d'une équation de la forme

$$[\alpha] = A + B \cdot q + C \cdot q^2,$$

dans laquelle q est la quantité pour 100 de matière inactive.

Pour un dissolvant donné on détermine la valeur de $[\alpha]_D$ avec trois dissolutions de concentrations distinctes et pas trop étendues. On porte les valeurs de q sur l'axe des abscisses en prenant des ordonnées correspondantes proportionnelles à $[\alpha]$. Si les trois points ainsi établis se trou-

1. L'asparagine et l'acide aspartique dévient à gauche en solutions aqueuses alcalines et à droite en solutions acides. La mannite a un pouvoir rotatoire presque nul dans l'eau pure ; elle dévie sensiblement à gauche en présence des alcalis caustiques et à droite sous l'influence du borax, de certains sels neutres et de l'ammoniaque.

vent sur une droite, on peut se contenter de l'équation simplifiée $[\alpha] = A + Bq$; sinon on augmente le nombre des déterminations, afin de fixer avec certitude les coefficients constants A, B et C dans l'équation générale $[\alpha]_D = A + Bq + Cq^2$. En posant $q = 0$, on a $[\alpha]_D = A$ pour le pouvoir rotatoire spécifique absolu. En variant les dissolvants, on obtient diverses valeurs de A dont on peut prendre la moyenne.

Si M représente le poids moléculaire d'un corps,

$$\frac{M \times [\alpha]}{100} = [M]$$

sera la déviation qu'éprouve le rayon polarisé sur une épaisseur de 1 millimètre, l'unité de volume renfermant dans chaque cas le même nombre de molécules.

Relations entre le pouvoir rotatoire et la structure des corps. — L'activité rotatoire ne peut dériver que d'une structure dissymétrique des corps. S'agit-il du quartz ou du chlorate de soude qui ne sont actifs qu'à l'état de cristaux, la dissymétrie est due aux particules intégrantes du cristal lui-même et se révèle dans les quartz actifs par l'apparition de facettes hémihédriques disposées tantôt à gauche, tantôt à droite, suivant le sens de la rotation, de telle sorte qu'un cristal gauche est l'image non superposable, vue dans une glace, d'un cristal droit (J. Herschel). Par ses travaux classiques sur l'acide tartrique, M. Pasteur a établi une relation analogue entre les substances moléculairement actives, relation que l'on peut formuler ainsi : Toute substance moléculairement active, cristallisable, peut être amenée à fournir des cristaux doués d'une hémihédrie non superposable, dont le sens a avec celui de sa rotation une correspondance invariable.

On peut comparer grossièrement les éléments actifs des corps doués de la polarisation rotatoire moléculaire, c'est-à-dire les molécules elles-mêmes, à des vis *dextrorsum*, ou *sinistrorsum* qui gardent leur caractère quel que soit le sens suivant lequel on les envisage; et l'on conçoit alors que deux organisations inverses puissent se refléter dans les cristaux par des hémihédries latérales et indépendantes du retournement¹.

1. Lorsque dans une forme simple de l'un des systèmes cristallins on suppose que la moitié des faces alternantes disparaît, tandis que l'autre moitié se développe, on obtient une forme hémihédrique fermée ou non, suivant le système.

Prenons comme exemple l'octaèdre fondamental des systèmes 1, 2, 4, 6 : en faisant disparaître successivement, dans les systèmes 1 et 2, les deux groupes de quatre faces alternes, non adjacentes, en lesquels les faces de l'octaèdre se décomposent, on engendre dans chaque système deux tétraèdres hémihédriques, mais superposables. Avec l'octaèdre du quatrième système, on obtient par la même méthode deux tétraèdres symétriques non superposables.

On voit facilement que les sommets p et M (fig. 1 et 2) sont symétriques, parce qu'ils met-

Rappelons sommairement les principaux faits sur lesquels s'appuie ce principe.

L'acide tartrique ordinaire et ses dérivés, sels, sels doubles, tartrant tous deux les faces correspondant aux angles égaux mpr et PMO à droite de l'observateur alors que leurs arêtes homologues mp et MP sont l'une supérieure et l'autre inférieure aux faces correspondant aux angles égaux opr et RMO . On peut aussi diriger vers l'observateur

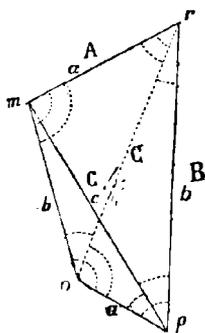


Fig. 1.

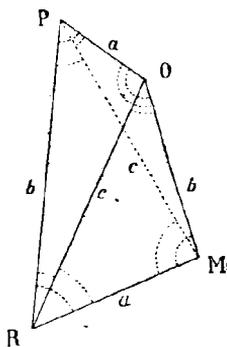


Fig. 2.

les sommets à comparer p et M , en les faisant regarder du côté des arêtes mp et MP opposées aux faces opr , RMO , en s'assurant si l'une des deux autres faces, telle que mpr , MPO , tombe ou non du même côté; dans le dernier cas il y a symétrie. La comparaison des autres angles trièdres conduisant au même résultat, on en conclut que les deux tétraèdres sont symétriques. Il en est de même de toute forme composée dont ces tétraèdres font partie à titre de modifications hémiédriques.

Dans le quatrième système, les faces hémiédriques révélatrices du pouvoir rotatoire moléculaire appartiennent généralement à l'un ou à l'autre des deux tétraèdres inverses des figures 1 et 2. Elles sont généralement associées à diverses faces de formes homodriques.

Ainsi dans l'asparagine active on trouve les faces de deux prismes rhomboïdaux, N et P , les faces terminales S et quatre facettes e hémiédriques d'un tétraèdre ou demi-octaèdre (fig. 5).

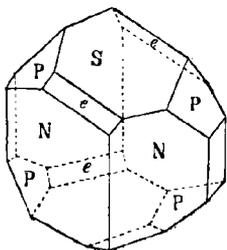


Fig. 3.

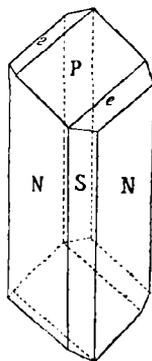


Fig. 4.

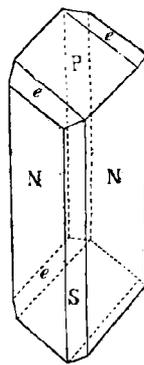


Fig. 5.

Dans l'émétique ammoniacal, on trouve les deux prismes rhomboïdaux N et P , les facettes e de l'hémiocétaèdre et les faces terminales S (fig. 4 et 5).

Les faces hémiédriques sont toujours associées au moins à un prisme rhomboïdal avec lequel

tramide, acide tartramique, dévient à droite le plan de la lumière polarisée; leurs cristaux offrent des facettes hémiedriques orientées dans le même sens.

L'acide racémique obtenu accessoirement dans la préparation de l'acide tartrique est inactif, ainsi que la plupart de ses dérivés, qui cristallisent comme lui en formes homoèdres distinctes des dérivés correspondants de l'acide tartrique. Deux exceptions heureuses ont permis à M. Pasteur d'établir la cause de l'inactivité et de l'homoédrie racémiques. Cet acide est le résultat de la combinaison de deux acides tartriques inverses, dont l'un, droit, est l'acide ordinaire, tandis que l'autre, gauche, est un acide nouveau parfaitement identique avec le premier, tant au point de vue chimique que sous le rapport des propriétés physiques, à l'exception seulement de la rotation et de l'hémiedrie. On retrouve dans l'acide gauche libre, au même degré, mais en sens inverse, toutes les particularités de pouvoir rotatoire qu'amènent dans l'acide droit les variations de température, l'addition d'acide borique, la dilution. Chaque sel gauche, chaque dérivé gauche offre la

elles ont deux paramètres communs, de manière à apparaître, quand ce prisme est dominant, comme faces de troncature des arêtes de ses bases. Assez souvent elles sont liées par les mêmes relations avec un second prisme rhomboïdal parallèle à l'un des paramètres communs précédents, de manière à former troncature sur quatre des huit angles solides, les aigus ou les obtus du premier prisme.

Dans le cinquième système, il n'y a plus de formes simples fermées; l'octaèdre type se partage en deux prismes rhomboïdaux distincts, de même que les prismes parallèles à l'axe principal se résolvent en deux systèmes distincts de faces parallèles. Les formes hémiedriques n'ont donc plus droit qu'à deux faces au plus et sont ouvertes. Si l'on prend pour les deux faces conservées de l'un des prismes rhomboïdaux deux faces parallèles, les formes composées auxquelles elles s'associeraient n'offriraient pas le caractère de dissymétrie latérale indifférente au retournement; en d'autres termes, les deux solides analogues qui, se partageant les quatre faces du prisme, réalisent les deux cas d'hémiedric, seraient superposables. Les hémiedres des cristaux de ce système se forment tous par conservation de deux faces situées du même côté, ce qui conduit à la symétrie non superposable.

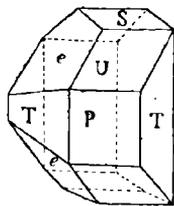


Fig. 6.

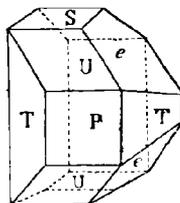


Fig. 7.

Dans l'acide tartrique, les deux faces hémiedriques e forment troncature sur deux des quatre arêtes parallèles au paramètre b . On y trouve les faces P (0 10), les faces U (0 11), les bases S (0 01), le prisme rhomboïdal oblique T (1 10) (fig. 6).

Dans la figure 7 les faces e sont encore du même côté, mais à gauche; elles forment la seconde moitié du prisme rhomboïdal (1 01). Ces deux solides ont visiblement la relation d'un objet avec son image.

même densité, la même solubilité que le composé droit correspondant, reproduit dans la cristallisation tous les détails de stries et de groupements de cristaux que le composé droit avait pu présenter ; la rotation et l'orientation des facettes hémédriques constituent seules une opposition entre les deux groupes de corps.

Lorsqu'on cherche à faire cristalliser le racémate double de soude et d'ammoniaque ou le racémate double de soude et de potasse, au lieu d'obtenir comme pour les autres racémates une seule et même espèce de cristaux, homœdres et inactifs, on voit se former en proportions pondérables égales deux variétés de cristaux, ne différant que par l'orientation de leurs facettes hémédriques, inclinées à droite pour l'une et à gauche pour l'autre, facettes qui donnent aux cristaux des deux séries le caractère de non-superposabilité.

La séparation est effectuée par triage. Avec le racémate de soude et d'ammoniaque la recristallisation des prismes inversement hémédres issus du dédoublement ne fait pas disparaître la spécialité hémédrique, comme cela arrive dans le cas du racémate de soude et de potasse¹.

Les cristaux fournis par le sel double sodico-ammonique sont du quatrième système ; ils offrent douze faces additionnelles latérales et dix faces additionnelles au sommet ; parmi celles-ci se trouvent deux systèmes de quatre faces hémédriques, constituant deux tétraèdres. C'est à l'orientation de ces facettes par rapport aux autres facettes que l'on distingue les deux formes symétriques.

La séparation par triage étant effectuée et complétée par recristallisation, il ne reste plus qu'à isoler les acides correspondants. L'acide droit et l'acide gauche mélangés, en solution, en proportions équivalentes se combinent avec élévation de température, en reproduisant l'acide racémique.

Si à une solution sursaturée de racémate double de soude et d'ammoniaque on ajoute un cristal de tartrate droit sodico-ammonique, on provoque exclusivement la précipitation du sel droit qui existe dans la liqueur ; cette intéressante observation de M. Gernez permet d'éviter les longueurs du triage mécanique.

Quoi qu'il en soit, la méthode précédente ne s'applique qu'au cas particulier de l'acide racémique et ne réussit que parce que, pour une cause inconnue, le racémate sodico-ammonique n'existe pas. Elle ne constitue pas un procédé général pour partager un inactif en deux actifs inverses et égaux.

M. Pasteur a constaté que la similitude parfaite des propriétés de

1. L'hémédricité n'est pas un reflet obligé de la propriété optique, elle est seulement possible, et l'on a toujours pu la faire apparaître en variant les conditions de cristallisation.

deux actifs inverses (l'orientation hémédrique et le sens rotatoire exceptés) cesse de subsister dans les combinaisons de chacun d'eux avec des substances qui sont elles-mêmes actives, comme s'il y avait addition des pouvoirs dans l'une des deux combinaisons et soustraction dans l'autre. Il en résulte des différences marquées dans la constitution des deux molécules chimiques composées et dans l'ensemble des propriétés : forme, solubilité, résistance à l'action de la chaleur. Le racémate de cinchonine étant dissous dans l'eau et la solution étant amenée à un degré convenable de concentration, les premiers cristaux qui se déposent sont presque entièrement constitués par le tartrate gauche, l'eau-mère retenant le tartrate droit. Avec le racémate de quinine on effectue une scission analogue, mais dans ce cas le sel droit cristallise le premier.

M. Pasteur a encore utilisé l'inégale facilité avec laquelle les deux acides tartriques actifs sont attaqués par les ferments figurés. En plaçant le racémate d'ammoniaque dans les conditions qui provoquent la destruction du tartrate droit d'ammoniaque, on voit disparaître exclusivement le groupement constitutif droit, tandis que le sel gauche reste inaltéré.

En chauffant à 170° pendant quelques heures du tartrate de cinchonine, les deux constituants du sel se modifient au point de vue de leur activité : l'acide tartrique est partiellement transformé en acide racémique (T droit + T gauche) et en un nouvel acide tartrique, inactif et différant du racémique par ce fait qu'on ne peut le dédoubler en deux actifs inverses, doués de même activité. M. Jungfleisch a montré depuis qu'il suffit de chauffer l'acide tartrique droit avec un peu d'eau, vers 160°, pour le convertir partiellement en racémique et en acide inactif non dédoublable. Il s'établit dans chaque condition un équilibre entre les acides droit et gauche et l'acide inactif.

En résumé, l'acide tartrique offre les modifications suivantes : 1° deux acides doués de pouvoirs rotatoires exactement égaux, mais inverses, ayant identiquement les mêmes caractères physiques et chimiques et ne se distinguant que par l'hémédrie et le sens de la rotation qu'ils impriment ; 2° un inactif par compensation, résultant de la combinaison moléculaire des deux actifs ; 3° un inactif non dédoublable.

Des faits analogues ont été constatés pour d'autres combinaisons actives.

Le camphre des Laurinées donne par oxydation, au moyen de l'acide azotique, un acide bibasique, acide camphorique, doué du pouvoir dextrorsum. Dans les mêmes conditions, on obtient avec le camphre de matricaire un acide camphorique déviant à gauche et offrant à peu près la même énergie que le premier. Ces deux acides se combinent molécu-

lairement pour former un acide racémocamphorique ou actif dédoublable.

L'asparagine se transforme sous l'influence des acides ou des bases en acide aspartique. Tous deux sont actifs et offrent une extrême mobilité de la partie dissymétrique de leur groupement moléculaire ; en solutions aqueuses ou alcalines ils sont dextrogyres et deviennent lévogyres en solutions acides.

L'acide aspartique dérivé du bimalate ou du fumarate acide d'ammoniaque est inactif et n'a pu être jusqu'à présent dédoublé en deux actifs inverses ; les solubilités et les formes cristallines de ces deux acides aspartiques et des deux séries de sels qu'ils fournissent sont légèrement différentes. L'acide aspartique actif fournit par l'action de l'acide azoteux un acide malique actif, identique avec celui du sorbier. L'acide aspartique inactif donne, dans les mêmes conditions, un acide malique inactif qui ne s'éloigne de l'autre que par quelques légères différences. Leurs sels sont très voisins et ne se distinguent guère que par la rotation et l'hémiédrie. L'acide malique inactif, non dédoublable, se forme encore pendant la surchauffe du bimalate d'ammoniaque.

M. Le Bel¹ et plus tard Van 't Hoff² et Landolt³ ont cherché à pénétrer plus avant dans la solution du problème relatif à l'activité optique moléculaire et à relier la dissymétrie moléculaire à la structure intime des composés. En s'appuyant sur des considérations d'un ordre purement géométrique, Le Bel est arrivé à formuler une règle générale permettant de prévoir si la dissolution d'une substance exerce ou non la rotation du plan de polarisation ; jusqu'alors on savait seulement que les dérivés d'une substance active sont en général actifs : encore avait-on constaté de fréquentes exceptions.

Premier principe. — Soit une molécule complexe répondant à la formule MR^4 , M étant un radical simple ou complexe combiné à 4 atomes monovalents, susceptibles d'être remplacés par substitution. Mettons à la place de trois de ces atomes R trois radicaux monovalents, simples ou composés, différents entre eux et non identiques à R. Le corps ainsi obtenu $M.R.R'.R''.R'''$ sera dissymétrique et jouira du pouvoir rotatoire.

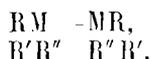
Deux cas d'exception se présentent : 1° si la molécule type offre un plan de symétrie renfermant les 4 atomes R, la symétrie par rapport à ce plan ne sera pas altérée par les trois substitutions, et alors toute la série des corps substitués sera inactive ; 2° si le dernier radical substitué à R est composé des mêmes atomes que tout le reste du

1. *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, t. XXII, p. 337, 1874.

2. *Position des atomes dans l'espace.*

3. *Pouvoir rotatoire*, p. 25.

groupement auquel il s'ajoute; dans ce cas l'effet de ces deux groupes égaux peut se compenser ou s'ajouter :

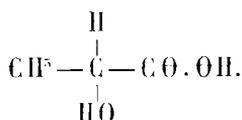


Deuxième principe. — Si dans la molécule MR^4 on ne substitue à R que deux radicaux R' et R'' , il peut y avoir symétrie ou dissymétrie suivant la constitution de la molécule initiale MR^4 . Si cette molécule possédait un plan de symétrie passant par les 2 atomes R que l'on remplace, ce plan restera plan de symétrie après la substitution, le corps sera inactif.

Tous les corps saturés de la série grasse dérivent du formène CH^4 par substitution de radicaux à l'hydrogène. Pourvu que les 4 atomes d'hydrogène ne soient pas dans un même plan, on peut appliquer le premier principe et affirmer que l'introduction de trois radicaux distincts à la place de H^3 fournira des corps actifs. Si donc dans la formule développée on trouve un carbone combiné à trois radicaux monovalents différents entre eux et différents de H, on doit rencontrer un corps actif. L'existence constatée de dérivés trisubstitués actifs conduit à admettre que dans CH^4 les 4 H ne sont pas dans un même plan.

Le formène ne fournissant jamais qu'un seul dérivé par deux ou par trois substitutions, on peut admettre le second principe et affirmer que deux substitutions n'amènent pas l'activité rotatoire.

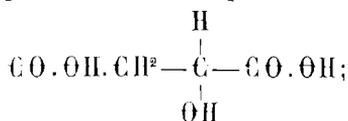
EXEMPLES : L'acide lactique a une constitution représentée par la formule



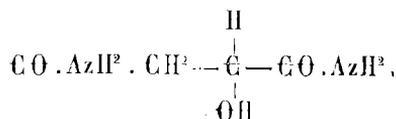
Il est donc asymétrique.

De fait, M. Wislicenus a rencontré dans la viande un acide lactique actif qu'il considère comme un isomère physique de l'acide lactique ordinaire inactif.

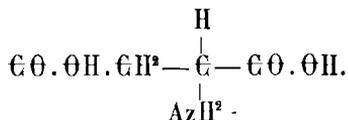
La formule développée de l'acide malique est



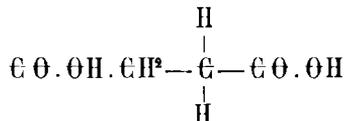
celle de l'asparagine est



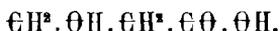
celle de l'acide aspartique est



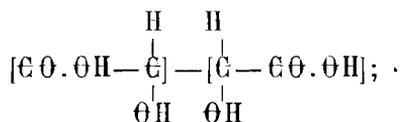
Ces trois corps répondent à la condition du premier principe, tandis que l'acide succinique étant



doit être inactif, de même que l'acide éthylénolactique



L'acide tartrique a pour formule

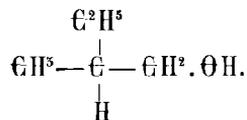


envisagé sous cette forme, il répond au type $\text{MRR}'\text{R}''\text{R}'''$, dans lequel l'activité est possible.

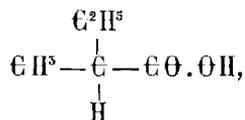
Mais on a de plus $\text{R}''' = \text{MRR}'\text{R}''$.

Deux arrangements d'une symétrie inverse sont effectuables dans le groupement $\text{MRR}'\text{R}''$: s'il se trouve combiné à un groupe identique et superposable, les effets sur la lumière s'ajoutent, ce qui conduit à l'acide actif ; si au contraire il est combiné à un groupe d'une symétrie inverse, les effets se neutralisent et l'on obtient l'acide inactif.

L'alcool amylique actif est

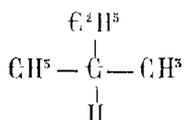


Les éthers de cet alcool, les acides conjugués qu'il fournit, l'acide valérique correspondant



les valérates et les éthers valériques, l'amylamine, l'éthyle-amyle, le

diamyle restent tous dans les conditions de l'activité, tandis que l'hydrure d'amyle



ne les possède plus.

Les exemples cités suffisent pour bien faire comprendre les principes sur lesquels s'appuie M. Le Bel. Toutes les substances actives renferment au moins un carbone asymétrique ; là où manque un atome de carbone asymétrique il n'y a pas de pouvoir rotatoire. Cependant la réciproque n'est pas vraie, et la présence d'un ou de plusieurs atomes de carbone inactifs n'entraîne pas forcément l'activité optique.

4° Points de fusion et d'ébullition.

Point de fusion. — La détermination du point de fusion des composés organiques solides est une opération courante de laboratoire. Nous avons donné, dans le tome I^{er}, p. 85, la manière de l'effectuer. Cette opération, d'une exécution rapide, n'exige que quelques milligrammes de matière et donne d'utiles renseignements sur la pureté des substances que l'on a entre les mains. La présence de très minimes proportions d'un corps étranger suffit, en effet, dans beaucoup de cas, pour modifier de quelques degrés le point de fusion. On a constaté, pour certains mélanges en quantités égales de deux substances, que le point de fusion est inférieur à celui du corps le plus fusible. Les deux acides oxybenzoïques (210° et 200°) donnent un mélange fondant vers 150°; l'acide stéarique et l'acide palmitique, réunis ensemble, fondent à une température moins élevée que l'acide palmitique seul, qui est plus fusible que l'acide stéarique.

Dans les séries homologues de même structure, dont les termes ont des noyaux fondamentaux constitués de la même façon, on observe des oscillations régulières dans le point de fusion, qui s'élève et s'abaisse alternativement, les termes qui contiennent un nombre impair d'atomes de carbone ayant un point de fusion situé plus bas que celui du terme précédent à nombre pair d'atomes de carbone.

Acides CⁿH²ⁿO².

Valours de <i>n</i> .	Point de fusion.
<i>n</i> = 1	2°
<i>n</i> = 2	17°
<i>n</i> = 3	Liquide à - 21°

$n = 4$	0°
$n = 5$	Liquide à -16°
$n = 6$	-2°
$n = 7$	$-10^{\circ},5$
$n = 8$	$+16^{\circ}$
$n = 9$	$+12^{\circ}$
$n = 10$	$+50^{\circ}$
$n = 16$	$+62^{\circ}$
$n = 17$	$+59^{\circ},9$
$n = 18$	$+69^{\circ},2$

Acides $C^n H^{2n-2} O^4$.

Valeurs de n .	Point de fusion
$n = 4$	180°
$n = 5$	97°
$n = 6$	148°
$n = 7$	103°
$n = 8$	140°
$n = 9$	106°
$n = 10$	127°
$n = 11$	108°

Dans un groupe de corps isomères le point de fusion est d'autant plus élevé que le corps contient plus de résidus CH^3 .

Dans la série aromatique, les dérivés *para* fondent à des températures plus élevées que leurs isomères *méta* et *ortho*.

Point d'ébullition. — En comparant les points d'ébullition dans une série homologue dérivée du formène, ne comprenant que des corps de même structure, tels que les carbures normaux ou leurs dérivés de divers ordres, on constate, comme nous l'avons déjà montré au tome III par plusieurs exemples (p. 151), que d'un terme au suivant le point d'ébullition s'élève assez régulièrement, soit d'environ 19° à 20° pour chaque addition de CH^2 dans la molécule.

Cette loi de croissance n'est cependant pas absolument rigoureuse ; dans certains groupes la différence d'un terme à l'autre tend à diminuer à mesure que la molécule devient plus lourde ; dans d'autres, au contraire, elle augmente.

Goldstein donne la formule suivante pour calculer les points d'ébullition des carbures normaux $C^n H^{2n+2}$:

$$T = \frac{n-1}{n} \cdot 380^{\circ} + (n-1) 19 - 340^{\circ},9.$$

Dans la série aromatique la loi de croissance subsiste tant que les substitutions de CH^3 à H portent sur une chaîne latérale; si elles se font dans le noyau benzinique, la différence d'un terme au suivant est de 30° .

		Point d'ébullition.	Différence.
Toluène	$\text{C}^6\text{H}^5 . \text{CH}^3$	$110^\circ,3$	} 24°
Éthylbenzine	$\text{C}^6\text{H}^5 . \text{CH}^2 . \text{CH}^3$	134°	
Propylbenzine. . . .	$\text{C}^6\text{H}^5 . \text{CH}^2 . \text{CH}^2 . \text{CH}^3$	147°	} 15°
Benzine. . . .	C^6H^6	$80^\circ,4$	
Toluène. . . .	$\text{C}^6\text{H}^5 . \text{CH}^3$	$110^\circ,3$	} 50°
Xylène	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases}$	$137^\circ, 143^\circ$	

L'isomérisie n'entraîne pas l'égalité des points d'ébullition; au contraire, les différences de cette donnée physique ont souvent permis de distinguer et de séparer deux ou plusieurs isomères voisins. Le point d'ébullition de corps isomères est moins élevé pour ceux qui s'éloignent le plus de la structure normale, qui contiennent un plus grand nombre d'atomes de carbone liés entre eux.

Dans les isomères oxygénés offrant la même structure du noyau carburé et ne différant que par la position du groupe OH , le point d'ébullition est d'autant moins élevé que le groupe est plus voisin du centre de la molécule.

Lorsqu'on compare au point de vue de la volatilité un composé organique donné et ses produits de substitution par le chlore, le brome ou même par un groupement complexe, équivalent à H , on constate généralement que le point d'ébullition s'élève avec le degré de la substitution.

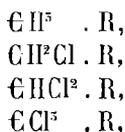
Les dérivés chlorés du méthane fournissent un exemple très net et très simple de cette loi :

Formule.	Point d'ébullition.
CH^4	Gaz permanent.
CH^3Cl	$- 20^\circ$
CH^2Cl^2	$+ 40^\circ$
CHCl^3	$+ 60^\circ$
CCl^4	$+ 75^\circ$

Il en est de même pour les dérivés de l'éthane C^2H^6 . C^2H^5 :

Formule.	Point d'ébullition.
C^2H^6 . C^2H^5	Gaz difficile à condenser.
C^2H^5 . $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}$	$+ 10^\circ$
C^2H^4 . $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}^2$	$+ 60^\circ$
C^2H^3 . C^2Cl^3	$+ 75^\circ$

D'après Henry ¹, la nature, la composition et par suite aussi la fonction des groupes carburés, directement en relation avec le groupe CH^5 qui subit la substitution, exercent une influence marquée sur la variation dans le point d'ébullition résultant de cette substitution. C'est ainsi que l'on observe des différences notables entre les dérivés correspondants, de l'une des quatre formes



suivant que R présente la forme CH^5 , $\text{C}\text{H}^3 (\text{O}\text{H})$, $\text{C}\text{O} \cdot \text{O}\text{H}$, $\text{C}\text{O} (\text{Az}\text{H}^2)$, CAz .

Le groupe CH^5 qui subit les substitutions est-il en relation directe avec CH^5 ou même C^6H^5 , l'influence exercée par l'introduction progressive du chlore se fait régulièrement sentir, comme on l'a vu dans l'exemple précédent de l'éthane et de ses dérivés chlorés, comme cela résulte encore de l'inspection du tableau suivant, comprenant les dérivés des toluènes chlorés dans le méthyle :

Formule.	Point d'ébullition.	
$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{H}^5$	111°	}
$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{H}^2\text{Cl}$	176°	
$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{HCl}^2$	208°	}
$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CCl}^3$	214°	
		65
		52
		6

Quand le groupe CH^5 , dans lequel entre le chlore ou le brome, est voisin d'un groupe électronégatif, la loi de variation de la volatilité des dérivés de substitution est notablement modifiée.

On constate bien encore une différence brusque entre les points d'ébullition du corps initial et de son dérivé monosubstitué ; mais il n'en est plus de même en ce qui concerne les termes bi et trisubstitués, dont la volatilité n'est pas sensiblement diminuée. Ceci ressort clairement de l'étude des dérivés chlorés des divers termes du groupe acétique :

Acides acétiques.	Point d'ébullition.	
$\text{C}\text{O}^2\text{H} \cdot \text{C}\text{H}^5$ (ordinaire)	118°	}
$\text{C}\text{O}^2\text{H} \cdot \text{C}\text{H}^2\text{Cl}$ (monochloré)	185°	
$\text{C}\text{O}^2\text{H} \cdot \text{C}\text{HCl}^2$ (bichloré)	195°	}
$\text{C}\text{O}^2\text{H} \cdot \text{CCl}^3$ (trichloré)	195-200°	
$\text{C}\text{O}^2\text{H} \cdot \text{C}\text{H}^2\text{Br}$ (monobromé)	208°	
$\text{C}\text{O}^2\text{H} \cdot \text{C}\text{HBr}^2$ (bibromé)	225-256°	
$\text{C}\text{O}^2\text{H} \cdot \text{C}\text{Br}^3$ (tribromé)	245°	

1. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 536.

Acétamides.	Point d'ébullition.
$\text{C}\theta (\text{AzH}^2) \cdot \text{C}\text{H}^5$	224°
$\text{C}\theta (\text{AzH}^2) \cdot \text{C}\text{H}^2\text{Cl}$	224°
$\text{C}\theta (\text{AzH}^2) \cdot \text{C}\text{HCl}^2$	233°
$\text{C}\theta (\text{AzH}^2) \cdot \text{C}\text{Cl}^5$	238°

Acétones.	Point d'ébullition.
$\text{C}\text{H}^5 \cdot \text{C}\theta \cdot \text{C}\text{H}^5$	56°
$\text{C}\text{H}^5 \cdot \text{C}\theta \cdot \text{C}\text{H}^2\text{Cl}$	118°
$\text{C}\text{H}^5 \cdot \text{C}\theta \cdot \text{C}\text{HCl}^2$	118°

Éthers éthylicétiques.	Point d'ébullition.
$\text{C}\theta^2 \text{C}^2 \text{H}^5 \cdot \text{C}\text{H}^5$	74°
$\text{C}\theta^2 \text{C}^2 \text{H}^5 \cdot \text{C}\text{H}^2\text{Cl}$	143°
$\text{C}\theta^2 \text{C}^2 \text{H}^5 \cdot \text{C}\text{HCl}^2$	156°
$\text{C}\theta^2 \text{C}^2 \text{H}^5 \cdot \text{C}\text{Cl}^5$	164°

Chlorures d'acétyle.	Point d'ébullition.
$\text{C}\theta \text{Cl} \cdot \text{C}\text{H}^5$	55°
$\text{C}\theta \text{Cl} \cdot \text{C}\text{H}^2\text{Cl}$	105°
$\text{C}\theta \text{Cl} \cdot \text{C}\text{HCl}^2$	»
$\text{C}\theta \text{Cl} \cdot \text{C}\text{Cl}^5$	118°

Aldéhydes.	Point d'ébullition.
$\text{C}\theta \text{H} \cdot \text{C}\text{H}^5$	24°
$\text{C}\theta \text{H} \cdot \text{C}\text{H}^2\text{Cl}$	»
$\text{C}\theta \text{H} \cdot \text{C}\text{HCl}^2$	88°
$\text{C}\theta \text{H} \cdot \text{C}\text{Cl}^5$	96°

L'influence exercée par le voisinage d'un groupe CAz est encore plus marquée, comme cela résulte du tableau suivant :

Acétonitriles.	Point d'ébullition
$\text{C}\text{H}^5 \cdot \text{CAz}$	81°-82°
$\text{C}\text{H}^2\text{Cl} \cdot \text{CAz}$	123°-124°
$\text{C}\text{HCl}^2 \cdot \text{CAz}$	112°-113°
$\text{C}\text{Cl}^5 \cdot \text{CAz}$	83°-84°

Ici le point d'ébullition, après avoir augmenté de 42° du premier au second terme, décroît à partir de celui-ci.

Les exemples suivants établissent également que le voisinage d'un radical électronégatif influe beaucoup sur la volatilité des composés cyanés :

$\text{CAz} \cdot \text{H}$	bout à 26°
$\text{CAz} \cdot \text{Cl}$	bout à 15°
$\text{CAz} \cdot \text{CAz}$	bout à —21°.

Le propionitrile



en y remplaçant C_2H_3 par C_2O , on a le cyanure d'acétyle



Si au contraire dans le propane $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, qui est un gaz difficilement condensable, on remplace C_2H_4 par C_2O , on passe à l'acétone, qui bout à $+55^\circ$.

De même



tandis que



tandis que



tandis que



Les dérivés chlorés isomères ont leurs points d'ébullition d'autant moins élevés que le chlore est plus central :



Si l'on compare deux à deux les dérivés chlorés de même structure de l'éthane et de l'éthylène, on trouve une différence constante de 30° ; pour les dérivés bromés elle est de 23° et de 16° pour les dérivés iodés.



Pour les éthers formés par addition de 2 molécules distinctes, acide et alcool, avec élimination d'eau, le point d'ébullition peut, dans beaucoup de cas, se calculer d'après la formule

$$t + t' - 122 = T,$$

t et t' étant les points d'ébullition des constituants, T celui de la combinaison.

Éther acétique

$$78^{\circ},4 + 118^{\circ} - 122^{\circ} = 74^{\circ},5 \quad . \quad . \quad \text{trouvé } 73^{\circ},3.$$

Éther sulfurique simple

$$78^{\circ},4 + 78^{\circ},4 - 122^{\circ} = 34^{\circ},8 \quad . \quad . \quad \text{trouvé } 35^{\circ}.$$

(Persoz, 1865.)

CHAPITRE II

ANALYSE ORGANIQUE — ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Les éléments dont on peut avoir à rechercher la présence dans un composé organique sont : le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le soufre, le sélénium, le chlore, le brome, l'iode, le phosphore, l'arsenic et les métaux.

CARBONE. — Dans beaucoup de cas, lorsque la substance est solide et fixe, il suffit de la chauffer à une température suffisamment élevée, à

l'abri d'un excès d'air, dans un tube à essai étroit par exemple, pour mettre en évidence le carbone sous forme d'un résidu amorphe, noir et combustible; il se dégage en même temps des gaz et des vapeurs combustibles : sucres, bois, amidon; acides tartrique, citrique, malique. Il peut arriver cependant que la calcination ne fasse pas apparaître de charbon (acide oxalique, oxalates).

La méthode d'investigation la plus certaine consiste à mélanger le corps avec 5 à 6 fois son volume de chromate

de plomb pulvérisé; le tout est introduit au fond d'un tube B fermé par un bout (fig. 8), en verre peu fusible, portant à son extrémité ouverte un bouchon auquel on adapte un petit barboteur A contenant de l'eau

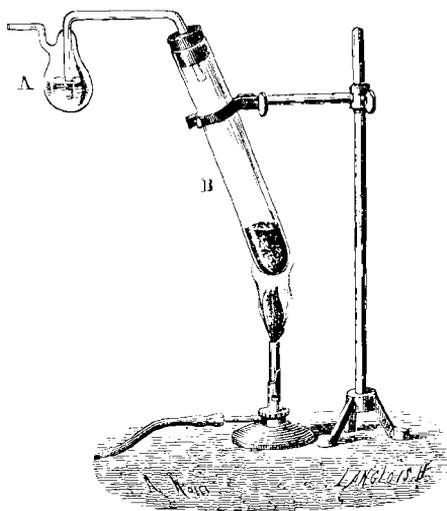


Fig. 8. — Appareil pour la recherche du carbone.

de baryte claire. On chauffe la matière peu à peu jusqu'au rouge; si elle contient du carbone, celui-ci se dégagera en entier sous la forme d'acide carbonique, qui troublera l'eau de baryte.

La même réaction s'applique à des substances peu volatiles; dans ce cas, on modifie l'appareil de la manière suivante. Le corps, liquide ou non, est introduit dans une ampoule ouverte ou dans un petit tube que

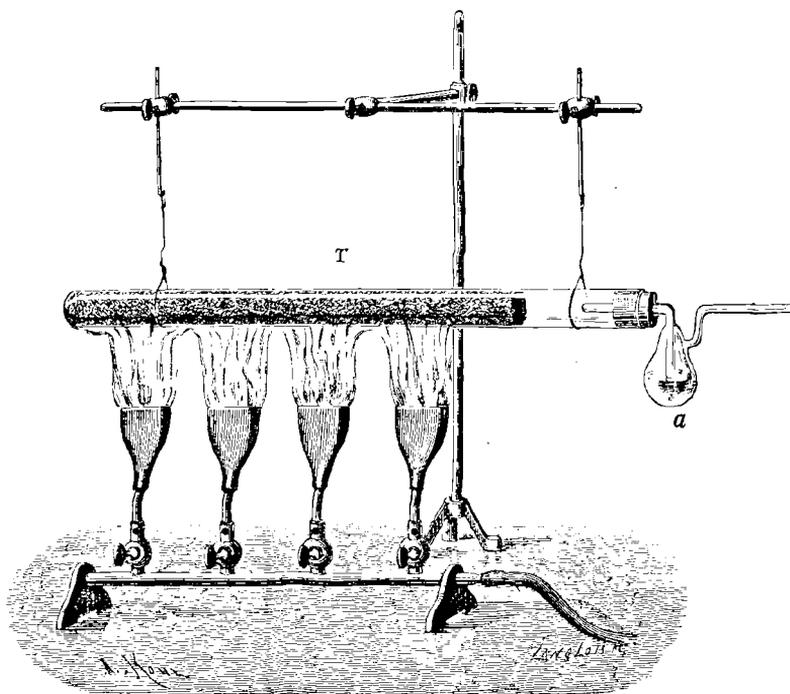


Fig. 9. — Recherche du carbone.

l'on place au fond du tube large T; on verse par-dessus une couche de quelques centimètres de chromate de plomb ou d'oxyde de cuivre; le tube étant disposé horizontalement et muni du barboteur à baryte *a*, on chauffe préalablement au rouge la colonne de chromate ou d'oxyde de cuivre, puis on fait distiller lentement la substance à travers le corps comburant (fig. 9).

Pour les composés très volatils, il suffit de mélanger leur vapeur avec de l'air dans une éprouvette, d'enflammer le gaz et de rechercher dans l'éprouvette la présence de l'acide carbonique au moyen de l'eau de baryte; ou bien on trempe dans le liquide une mèche d'amiante, que l'on enflamme et qu'on laisse brûler dans l'atmosphère d'un flacon à gros goulot.

HYDROGÈNE. — Le seul moyen pratique et certain pour reconnaître la présence de l'hydrogène dans un composé organique est fondé sur la transformation complète de cet élément en eau, par combustion totale.

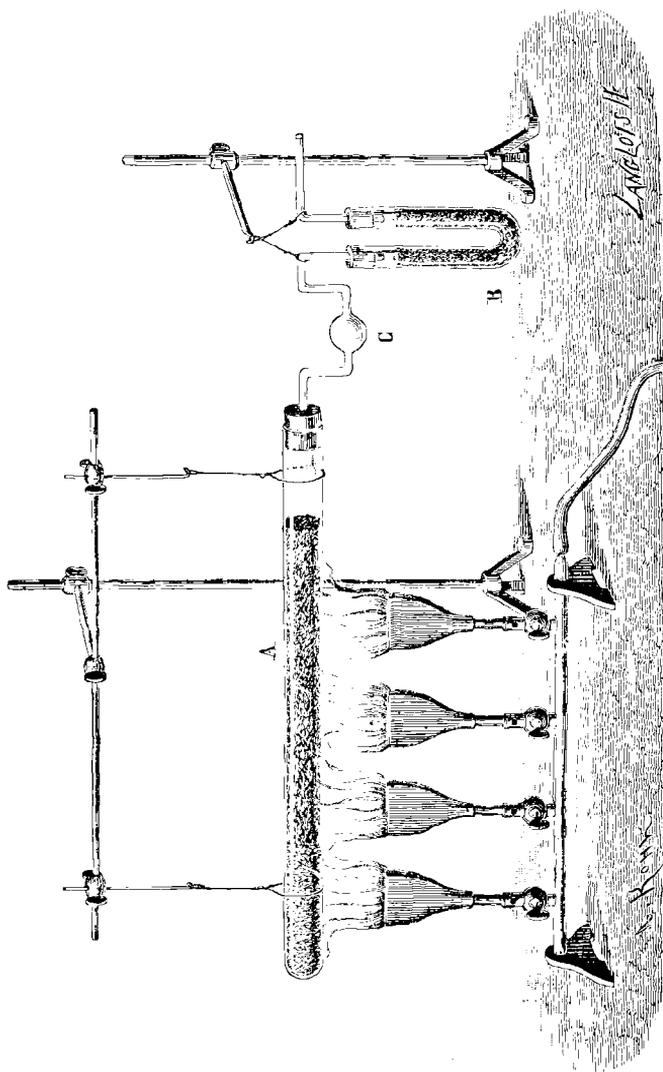


Fig. 10. — Recherche de l'hydrogène.

La substance, convenablement séchée, est brûlée dans un tube horizontal au moyen de l'oxyde de cuivre ou du chromate de plomb, en employant les précautions énoncées ci-dessus; à l'extrémité du tube A on adapte un petit condenseur CB en U, contenant de la ponce sulfurique (fig. 10).

Si l'hydrogène n'est pas en proportions trop minimales, on verra l'eau se réunir en gouttelettes à l'extrémité du tube à combustion et dans la boule C du tube en U; dans le cas contraire, il est nécessaire de peser le tube en U avant et après l'opération; une augmentation sensible de poids devra être mise sur le compte de l'eau formée¹.

AZOTE. — On reconnaît souvent la présence de l'azote dans un composé organique par la formation du gaz ammoniac lorsqu'on chauffe le corps au rouge naissant dans un tube, avec un excès de chaux sodée; l'odeur, les fumées blanches développées autour d'une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique, la coloration bleue que prend un papier rouge de tournesol placé à l'orifice du tube, permettent de déceler de très faibles traces d'ammoniaque engendrée; au besoin on fait passer les gaz et les vapeurs à travers un peu d'eau, que l'on essaye ensuite avec le réactif de Nessler.

Tous les composés azotés ne fournissent pas d'ammoniaque sous l'influence de la chaux sodée : tels sont, par exemple, les composés nitrés.

La méthode la plus générale consiste à chauffer la matière avec un excès de sodium, jusqu'à volatilisation du surplus. Il se produit fatalement un cyanure alcalin, s'il y a de l'azote et du carbone en présence du métal alcalin. La masse calcinée est traitée par l'eau; le liquide filtré est additionné d'un mélange de sulfates ferreux et ferrique; enfin le précipité jaune-verdâtre est traité par un excès d'acide chlorhydrique. Il reste du bleu de Prusse insoluble, pour peu que la matière organique renferme de l'azote.

CHLORE, BROME, IODE. — Les éléments halogènes n'entrent pas dans la composition des matières organiques naturelles; mais, comme on réalise facilement par voie de substitution la synthèse de composés chlorés, bromés, iodés, le dosage de ces éléments se présente souvent.

Lorsque l'élément halogène est substitué à l'hydroxyle d'un acide, c'est-à-dire lié à un groupe C O, le corps réagit sur l'eau et engendre un hydracide précipitable par le nitrate d'argent.

Si, au contraire, l'élément halogène occupe la place de l'hydrogène dans un carbure ou un résidu de carbure, la double décomposition en présence de l'eau et du nitrate d'argent ne s'effectue pas ou, tout au moins, elle exige le concours de la chaleur. Pour mettre le chlore ou les éléments analogues en évidence, il devient alors nécessaire de détruire la molécule organique par un agent énergique, la chaleur ou l'acide nitrique concentré. On chauffe dans un tube un mélange du corps avec un excès de chaux vive; s'il est volatil, on en fait passer la vapeur à travers une colonne de chaux vive en poudre de quelques centimètres

1. Il est indis, casable de ne faire cette expérience qu'avec un produit séché convenablement et avec de l'oxyde de cuivre calciné et refroidi à l'abri de l'air humide.

d'épaisseur. La masse est ensuite délayée dans l'eau et additionnée d'acide azotique pur, jusqu'à réaction acide; le liquide filtré donne avec le nitrate d'argent un précipité de chlorure, de bromure ou d'iodure d'argent. Il est de plus facile, en ajoutant à une portion de ce même liquide de l'eau de chlore, et en agitant avec quelques gouttes de chloroforme, de déceler la présence du brome qui colore le chloroforme en jaune orangé, ou de l'iode qui colore le chloroforme en violet.

Un essai rapide consiste à imprégner une bande de papier à filtrer avec la substance liquide ou en poudre que l'on suppose renfermer un élément halogène; on enflamme le papier au-dessous d'un entonnoir dont les parois sont légèrement mouillées. On lave l'entonnoir, on filtre le liquide souillé par du noir de fumée et on y ajoute du nitrate d'argent.

Pour les substances iodées, il suffit de les brûler au-dessous d'un papier blanc d'écolier légèrement humide, pour voir se développer la couleur bleue de l'iodure d'amidon.

Un mode d'essai plus rigoureux consiste à chauffer vers 180° quelques décigrammes du produit avec un grand excès d'acide azotique fumant, en tube scellé, pendant quelques heures, en ayant soin d'ajouter du nitrate d'argent : la matière organique est brûlée; le chlore, le brome ou l'iode se retrouvent sous forme de précipité argentique.

SOUFRE, SÉLÉNIUM, PHOSPHORE, ARSENIC. — Dans la recherche de ces éléments qui entrent quelquefois comme parties constituantes dans une molécule organique, il convient de transformer tout le carbone en acide carbonique par des agents oxydants énergiques, sous l'influence desquels le soufre est converti en acide sulfurique, le sélénium en acide séléinique, le phosphore et l'arsenic en acides phosphorique et arsenique. On emploie des mélanges de salpêtre ou de chlorate de potasse et de carbonate de soude sec; la substance additionnée d'un excès de cette composition est calcinée. En reprenant par l'eau et en neutralisant par l'acide azotique, on pourra ensuite déceler chacun des acides susnommés par leurs réactifs particuliers. Les acides sulfurique et séléinique précipitent en solution acide par le chlorure de baryum; l'acide séléinique précipite du sélénium rouge par ébullition avec l'acide sulfureux, après avoir été préalablement converti en acide séléineux par l'action de l'acide chlorhydrique concentré bouillant. La solution nitrique d'acide phosphorique précipite en jaune la solution nitrique de molybdate d'ammoniaque. L'acide arsenique se décèle par l'appareil de Marsh.

On arrive au même résultat en chauffant vers 170° la substance avec un grand excès d'acide azotique fumant, en tube fermé.

Le soufre se reconnaît encore par la formation de sulfure alcalin, lorsqu'on chauffe la substance avec un fragment de sodium. La masse calcinée, reprise par l'eau, fournit un liquide qui se colore en pourpre

violacé par le nitroprussiate de soude, et qui précipite en brun une solution de plombite alcalin.

Un composé organique sélénifère porté sur un fil d'amiante, dans la partie réductrice d'un bec Bunsen (fig. 61, t. II, p. 188), laisse former un enduit rouge sur le fond d'une capsule remplie d'eau avec laquelle on écrase la flamme.

MÉTAUX. — Les métaux fixes se retrouvent, après incinération (combustion complète) de la matière organique, sous forme de carbonates (métaux alcalins, alcalino-terreux), d'oxydes ou de métaux libres (suivant le degré de réductibilité des oxydes).

Les métaux volatils (mercure, cadmium) doivent se rechercher en brûlant le corps par l'acide nitrique fumant, en tube scellé (méthode de Carius).

Beaucoup de composés organométalliques sont facilement inflammables et combustibles au contact de l'air; il se forme, dans ce cas, des oxydes métalliques qui, se réunissant en flocons, peuvent être recueillis et analysés par les méthodes ordinaires de l'analyse minérale.

OXYGÈNE. — Il est difficile, dans beaucoup de cas, de démontrer directement la présence de l'oxygène dans un composé organique, et l'on est souvent obligé de le déterminer par différence, en dosant par les méthodes décrites plus loin les divers éléments : carbone, hydrogène, chlore, brome, iode, soufre, phosphore, azote. Si leur somme est égale au poids de la matière, on conclut à l'absence de l'oxygène; si elle est inférieure, on attribue la perte à ce dernier élément. Lorsque, en chauffant un composé à l'abri de l'oxygène, on voit se former de l'eau ou de l'acide carbonique, on est également en droit d'admettre la présence de l'oxygène.

Dosages.

Après que l'on s'est rendu compte, par les essais qualitatifs précédemment indiqués, de la nature des éléments constitutifs d'un corps, on procède à la détermination quantitative de ces éléments.

Le carbone et l'hydrogène sont dosés simultanément dans une seule et même expérience.

Le dosage de l'azote se fait généralement à part, ainsi que celui des autres corps simples. On connaît cependant un procédé qui permet de déterminer simultanément le carbone, l'hydrogène et l'azote, mais il est peu employé, attendu qu'en compliquant une opération de ce genre on en augmente les difficultés pratiques.

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE. — Tous les procédés employés reposent sur la transformation intégrale, par combustion complète, du carbone en acide carbonique et de l'hydrogène en eau. Les produits sont condensés par des réactifs appropriés et pesés; un calcul fort simple

permet de remonter de l'eau à l'hydrogène et de l'acide carbonique au carbone. Les différences résident dans la nature de l'agent comburant, dans la manière de l'employer et dans les moyens employés pour recueillir l'eau et l'acide carbonique formés.

Historique. — Rappelons pour mémoire seulement, et en raison de son intérêt historique, le premier procédé de combustion des matières organiques imaginé par Gay-Lussac et Thénard ; il se trouve décrit au long dans le *Traité de Chimie élémentaire* de Thénard, tome IV, 3^e édition, pages 187 et suivantes.

La matière organique solide et pulvérisée est mélangée en proportions déterminées avec du chlorate de potasse sec et pur, en poudre ; le tout

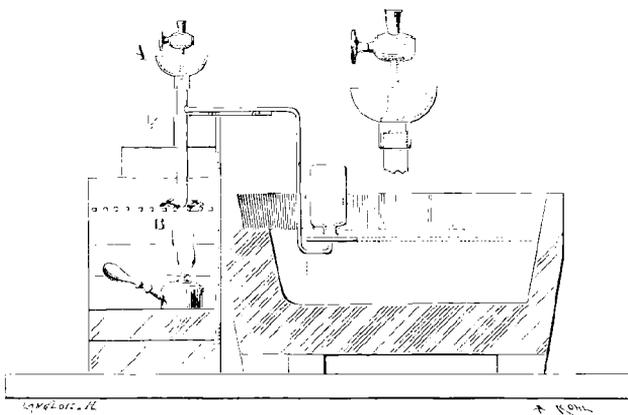


Fig. 11. — Appareil de Gay-Lussac et Thénard pour l'analyse organique.

est moulé sous forme de boulettes sphériques de la grosseur d'un pois. En pesant les boulettes consommées, on a, d'après le rapport de composition, le poids de la matière employée. La combustion s'effectuait dans un tube de verre AB à parois épaisses, long de 20 centimètres, large de 8 millimètres, disposé verticalement et fermé à son extrémité inférieure. Ce tube portait, soudé à sa partie supérieure et à 5 centimètres de l'ouverture, un petit tube de dégagement se rendant sur une cuve à mercure. L'ouverture du tube était mastiquée dans une pièce en laiton portant un robinet dont la clef n'était pas percée et pouvait tourner en tous sens sans établir la communication avec l'air extérieur, mais qui présentait une cavité capable de loger un corps du volume d'un petit pois. C'est par l'intermédiaire de ce dispositif que l'on faisait tomber successivement, et l'une après l'autre, les petites boules dans le tube chauffé à la température du ramollissement du verre. Les gaz produits étaient recueillis sur la cuve à mercure (fig. 11).

Le poids du chlorate de potasse donnait celui de l'oxygène. En en

déduisant le poids de l'oxygène contenu dans les gaz recueillis, on avait par différence l'oxygène consommé ; comme, d'autre part, l'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène, en absorbant l'acide carbonique, on pouvait calculer par différence la dose d'oxygène employée à brûler l'hydrogène.

Enfin l'azote peut également être dosé en nature. On ne commence à recueillir les gaz qu'après avoir fait détoner une vingtaine de boulettes de même nature, afin de remplacer l'air de l'appareil par les gaz mêmes de la réaction.

Pour donner une idée de la sensibilité du procédé, nous rapportons les résultats d'une analyse d'un composé défini, tel que le sucre. Gay-Lussac et Thénard ont trouvé pour 100 de matière :

		Théorie.
Carbone.	42,47	41,8
Hydrogène.	6,90	6,4
Oxygène.	50,65	51,8
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Cette méthode, applicable seulement à quelques cas particuliers, ne tarda pas à subir des modifications successives et importantes. Ainsi Berzelius mélangeait 1 partie de substance combinée à de l'oxyde de plomb avec 5 à 6 parties de chlorate de potasse et 50 à 60 parties de sel marin. Le tout était introduit dans un tube en verre suffisamment long, fermé par un bout et disposé sous une légère inclinaison sur une grille ; l'extrémité ouverte du tube communiquait avec un ballon et un tube rempli de chlorure de calcium pour condenser l'eau, tube au sortir duquel les gaz (oxygène et acide carbonique) se rendaient sur la cuve à mercure.

L'eau était déterminée par l'augmentation de poids du ballon et du tube à chlorure de calcium, l'acide carbonique était mesuré en volume.

EXEMPLE : Acide benzoïque, pour 100.

		Théorie.
Carbone.	74,41	68, 8
Hydrogène.	5,16	4,91
Oxygène.	20,45	
	<u>100,00</u>	

On remplaça bientôt le chlorate de potasse par l'oxyde de cuivre (Gay-Lussac, Chevreul et Bérard) ; mais l'analyse élémentaire organique quantitative ne prit le degré de précision qu'on lui connaît aujourd'hui, que lorsque, au lieu de mesurer en volume l'acide carbonique formé, on le

recueillit dans de la potasse pour le peser, en utilisant le dispositif ingénieux connu sous le nom de tube de Liebig.

MÉTHODES ACTUELLES. — Dans les méthodes actuelles, on brûle la majeure partie de la matière organique par l'intermédiaire d'oxyde de cuivre ou de chromate de plomb, dans un long tube horizontal ; à la fin on réoxyde le cuivre réduit, et on achève la combustion du carbone qui a pu échapper, au moyen d'un courant d'oxygène ou d'air assez prolongé, courant qui a de plus l'avantage de chasser dans les appareils condensateurs la vapeur d'eau et le gaz carbonique restés dans le tube. L'eau est retenue dans des tubes de formes appropriées, que l'on pèse avant et après ; l'acide carbonique est dissous dans de la potasse en solution concentrée et pesé.

Nous ne pouvons décrire ici toutes les variantes des détails opératoires et des dispositifs proposés et adoptés par divers auteurs. Les principes essentiels d'une méthode et les indications à remplir étant bien établis, chacun dirige ses expériences selon ce qu'il croit être le mieux ; nous nous contenterons de donner en détail le procédé que nous employons nous-même avec beaucoup d'autres chimistes, et qui nous semble offrir toutes les garanties désirables d'exactitude et de facilité.

Prenons d'abord le cas simple d'une substance binaire ou ternaire ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

APPAREIL. — L'appareil dans son ensemble comprend les parties suivantes :

1° Tube à combustion pouvant se relier d'une part à une source d'oxygène sec et pur et, d'autre part, aux condensateurs de l'eau et de l'acide carbonique.

Ce tube (fig. 12), d'une longueur de 80 à 85 centimètres et d'un diamètre intérieur de 1 à 1,5 centimètre, est couché horizontalement sur une grille à gaz, à becs Bunsen multiples, munis chacun d'un robinet et dont la cheminée est terminée par un orifice linéaire allongé ; on peut ainsi chauffer à volonté une partie restreinte ou toute la longueur du tube. Celui-ci repose sur une gouttière en clinquant recouverte d'une couche de magnésic, ou sur une gouttière en terre réfractaire qui le protège de l'action directe des flammes. On peut faire indifféremment usage de la grille à 18 ou à 24 becs modèle Wiesnegg, ou de la grille Hofmann. A défaut de gaz, on opère avec une grille à charbon de bois munie d'écrans.

Autant que possible, on fera usage de tubes à parois épaisses (1,5 à 2 millimètres), en verre de Bohême peu fusible. Certains verres de Bohême résistent assez bien au feu pour qu'on puisse les chauffer sur la gouttière sans enveloppe de clinquant et faire servir le même tube à plusieurs analyses. Il m'est arrivé de parfaire heureusement jusqu'à cin-

quante combustions dans un tube. Quelquefois, aujourd'hui surtout, les tubes de Bohême sont de qualité inférieure; ils se ramollissent à la température de la grille, se boursoufflent et finissent par crever aux points surchauffés, sous l'influence de la pression intérieure; les tubes en verre vert offrent toujours cet inconvénient. Dans ce cas, il est nécessaire d'appliquer exactement, sur toute la longueur du tube qui doit être portée au rouge sombre, une feuille de clinquant roulée en spirale, et plutôt deux feuilles qu'une, que l'on maintient aux deux extrémités et au milieu par des



Fig. 12. — Tube à combustion.

ligatures en fil de laiton recuit. Le clinquant ne doit être ni trop épais, ni trop mince; on le recuit au feu pour le rendre souple, après l'avoir coupé en bandes de 80 à 90 centimètres de longueur sur 8 centimètres de largeur. Le seul inconvénient du clinquant est d'adhérer au verre ramolli par la chaleur, et de déterminer presque à coup sûr la rupture du tube pendant le refroidissement, et une fois l'analyse terminée. Ce défaut n'est fâcheux qu'au point de vue économique. Pour y obvier, M. Delachanal interpose entre le verre et le clinquant une feuille de papier riche en kaolin; celle-ci en se brûlant laisse une cendre qui empêche l'adhérence et la rupture subséquente (fig. 12).

Le tube est étiré à son extrémité postérieure en pointe relevée et courbée en col de cygne avec une olive pour fixer le caoutchouc; à l'extrémité ouverte il est coupé net et les bords sont usés à la lime. On lave à plusieurs reprises le tube avec de l'eau distillée chaude, puis on le sèche en y faisant passer un courant d'air sec pendant qu'on le chauffe au rouge sombre sur la grille.

Pour condenser l'eau, on se sert d'un tube en U, ABC, de 15 à 20 centimètres de hauteur (fig. 13), auquel sont fixés par des bouchons de liège, mastiqués à la cire à cacheter: 1° le petit tube à boule D qui le relie au tube à combustion; 2° le tube à angle droit E qui le met en relation avec l'appareil à boules servant à condenser l'acide carbonique. Pour être sûr d'arrêter toute trace d'eau, nous garnissons la branche la plus voisine du tube à combustion de ponce en petits grains imbibée d'acide sulfurique concentré et bouilli, et la branche opposée d'un mélange de ponce en grains et d'acide phosphorique anhydre; les deux espèces de ponce sont séparées par un petit tampon d'amiante et recouvertes à la partie supérieure par des tampons d'amiante. La plus grande partie de l'eau se condense dans la boule D, le reste est arrêté par la ponce

sulfurique; quant à la ponce phosphorique, elle ne s'humecte que lentement de bas en haut, en retenant les traces d'humidité qui échappent à la ponce sulfurique¹.

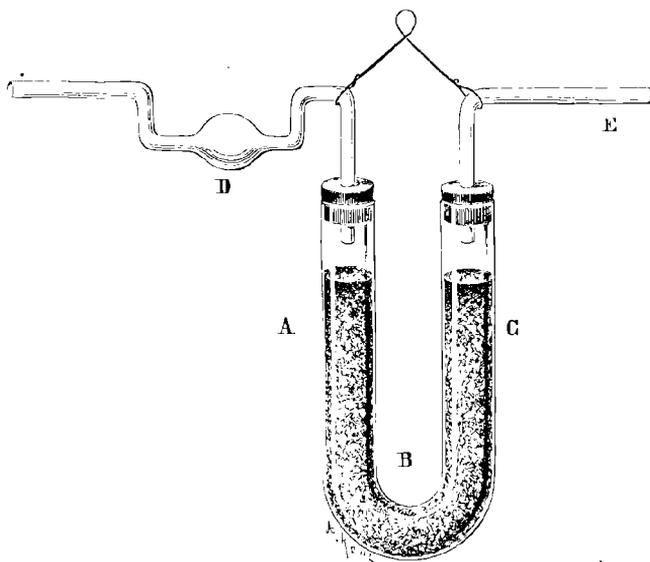


Fig. 15. — Tube pour condenser l'eau.

Parmi les appareils à boules dont on peut faire usage pour dissoudre l'acide carbonique, le plus commode et celui qui présente le plus de garanties est le triple barboteur de Geissler dont les deux barboteurs extrêmes sont surmontés chacun d'une grosse boule; celle qui correspond à l'arrivée du gaz a des dimensions suffisantes pour loger toute la potasse, en cas d'absorption, sans qu'on ait à redouter la projection du liquide dans le tube à eau. L'appareil de Geissler développe pour fonctionner une pression intérieure plus grande que l'ancienne boule de Liebig, mais il condense bien mieux l'acide carbonique et permet une marche plus rapide de la combustion. Les dangers de fuite, conséquences d'une augmentation de pression, sont faciles à écarter par les fermetures hermétiques dont nous parlerons plus loin.

Quelques chimistes disposent, par excès de précaution, deux appareils Geissler l'un à la suite de l'autre. Nous préférons, pour éviter une pression trop considérable, adapter à l'appareil unique un tube en U de 20 centi-

1. Lorsqu'on fait passer lentement un courant prolongé d'air sec à travers deux tubes en U disposés l'un à la suite de l'autre, le premier étant rempli de ponce sulfurique, le second de ponce phosphorique, on constate toujours que la branche phosphorique du second tube en U s'humecte de plus en plus.

mètres de hauteur garni avec de la ponce potassique en petits grains (fig. 14).

Ce double système, monté avec de la potasse fraîche et suffisamment concentrée, ne laisse passer aucune trace d'acide carbonique, même avec une marche rapide.

La solution de potasse se prépare avec 2 parties d'eau et 1 partie de potasse.

Comme les gaz qui traversent les solutions aqueuses se chargent d'humidité dont la perte influencerait très sensiblement sur le poids de l'acide carbonique, on relie le tube en U à ponce potassique à deux autres tubes en U, le premier monté avec de la ponce sulfurique, le second avec de la ponce phosphorique; enfin on isole le dernier de l'air humide ambiant par un petit tube à ponce sulfurique non pesé.

Le premier tube en U, destiné à condenser l'eau, est fixé au tube à combustion au moyen d'un bon bouchon en caoutchouc desséché dans un exsiccateur; les diverses pièces

sont reliées les unes aux autres par des tubes en caoutchouc séchés, s'appliquant bien sur les tubes en verre que l'on adapte bout à bout; des ligatures faites avec des fils de soie augmentent la sécurité, que l'on rend complète en recouvrant les tubes de caoutchouc et leurs extrémités d'une couche épaisse de paraffine fondue, au moyen d'une petite barbe de plume, en évitant d'en laisser tomber sur les tubes. Les tubes à boules et en U sont suspendus par des boucles en fil de laiton à des crochets en cuivre fixés à un support Riban, dont on peut à volonté changer la hauteur et la position horizontale, comme le montre la figure 15 représentant l'appareil à combustion monté et prêt à fonctionner.

Avant de réunir ces diverses pièces entre elles et au tube à combustion, on a pesé au demi-milligramme près :

- 1° Le tube à eau;
- 2° Le tube à boules Geissler et le tube à ponce potassique;
- 3° Les deux tubes à ponce sulfurique et phosphorique de la fin.

NATURE DE L'OXYDANT. — Les divers produits oxydants employés dans la combustion des matières organiques présentent, à des degrés plus ou

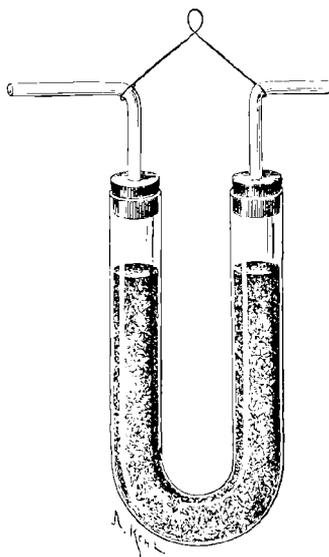


Fig. 14. — Tube à ponce potassique.

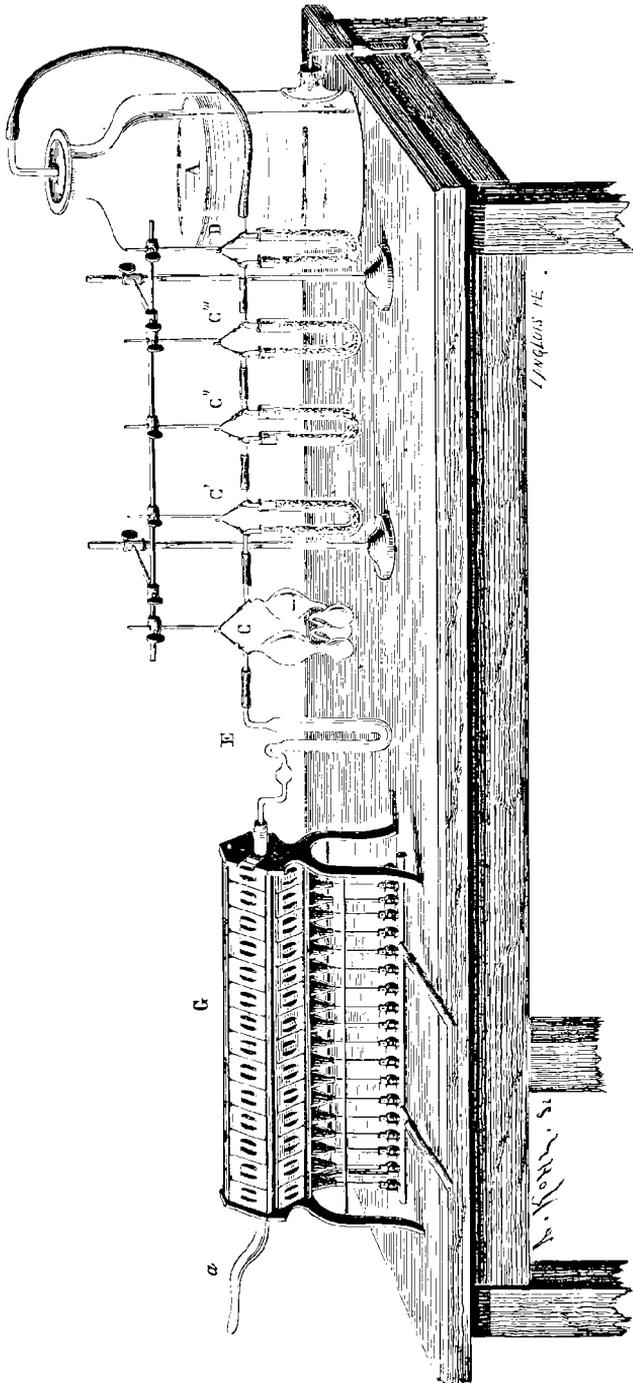


Fig. 15. — Appareil à combustion

a, tube à combustion. — G, grille à gaz. — E, tube en U pour condenser l'eau. — C, tube à boutes Gaisler. — C', tube en U à ponce sulfurique. — C'', tube en U à ponce sulfurique. — C''', tube en U à ponce phosphorique pour l'isolement. — U, aspirateur.

moins marqués, l'inconvénient de condenser l'humidité de l'air, et même l'acide carbonique s'il s'agit des oxydes de cuivre. Pour agir en pleine sécurité et être assuré que le comburant n'ajoutera rien par lui-même aux poids de l'eau et de l'acide carbonique, il convient, peu de temps avant de l'employer, de le chauffer au rouge sombre, dans un tube semblable à celui qui doit servir à l'expérience ; en même temps on y fait circuler un courant d'air ou d'oxygène bien séchés et exempts d'acide carbonique par passage à travers des tubes à ponce potassique, à ponce sulfurique et enfin à travers un tube à ponce phosphorique ; on s'assure que le gaz à la sortie du tube T ne trouble pas l'eau de baryte, en adaptant à l'appareil un petit barboteur B (fig. 16).

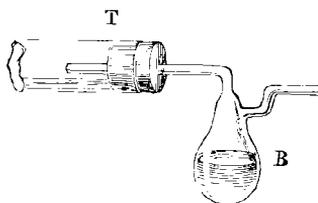


Fig. 16. — Barboteur d'essai.

Ceci fait, on laisse refroidir l'oxydant dans le courant de gaz sec, et on ferme les deux extrémités du tube avec une coiffe et un bouchon en caoutchouc, pour s'en servir presque aussitôt. Il y aurait inconvénient à remettre au lendemain l'usage d'un oxyde ainsi préparé ; malgré l'apparence hermétique des fermetures, il pourrait s'introduire et se fixer de l'humidité.

Nous avons dit que la combustion de la matière organique devait toujours se terminer par l'intervention d'un courant d'oxygène. On ne saurait apporter trop de soins à la purification de cet oxygène. Généralement on prépare l'oxygène par les méthodes ordinaires (chlorate de potasse seul ou mélange de chlorate et de peroxyde de manganèse ; dans ce dernier cas on emploiera de préférence du peroxyde provenant d'opérations antérieures, lavé et séché), on le recueille dans un gazomètre et l'on s'assure qu'il ne contient ni acide carbonique, ni gaz carburés (oxyde de carbone ou carbures). A cet effet, après l'avoir dirigé à travers un système de deux longs tubes en U, remplis de ponce potassique, qui enlèvent toute trace d'acide carbonique et après avoir constaté qu'il n'occasionne aucun trouble dans un barboteur à eau de baryte, on le fait passer dans un tube de 50 à 60 centimètres, plein d'oxyde de cuivre en grains et chauffé au rouge ; s'il est exempt de gaz carburés, on ne verra apparaître, à l'issue, aucun trouble dans un second barboteur à baryte. On doit rejeter tout oxygène qui révélerait ainsi la présence de gaz carburés.

A défaut de gazomètre, nous pouvons recommander, comme très avantageuse, la méthode suivante, due à M. Rosenstiehl et fondée sur la décomposition qu'éprouve à froid et lentement une solution d'hypochlorite de chaux sous l'influence du peroxyde de cobalt. On remplit,

presque entièrement, d'une solution de chlorure de chaux à 10° Baumé (produit commercial) un flacon A (fig. 17) à gros goulot, de 2 litres de capacité. Le flacon est fermé par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous, dont l'un porte un tube droit plongeur muni d'un entonnoir, et l'autre un tube abducteur, en forme de T, suivi d'un petit laveur que l'on relie avec le système des tubes purificateurs et desséchants: l'appareil est monté comme l'indique la figure 17.

La branche verticale *t* du tube en T porte un caoutchouc muni d'une petite pince de pression *p* et d'un tube plongeant dans l'eau du vase *a*, permettant de laisser échapper l'oxygène, en tout ou en partie, avant son passage dans les tubes en U. Quelques minutes avant la fin de la combustion, lorsqu'on prévoit qu'il faudra bientôt faire intervenir l'oxygène, on verse dans le flacon A quelques centimètres cubes d'une solution de chlorure de cobalt, qui est immédiatement transformé en peroxyde; le dégagement commence aussitôt, la pince *p* étant fermée, le gaz envahit les tubes en U :

- B et C remplis de ponce potassique;
- D rempli de potasse en petits fragments;
- E rempli de ponce sulfurique;
- F rempli de ponce phosphorique.

Ces tubes sont reliés les uns aux autres par des caoutchoucs. On a soin d'appliquer bout à bout les tubes qui pénètrent dans les caoutchoucs, que l'on serre au moyen de ligatures et que l'on couvre de paraffine. Au moment d'adapter par un petit caoutchouc le dernier tube en U, F, à la pointe relevée *a* du tube à combustion (fig. 15), on ouvre la pince *p*, afin que l'oxygène puisse s'échapper au dehors; on casse avec une pince, dans l'intérieur même du caoutchouc qui la relie au tube F, l'extrémité de la pointe *a*, puis, fermant plus ou moins la pince *p*, on laisse pénétrer l'oxygène avec la vitesse convenable dans le tube *aG*.

La quantité de chlorure de chaux employée suffit largement aux besoins d'une analyse. Lorsqu'elle est épuisée, le peroxyde de cobalt gagne le fond du flacon, et pour l'opération suivante il suffit de décanter le liquide clair surnageant, de verser une nouvelle dose de chlorure de chaux liquide et d'agiter pour voir le dégagement d'oxygène reprendre aussitôt.

Il nous reste à voir comment on charge le tube à combustion et comment on dirige l'opération.

Ce tube a été préalablement chauffé au rouge sur la grille pendant qu'on y fait passer un courant d'oxygène pour brûler toute trace de matière organique. Avant refroidissement complet, on ferme la pointe *a* en enlevant une portion à la lampe, par étirage, afin de ne pas

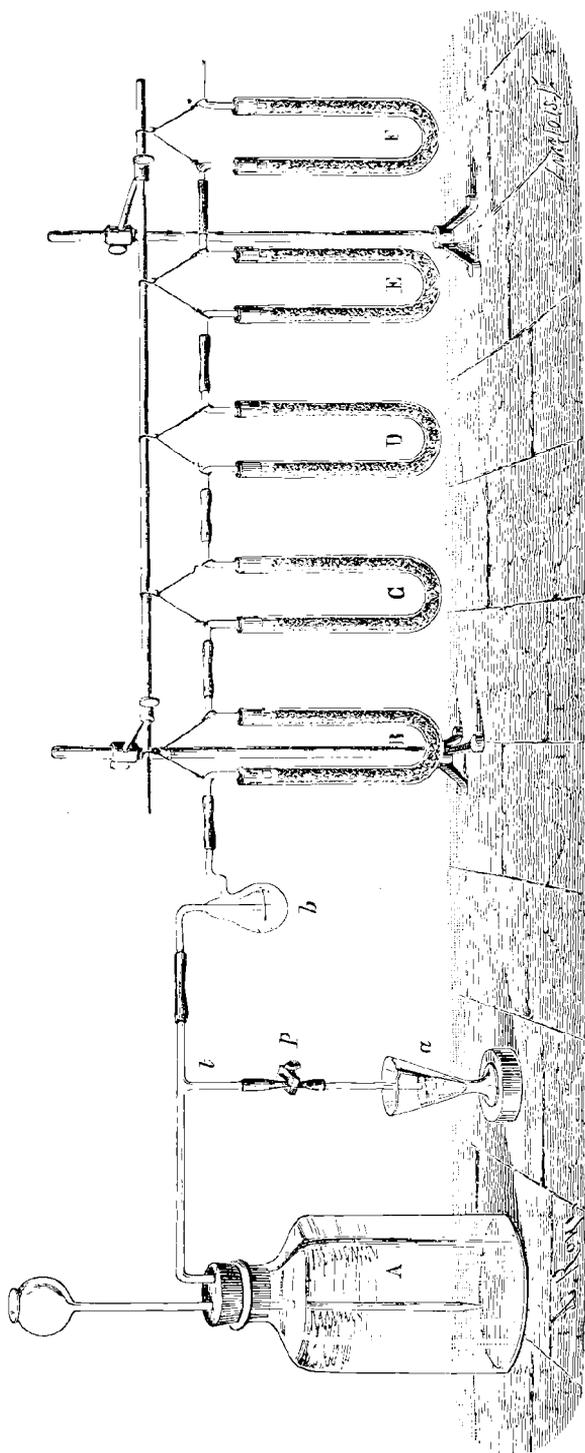


Fig. 47. — Appareil producteur d'oxygène (méthode Bosenstiehl).

insuffler l'eau provenant de la combustion du gaz. On verse dans le tube une colonne de 5 à 6 centimètres d'oxyde de cuivre sec, prélevé sur la réserve préparée comme il a été dit plus haut ; on introduit, au niveau de la partie supérieure de cette colonne, un poids connu de la matière organique à analyser, 3 à 6 décigrammes ; on achève de remplir avec de l'oxyde de cuivre ou du chromate de plomb, en transvasant directement d'un tube à l'autre, et en laissant l'oxyde le moins possible au contact de l'air.

La colonne de comburant placée à la suite de la matière doit avoir au moins de 70 à 75 centimètres de longueur.

Plusieurs cas peuvent se présenter, suivant la nature de la substance :

1° Elle est solide et relativement fixe. On la pèse dans un petit tube fermé par un bout, ou dans une petite nacelle en verre ou en platine qu'on laisse ensuite couler dans le tube à combustion.

2° Elle est fixe, liquide, épaisse ou visqueuse. La pesée se fait dans une nacelle.

3° Elle est liquide et volatile. On la pèse dans une petite ampoule en verre mince, terminée par un tube effilé, dont on a déterminé le poids d'avance, que l'on remplit comme la boule d'un thermomètre, et que l'on ferme à la lampe. Avant de l'introduire dans le tube, on coupe l'extrémité de la pointe au moyen d'un trait de lime, et on en détermine la rupture totale en la faisant tomber de toute la hauteur du tube sur un bout de baguette en verre introduit préalablement ; si on ne réussit pas du premier coup, on imprime au tube quelques secousses de bas en haut.

Pour des matières très volatiles, on se contente de casser l'extrémité de la pointe, une distillation ménagée suffisant alors pour la vider complètement. Avec des liquides bouillant vers 150° et au-dessus, on peut aussi introduire l'ampoule complètement fermée et remplie de liquide, et provoquer la rupture, une fois l'appareil monté, en dilatant le liquide par une élévation convenable de température. Cette dernière manière de procéder permet de chasser, tout étant disposé, les dernières traces d'humidité qui auraient pu pénétrer pendant les manipulations, au moyen d'un courant d'oxygène ou d'air secs, en s'aidant d'une légère élévation de température. En général, la feuille de clinquant enroulée sur le tube et destinée à empêcher les soufflures ne doit pas atteindre la portion du tube où se trouve la matière ; celle-ci repose sur la gouttière couverte de magnésic et, dans le cas d'un corps très volatil, la gouttière sera interrompue sur une longueur convenable, au point occupé par la matière, afin d'éviter un échauffement trop grand par conductibilité. Si, malgré ces précautions, la combustion tend à s'accélérer un peu trop, on applique sur la partie du tube correspondant à l'ampoule un petit carré de papier

buvard, que l'on humecte avec de l'eau, ou une petite éponge mouillée fixée à l'extrémité d'une tige.

Tout étant ainsi préparé et le tube fermé par un bouchon sec, on enroule et on fixe le clinquant. Au moyen de secousses imprimées au tube couché horizontalement sur une table, on forme un canal suffisant pour l'écoulement des gaz. Cette précaution est surtout nécessaire si on fait usage d'oxyde pulvérulent provenant de la calcination du nitrate ; on fixe bien, avec un bon bouchon en caoutchouc séché d'avance, le tube condenseur de l'eau, puis, le tube à combustion étant couché sur la grille, on achève d'adapter le tube à boules de Geissler, et les tubes en U qui le suivent. Le joint en caoutchouc qui relie le tube en U, condenseur de l'eau, aux boules, doit être très soigné, car c'est par là que peuvent s'opérer les pertes d'acide carbonique, à cause de la pression que développent les boules remplies de potasse (voir plus haut). Avant de commencer, on s'assure que l'appareil tient parfaitement, en provoquant une différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur au moyen d'un aspirateur et en observant si cette différence se maintient pendant un quart d'heure au moins.

Toutes ces précautions étant prises, et aucune ne doit être négligée, on chauffe au rouge naissant la partie antérieure du tube contenant l'oxyde pur, puis on allume deux ou trois becs à la partie postérieure au-dessous de la pointe relevée et de la petite colonne d'oxyde de cuivre qui précède la matière ; enfin on provoque par une élévation de température convenablement dirigée la distillation ou la décomposition progressive de la matière, en se réglant pour cela sur la rapidité du dégagement d'acide carbonique, qui doit être environ de une à deux bulles par seconde. Pendant toute la durée de la combustion, qui dure de une à deux heures suivant la dose de matière, la pointe *a* doit être maintenue assez chaude pour y éviter la condensation de vapeur d'eau. S'il s'en déposait, il ne faudrait pas la chasser trop brusquement, car elle entraînerait trop de produits carburés en passant sur la matière, et la combustion pourrait ne pas être complète. Lorsque le dégagement d'acide carbonique s'arrête ou se ralentit beaucoup, on chauffe toute la longueur du tube au rouge sombre, on adapte la pointe *a* au tube F, on casse la pointe et on laisse passer l'oxygène jusqu'à oxydation complète du cuivre réduit, et jusqu'à ce que le gaz, sortant du dernier tube en U, rallume une allumette à demi éteinte. A ce moment on adapte à ce tube l'aspirateur A (fig. 15) ; on détache le gazomètre à oxygène ou le flacon producteur, et l'on fait passer à travers le système de l'air purifié et séché dans la série des tubes en U qui ont servi à l'oxygène. Cette opération a pour but de remplacer l'oxygène par de l'air dans les appareils pesés au début pleins d'air ; elle exige vingt minutes environ.

Il ne reste plus qu'à éteindre le gaz, à détacher les diverses pièces, à les essuyer et à les peser après les avoir laissés refroidir pendant une demi-heure auprès de la balance. Pour éviter pendant ce temps l'absorption de l'humidité extérieure, on les ferme avec de petites coiffes en caoutchouc, qu'on n'enlève qu'au moment de la pesée.

Il importe de veiller à ce qu'il ne reste pas d'eau condensée à l'extrémité du tube, près du bouchon; pour éviter cet inconvénient, il suffit de ne pas faire sortir le bout du tube en dehors de la grille sur une trop grande longueur. Avec un peu d'habitude, on trouve facilement la distance convenable à laquelle l'extrémité s'échauffe assez pour empêcher la condensation, sans qu'on ait à craindre l'altération du bouchon; au besoin, on chauffe légèrement avec une lampe à alcool.

Voici, comme exemple, les résultats que nous a donnés la combustion, faite par cette méthode, d'un carbure liquide, bouillant à 220° :

Matière	0,6299	
Eau.	0,7955	
Acide carbonique	$\left. \begin{array}{l} \text{tube à boules } \dots + 1,9743 \\ \text{tube en U à} \\ \text{ponce potas-} \\ \text{sique.} - 0,0009 \\ \text{tubes en U à} \\ \text{ponce sulfu-} \\ \text{rique et à} \\ \text{ponce phos-} \\ \text{phorique. . . .} + 0,0112 \end{array} \right\}$	1,9846

ce qui donne pour 100 de matière :

Carbone.	85,95
Hydrogène	14,05
	99,96

Le procédé que nous venons de décrire avec détails ne s'applique sans modifications qu'aux composés qui ne renferment pas d'autres éléments que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

Les composés azotés, notamment ceux qui contiennent l'azote uni à de l'oxygène (corps nitrés ou nitrosés), donnent lieu, dans les conditions précédentes, à la formation d'acide hypoazotique et de bioxyde d'azote se changeant en acide hypoazotique au contact de l'air. Pour obvier à cet inconvénient, on fait usage d'un tube ayant 20 centimètres de plus que dans le cas précédent; on remplit cette longueur supplémentaire, à la partie antérieure, par un rouleau formé d'une toile métallique serrée

en cuivre, préalablement oxydée superficiellement, puis réduite par l'hydrogène.

Les gaz nitrés, passant à travers ce feutrage métallique maintenu au rouge sombre pendant toute la durée de la combustion, y abandonnent tout leur oxygène. Si le corps organique contient du soufre ou du sélénium, on remplace l'oxyde de cuivre par du chromate de plomb préalablement fondu et grossièrement pulvérisé. L'opération est, du reste, conduite comme précédemment; le soufre et le sélénium sont retenus sous forme de sulfate ou de séléniate de plomb. Le chromate de plomb subit toujours une demi-fusion, adhère au tube et en détermine la rupture après refroidissement.

Dans le cas de la présence du chlore, du brome ou de l'iode, pour empêcher le passage des éléments halogènes dans les tubes à condensation, on dispose à l'extrémité du tube à combustion un rouleau en toile de cuivre argenté par procédé galvanique. Lorsque la dose de chlorure d'argent formé est devenue assez grande pour rendre le rouleau impropre à de nouvelles opérations, on le réduit par l'hydrogène.

Dans certaines combustions, il est avantageux, tout en disposant les choses comme il est dit plus haut, de commencer et de continuer la combustion dans un courant d'oxygène. On relie de suite la pointe *a* à l'appareil fournisseur d'oxygène, et l'on ne commence à chauffer la matière que quand l'oxyde de cuivre est rouge et le tube plein d'oxygène que l'on fait affluer constamment avec une vitesse suffisante. En disposant à l'extrémité antérieure du tube une colonne de 5 centimètres environ de bioxyde de plomb sec, colonne qu'on ne porte qu'à une température de 200° environ, on absorbe l'acide hypoazotique et l'acide sulfureux qui peuvent se former, ce qui permet d'appliquer cette méthode à l'analyse des corps azotés et sulfurés. Elle convient, en général, pour les substances fixes, difficiles à comburer, que l'on brûle alors dans une petite nacelle en platine. Cette méthode a l'avantage de laisser juger s'il reste ou non un résidu après l'opération.

L'analyse de composés salins à base de potasse, de soude, de baryte, de chaux peut donner lieu à des pertes d'acide carbonique retenu par l'alcali. En mélangeant le corps avec un excès de chromate de plomb pulvérisé et additionné de 1/10 de son poids de bichromate de potasse, ou bien encore avec de l'acide tungstique ou de la silice, on empêche cet effet de se produire.

DOSAGE DE L'AZOTE. — La méthode la plus générale et la plus exacte est celle de M. Dumas. La matière organique, mélangée à de l'oxyde de cuivre, est brûlée dans un tube à combustion dont on a préalablement remplacé l'air par de l'acide carbonique. Les composés nitrés qui peuvent se former sont réduits par le cuivre au rouge; l'azote et l'acide carbo-

nique se rendent dans une éprouvette sur le mercure. A la fin de l'expérience, on chasse dans l'éprouvette l'azote qui reste dans le tube, au moyen d'un courant d'acide carbonique. Le gaz carbonique est absorbé par de la potasse, et l'azote qui reste est mesuré, en tenant compte de la pression et de la température. Tel est le principe; quant aux détails, ils peuvent varier.

Le tube à combustion, en verre vert ou en verre blanc de Bohême, est fermé à l'une de ses extrémités. Il doit être plus long que le tube à combustion ordinaire, pour loger à son extrémité postérieure le corps générateur d'acide carbonique (carbonate de plomb sec, carbonate de magnésie sec ou magnésite, bicarbonate de soude), dont on emploie un excès pour pouvoir purger l'atmosphère du tube avant et après la combustion. Viennent ensuite : 1° une colonne de 5 à 6 centimètres d'oxyde de cuivre séparée par un petit tampon d'amiante (mélange d'oxyde en poudre et de planure grillée); 2° le mélange intime de la matière *bien pulvérisée* avec de l'oxyde de cuivre fin, auquel on ajoute de la planure grillée, pour favoriser le passage du gaz; il doit occuper dans le tube une longueur de 20 à 25 centimètres; 3° une colonne d'oxyde grossier de 20 à 30 centimètres; 4° un rouleau de toile de cuivre bien décapé, de 15 centimètres de long. Au moyen d'un bon bouchon en caoutchouc, on adapte à l'ouverture un tube en T semblable à celui de la figure 18.

La branche verticale sert à fixer un tube abducteur de 80 centimètres de long, plongeant dans une petite cuvette de mercure, disposée sur le sol. La branche horizontale est reliée à un petit tube étranglé en son milieu, qui communique d'autre part avec une machine pneumatique. Les ligatures étant bien serrées, on fait le vide et l'on s'assure qu'il se maintient convenablement. En décomposant alors par la chaleur un peu de carbonate placé à la queue, on remplit le tube d'acide carbonique; on fait le vide une seconde fois, et, en répétant cette opération, on arrive en peu de temps à n'avoir plus que de l'acide carbonique pur, entièrement absorbable par la potasse. A ce moment, on détermine une légère diminution de pression et l'on sépare la pompe en étirant avec le dard du chalumeau la partie étranglée du petit tube. L'opération peut aussitôt commencer. Une éprouvette de $\frac{3}{4}$ de litre de capacité, remplie de mercure et contenant environ 100 centimètres cubes de solution de potasse à 45° Baumé, est fixée au-dessus du tube adducteur. On chauffe au rouge la portion du tube contenant le rouleau de cuivre et l'oxyde pur, puis, en avançant progressivement le feu, on provoque et l'on dirige lentement la combustion de la matière. Arrivé au bout, on chasse les gaz dans l'éprouvette en déterminant un dégagement d'acide carbonique par une nouvelle décomposition du carbonate. Il ne reste plus qu'à attendre l'absorption totale de l'acide carbonique, et à mesurer

l'azote sur une cuve à eau, en notant la température et la pression barométrique.

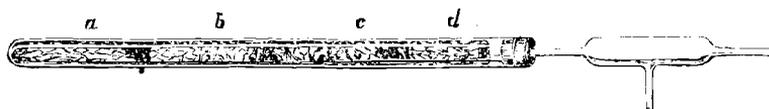


Fig. 18. — Tube pour la combustion (dosage d'azote).

Il est utile de donner à l'extrémité antérieure du tube à combustion une légère inclinaison vers le sol, afin d'éviter le retour de l'eau condensée vers les parties chaudes et la rupture du verre. Cette précaution est indispensable si l'on fait usage de bicarbonate de soude, contenant de l'eau de cristallisation, qui ne se dégage qu'avec l'excès d'acide carbonique.

Il peut arriver que, malgré le rouleau de cuivre, il échappe du bioxyde d'azote. Pour s'en assurer, après mesure faite, on agite le gaz avec une solution de sulfate ferreux, qui brunit dans ce cas; la diminution de volume donne celui du bioxyde. 2 volumes Az O contiennent 1 volume Az. On doit donc ajouter au volume de l'azote qui reste la moitié du volume du bioxyde.

Il n'est pas indispensable d'employer le secours du vide pour expulser l'air; il suffit de décomposer une quantité convenable du carbonate placé à la partie postérieure. On adapte un tube adducteur court, plongeant dans une petite cuve à mercure, et l'on ne commence l'expérience que lorsque le gaz expulsé est intégralement absorbé par la potasse.

Le dispositif suivant, dont l'idée est due à M. Dupré, simplifie notablement les manipulations (fig. 19).

L'air est chassé par un courant prolongé d'acide carbonique fourni par un appareil intermittent; l'extrémité du tube est mise en communication avec la tubulure inférieure C du cylindre B fermé à la partie supérieure par un robinet en verre; ce cylindre communique par une seconde tubulure inférieure et un long tube en caoutchouc avec un deuxième cylindre de même capacité environ, dont on peut varier la hauteur. Les deux cylindres renferment plus de potasse caustique en solution concentrée qu'il n'en faut pour remplir l'un d'eux; la petite tubulure recourbée C du cylindre B qui est reliée au tube à combustion est quasi capillaire et contient une goutte de mercure. En ouvrant le robinet et en élevant le second cylindre mobile, on fait passer la potasse dans le cylindre B qu'elle remplit; on ferme alors le robinet, on établit la communication du tube B avec le tube à combustion; on fait arriver quelques centimètres cubes de gaz carbonique qui est promptement absorbé. S'il reste un résidu, on continue le courant, sinon on peut

commencer la combustion. On ferme au moyen d'un bon robinet en verre le caoutchouc qui relie la pointe postérieure du tube avec l'appareil à acide carbonique, et l'on procède comme auparavant, en laissant dégager les gaz dans le cylindre. Enfin, la combustion étant finie, on rétablit la communication par l'intermédiaire du robinet avec le générateur d'acide carbonique, afin de balayer l'atmosphère du tube. Pour mesurer le gaz, il ne reste plus qu'à le transvaser sur l'eau, dans une éprouvette graduée. A cet effet, on a adapté à l'extrémité du tube supérieur du cylindre A une espèce de cloche à douille renversée et peu élevée, servant de cuvette, que l'on remplit d'eau; un tube gradué, également plein d'eau, est renversé sur l'extrémité saillante du tube; il suffit d'ouvrir le robinet et d'élever le cylindre mobile pour faire monter le gaz dans le tube gradué (fig. 19).

Dans le dosage, les indications principales à remplir sont les suivantes : Ne commencer à brûler que lorsqu'on est bien certain qu'il ne reste pas de gaz non absorbable par la potasse dans l'intérieur des tubes; mener l'opération lentement pour donner aux oxydes de l'azote le temps de se réduire au contact du cuivre porté à une température suffisante pour produire cet effet; faire un mélange intime de la substance avec l'oxyde de cuivre pour avoir une combustion complète, sans quoi il reste un charbon azoté qui détermine une perte sensible; laisser marcher, à la fin, le courant d'acide carbonique pendant assez de temps pour être certain d'avoir expulsé tout l'azote formé. Soient V_t le volume de l'azote à t° et à la pression H , f la force élastique de la vapeur d'eau à t° ; le volume en centimètres cubes à 0° et à 760 est donné par la formule :

$$V_0 = V_t \times \frac{1}{1 + \alpha t} \times \frac{H - f}{760}.$$

$V_0 \times 0,001256 =$ poids de l'azote.

EXEMPLE : Aniline pure. 0,6291.

$V_t = 78,75$, $t = 8^\circ$, $H = 759$.

$V_0 = 75,60$.

Az pour 100 15,09.

Théorie 15,05.

Méthode de Will et Varrentrapp. — Cette méthode de dosage de l'azote n'est applicable qu'aux composés azotés qui, chauffés au rouge sombre avec de la chaux sodée, laissent dégager tout leur azote sous forme d'ammoniaque. Les dérivés nitrés, nitrosés, azoïques et les dérivés amidés aromatiques ne donnent pas de bons résultats.

Dans un tube à combustion de 60 centimètres de long on introduit :

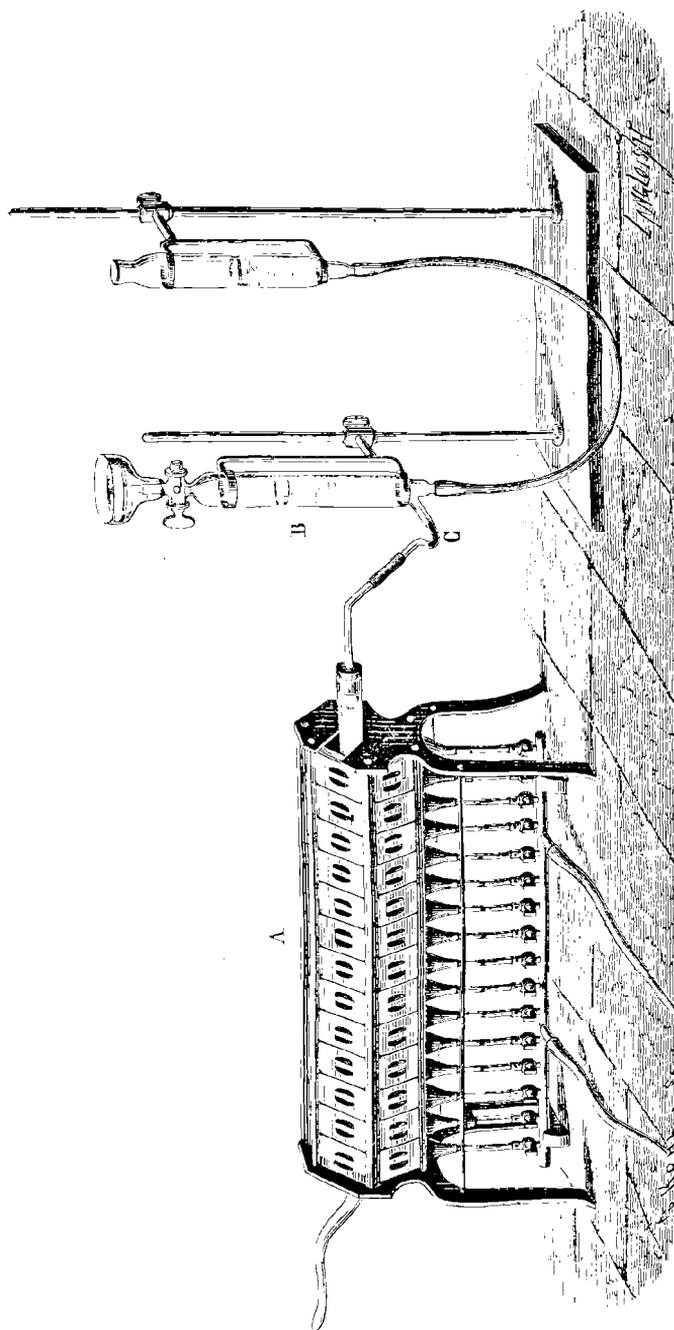


Fig. 49. — Appareil pour le dosage de l'azote.

1° un mélange de 0,5 grammes de sucre avec environ 6 grammes de chaux sodée en poudre ; 2° une colonne de 12 centimètres de chaux sodée en grains ; 3° une colonne de 3 centimètres de chaux sodée en poudre ; 4° le mélange intime de 0,2 à 0,3 grammes de matière avec la chaux sodée et 0,3 grammes de sucre ; 5° une colonne de 15 à 20 centimètres de chaux sodée en grains ; 6° un tampon d'amiante. On adapte ensuite pour l'absorption un tube à boules contenant soit un volume connu d'acide sulfurique normal, soit de l'acide chlorhydrique pur étendu de son volume d'eau. Le tube est chauffé au rouge sombre d'avant en arrière, et l'on termine en décomposant le mélange extrême de sucre et de chaux sodée, afin de balayer le tube par les gaz non azotés qui se forment dans cette circonstance.

L'acide sulfurique est titré au moyen d'une solution normale de soude, en employant comme point d'arrêt du tournesol sensible. Si la solution ammoniacale est trop colorée par des produits empyreumatiques pour permettre le titrage au tournesol, on peut remplacer ce dernier par de la fluorescéine, qui ne devient fluorescente que sous l'influence d'un léger excès d'alcali. Ou bien on recueille l'ammoniaque dans une solution chlorhydrique et l'on dose sous forme de chloroplatinate.

Hempel¹ a donné une méthode permettant de doser simultanément le carbone, l'hydrogène et l'azote. Elle est peu usitée et nous nous contentons de renvoyer à la source ceux qu'elle intéresserait.

DOSAGE DE L'OXYGÈNE. — La quantité d'oxygène contenue dans une substance organique s'obtient par la différence entre le poids du corps et la somme des poids des autres éléments. Il y aurait certainement un sérieux avantage de pouvoir déterminer l'oxygène directement comme le carbone, l'hydrogène et l'azote, au lieu de le laisser comme réservoir commun des erreurs commises dans l'ensemble des analyses précédemment décrites.

Plusieurs savants se sont occupés de ce problème, mais les méthodes proposées ne nous semblent pas conduire à une certitude plus grande que la voie par différence ; nous n'entrerons donc pas dans des développements sur ce point.

DOSAGE DU SOUFRE, DU PHOSPHORE, DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE. — *Méthode de Carius.* — La matière organique est chauffée avec un excès d'acide azotique fumant et pur, d'une densité = 1,50, dans un tube scellé terminé par une pointe capillaire fermée. La température varie avec la nature des produits : pour les corps de la série grasse il suffit de porter à 150-200° ; les composés aromatiques exigent une

1. Fresenius, *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVII, p. 409.

température de 250 à 260°. La durée du chauffage est de une heure et demie à deux heures. Si l'on craint la production d'une forte proportion de gaz carbonique, on laisse refroidir de temps en temps, et on ouvre la pointe à la flamme.

Pour 0^{gr},2 à 0^{gr},5 de matière on emploie 6 à 8 grammes d'acide. Les parois du tube doivent être épaisses de 1,5 à 2 millimètres, avec un diamètre intérieur de 13 à 14 millimètres et une capacité de 45 à 50 centimètres cubes.

La réaction étant finie, on ouvre le tube, on étend d'eau et on précipite les acides sulfurique, phosphorique, chlorhydrique, etc., par les réactifs appropriés : chlorure de baryum, sulfate de magnésie ammoniacal, nitrate d'argent.

Méthode par voie sèche. — Dans le cas d'un élément halogène, on peut chauffer la substance dans un tube en verre avec un excès de chaux pure en poudre, dissoudre le contenu dans l'acide nitrique étendu, filtrer et précipiter par le nitrate d'argent. Au fond d'un tube étroit on introduit un peu de chaux pure, puis le mélange de matière et de chaux, et enfin une colonne de chaux pure de 10 à 15 centimètres.

Après avoir ménagé un canal, on chauffe d'avant en arrière au rouge naissant, et on termine comme il est dit plus haut. Si l'on dose ainsi l'iode, il convient de prendre quelques précautions. Le produit de la calcination étant délayé dans l'eau, à chaque addition nouvelle d'acide nitrique, un peu d'iode devient libre, puis disparaît lorsqu'on agite le liquide avec l'excès de chaux éteinte non encore saturée; il en résulte qu'une fraction d'iode est convertie en iodate, qu'il convient de réduire par un peu d'acide sulfureux. On élimine l'excès de ce dernier corps en chauffant légèrement à la fin; mais alors il faut veiller à ce que l'iodure d'argent ne soit pas souillé par du sulfate.

Méthode de Brügelmann. — Elle convient également au dosage du chlore, du brome, du soufre, du phosphore et de l'arsenic. Dans un tube à combustion de 50 centimètres de long et de 12 millimètres de diamètre, on introduit : 1° un petit tampon d'amiante; 2° une colonne de 10 centimètres de chaux vive en grains; 3° une colonne de verre grossièrement pulvérisé, 5 centimètres; 4° un tampon d'amiante de 20 centimètres de long; 5° enfin la nacelle en platine contenant la substance disposée à 10 centimètres de l'orifice. On remplit le tube d'oxygène et, en continuant le courant avec une vitesse de 100 centimètres cubes par minute, on chauffe d'abord au rouge la partie antérieure qui contient la chaux et l'asbeste, puis on commence à décomposer et à brûler la matière. Le chlore et le soufre se retrouvent dans la chaux. Le contenu du tube est dissous dans l'acide nitrique; on filtre, on

lave et on dose l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique par les procédés connus.

Procédé de Kekulé. — Beaucoup de matières chlorées, bromées, iodées abandonnent leur chlore, leur brome ou leur iode lorsqu'on les traite à plusieurs reprises par l'eau et par l'amalgame de sodium. La solution obtenue sert directement au dosage par le nitrate d'argent.

DOSAGE DES MÉTAUX. — Pour doser les métaux, il est nécessaire de détruire par combustion la matière organique associée, et de traiter les cendres par les méthodes connues.

Calcul des analyses.

Les analyses décrites plus haut donnent :

Le carbone, sous forme d'acide carbonique ;

L'hydrogène, sous forme d'eau ;

L'azote, en volume et en poids.

Soit, pour M de matière, C le poids d'acide carbonique, Aq le poids d'eau.

On multiplie C par 3 et on divise le produit par 11 jusqu'à ce que l'on soit arrivé à une période pour la fraction ; le résultat est divisé par M en prenant généralement deux chiffres entiers et deux décimales. On a ainsi la quantité de carbone pour 100 de matière.

Le poids Aq d'eau est divisé par 9 avec un nombre suffisant de décimales, et le quotient est divisé par M en prenant généralement deux chiffres entiers si le premier est égal à 1, ou un seul s'il est supérieur à 1. Il est du reste facile de voir si l'on doit prendre un ou deux chiffres entiers.

Dans l'exemple de la page 44, on a

$$M = 0,6299. \quad \text{CO}^2 = 1,9848. \quad \text{H}^2\text{O} = 0,7955.$$

$$\frac{1,9848 \times 3}{11} = 0,54130909.$$

0,6299 matière contiennent 0,5413... de carbone,

$$100 \text{ matière contiennent } \frac{0,5413 \dots \times 100}{0,6299} \text{ carbone, ou } 85,95.$$

$$\frac{0,7955}{9} = 0,0884.$$

0,6297 matière contiennent 0,0884 hydrogène,

$$100 \text{ matière contiennent } \frac{0,0884 \times 100}{0,6299} \text{ hydrogène, ou } 14,03.$$

Le volume de l'azote est calculé en poids pour 100 de matière par un procédé analogue.

La différence entre 100 et C + H + Az pour 100 donne

O pour 100.

Les résultats ainsi déterminés servent à établir les rapports entre les nombres des atomes du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. A cet effet, on divise chacun par le poids atomique de l'élément correspondant.

Pour le carbure de l'exemple précédent, on a

$$\frac{85,93}{12} = 7,16,$$

$$\frac{14,03}{1} = 14,03,$$

résultats qui se traduisent par la formule $C_{11}H^8$.

Avec l'aniline on a trouvé pour 100 :

Carbone.	77,40
Hydrogène.	7,65
Azote	15,09
	100,14
Oxygène.	0,00

$$\frac{77,4}{12} = 6,45 \quad \text{atomes de carbone.}$$

$$\frac{7,65}{1} = 7,65 \quad \text{atomes d'hydrogène.}$$

$$\frac{15,09}{14} = 1,0778 \quad \text{atomes d'azote.}$$

En calculant pour 1 atome d'azote, nous divisons 6,45 et 7,65 par 1,0778, et nous trouvons :

Carbone	5,98
Hydrogène.	7,09
Azote	1

ce qui équivaut à la formule C^6H^7Az .

Dans beaucoup de cas, lorsque le corps renferme de l'oxygène, on peut hésiter entre plusieurs formules qui se rapprochent sensiblement des nombres trouvés. La question ne peut alors être résolue que par l'examen des produits dérivés dans des réactions multiples.

Citons comme exemple ce qui est arrivé pour l'alizarine et la purpurine. Pendant longtemps on envisagea ces corps comme des dérivés de la naphthaline, en représentant leur composition par les formules :

$C^{10}H^8O^5$ (Alizarine.)	$C^{20}H^{12}O^7$ (Purpurine.)
Carbone 69,0	65,9
Hydrogène 3,4	3,3

Aujourd'hui que l'on sait que ces corps se rapportent au groupe de l'anthracène, on leur donne les formules :

$C^{14}H^8O^5$	$C^{14}H^8O^5$
Carbone 70,0	65,6
Hydrogène 3,3	3,2

Il ne suffit pas d'établir les nombres relatifs des atomes de carbone, d'hydrogène, etc., qui sont associés dans un composé, données que fournit avec plus ou moins de certitude l'analyse élémentaire; il est, de plus, indispensable d'arriver à la valeur réelle du poids moléculaire, les réactions se passant entre des nombres entiers des diverses molécules qui sont en conflit. Plusieurs méthodes conduisent à la solution.

Pour les corps susceptibles d'être volatilisés et dont on peut déterminer la densité de vapeur, le procédé le plus général consiste à ajouter cette constante physique à l'analyse quantitative élémentaire. On choisit, parmi les divers multiples de l'expression la plus simple fournie par l'analyse, celui qui représente le poids de 2 volumes, le volume de 1 d'hydrogène étant pris pour unité de comparaison, ou encore celui qui correspond à un volume égal à celui de 18 parties d'eau.

EXEMPLE : Les pétroles du Caucase fournissent une série nombreuse de carbures bouillant depuis 70° jusqu'à 350° et au-dessus; l'analyse pour tous ces carbures conduit aux rapports atomiques simples CH^2 . Il est évident, *à priori*, que l'isomérisie de ces corps n'est qu'apparente. En effet, en prenant leur densité de vapeur, on trouve des nombres qui augmentent à mesure que le point d'ébullition s'élève, et qui conduisent aux formules C^mH^{2m} , $m = 6, 7$, etc.

Les procédés pour la détermination des densités de vapeur se trouvent décrits au tome I, p. 101; depuis la publication de ce dernier volume, M. V. Meyer a fait connaître une nouvelle méthode simple et rapide, qui est actuellement très employée dans les laboratoires de chimie. Nous profiterons de l'occasion qui se présente ici pour combler cette lacune.

Le procédé dont il est question était destiné, dans la pensée de l'au-

teur, à permettre des déterminations sur des corps à points d'ébullition très élevés, pour lesquels les autres méthodes ne réussissaient pas.

Le principe n'en est pas absolument nouveau. Dans une enceinte remplie d'air et portée à une température suffisamment haute, on introduit à un moment donné un poids connu de produit et l'on recueille l'air déplacé par la vapeur.

L'enceinte chaude est formée par un tube en verre (fig. 20) de

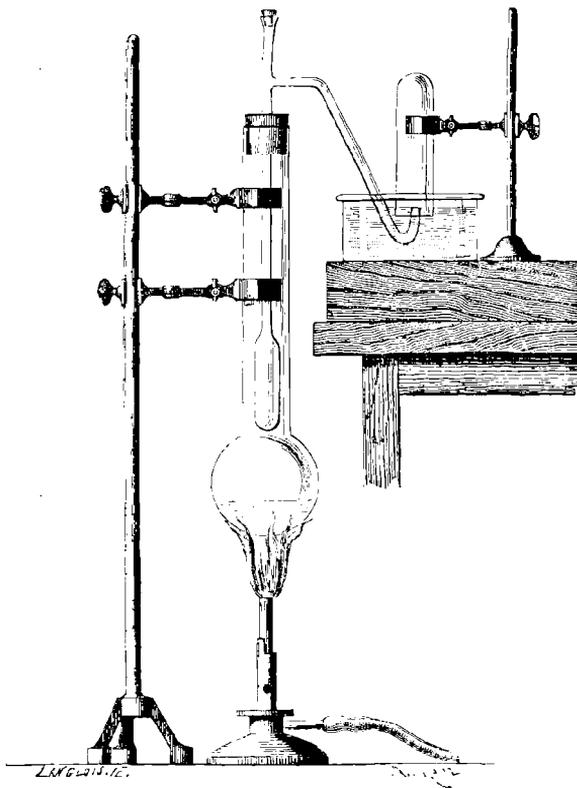


Fig. 20. — Appareil de M. V. Meyer pour les densités de vapeur.

20 centimètres de longueur et d'une capacité de 100 centimètres cubes ; il est fermé par le bas et terminé à sa partie supérieure par un tube étroit de 60 centimètres de longueur et d'un diamètre intérieur de 6 millimètres. Le tube étroit porte, soudé latéralement aux $\frac{5}{6}$ de sa hauteur, un petit tube de dégagement de 1 millimètre de diamètre, offrant un renflement dans sa branche descendante ; enfin son extrémité se termine par une portion plus évasée se fermant par un bouchon en caoutchouc percé de deux canaux inégaux. Le canal central, qui est le plus

large, sert à fixer une petite éprouvette renversée en verre, d'un diamètre égal à celui du tube étroit, dans laquelle vient se loger le petit tube contenant la matière pesée ($0^{\text{gr}},05$ à $0^{\text{gr}},01$), dont on emploie une quantité suffisante pour déplacer, à l'état de vapeur, environ 50 centimètres cubes d'air. Ce petit tube est maintenu par l'extrémité recourbée et aplatie d'une tige en fer traversant le deuxième canal étroit et excentrique du bouchon. A un moment donné, il suffit de presser sur l'extrémité extérieure de la tige pour faire tomber le petit tube au fond du matras, où son choc est amorti et rendu inoffensif par un petit tampon ou lit d'amiante calcinée. On chauffe l'enceinte dans un bain de vapeur à température constante et assez élevée, et lorsque l'équilibre est établi, ce que l'on reconnaît par l'arrêt dans le dégagement de bulles de gaz, on adapte la cloche graduée sur l'orifice du tube abducteur qui plonge dans une cuvette remplie d'eau, on fait tomber la matière dans l'enceinte et l'on recueille l'air déplacé presque aussitôt. Le renflement du tube de dégagement est destiné à empêcher l'absorption de l'eau¹.

L'expérience se fait en quelques minutes, il ne reste plus qu'à mesurer le gaz expulsé, à la pression du moment et à la température connue t de l'air ambiant.

La substance est-elle altérable à l'air, on remplit préalablement l'enceinte avec du gaz azote. La formule qui donne la densité est indépendante de la température de l'enceinte; celle-ci n'a besoin d'être connue approximativement que pour permettre de faire l'essai à une distance suffisante du point d'ébullition.

Soient :

D la densité de vapeur ;

t la température de l'air ambiant ;

H la pression barométrique réduite à zéro ;

f la force élastique de la vapeur d'eau à t° ;

P le poids de la matière ;

V le volume d'air expulsé mesuré à t° et à la pression H .

On a

$$\begin{aligned} \Gamma &= P \times \frac{(1 + 0,00566 t) \times 760}{V(H - f) \times 0,001295} \\ &= P \times \frac{1 + 0,00366 t}{V(H - f)} \times 587780. \end{aligned}$$

Pour chauffer l'enceinte à une température suffisante, on choisit

1. Ce renflement et le dispositif décrit plus haut permettant de laisser tomber la matière dans l'enceinte chauffée, sans déboucher l'orifice, ne sont pas représentés dans la figure 20.

parmi les liquides volatils, à points d'ébullition connus, ceux qui conviennent à chaque cas particulier :

Eau, 100°; Xylène, 140°; Aniline, 182°; Benzoate d'éthyle, 215°;
Benzoate d'amyle, 261°,2; Diphénylamine, 310°.

Pour des températures supérieures à 310°, on fait usage de bains de plomb.

La méthode de V. Meyer sert aussi pour des températures rouges. Dans ce cas, l'enceinte est en porcelaine et chauffée dans un four Perrot.

• Lorsque la substance est fixe et impropre à donner un dérivé immédiat volatil, il est difficile de déterminer son poids moléculaire.

Pour les acides et les alcalis, l'analyse d'un sel, — sel d'argent ou de plomb pour les acides; sulfate, chlorure, chloroplatinate pour les bases, — peut encore fournir des renseignements utiles, qui limitent le problème sans le résoudre tout à fait. Si ces points d'appui font défaut, on reste absolument dans le vague.

LIVRE CINQUIÈME

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES COMPOSÉS DU CARBONE SÉRIE GRASSE OU COMPOSÉS A NOYAUX ARBORESCENTS

PREMIÈRE PARTIE

COMPOSÉS DONT LE NOYAU FONDAMENTAL NE RENFERME QU'UN ATOME DE CARBONE.

GROUPE MÉTHANIQUE OU FORMÉNIQUE.

Formène. — Dérivés chlorés, bromés, iodés, fluorés, cyanés, nitrés du formène. — Alcool méthylique; oxyde de méthyle; mercaptan méthylique, sulfure, sélénium, tellure de méthyle; éthers composés du méthyle, dérivés d'acides minéraux oxygénés; sulfates, sulfites, azotate, azotite, phosphates, phosphites, arsénates, arsénites, borate, silicate de méthyle. — Composés méthylométalliques. — Méthylamines; méthylphosphines; méthylhydroxylamine; diméthylhydrazine. — Acides oxyméthansulfoniques et leurs dérivés sulfurés. — Acide formique; formates; éthers formiques; formamide; nitrile formique; aldéhyde formique.

CHAPITRE PREMIER

FORMÈNE ET SES DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS, IODÉS, FLUORÉS, CYANÉS, NITRÉS

Formène, CH₄.

Méthane, gaz des marais, hydrogène protocarboné. — Gaz incolore, quasi permanent, combustible; densité = 0,5566.

Il se prépare (voir t. II, p. 152) :

1° En chauffant un mélange intime, à parties égales, d'acétate de soude sec et d'hydrate de baryte préalablement fondu (BaO²H²) :



2° En réduisant l'iode de méthyle par l'hydrogène développé à l'état naissant, par le couple zinc-cuivre de MM. Gladstone et Tribe¹.

Formène monochloré, CH⁵Cl.

Chlorure de méthyle, éther méthylechlorhydrique. — Gaz incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée; condensable en un liquide incolore, mobile, bouillant à — 25°,75, d'une densité égale à 0,99145 à cette température. Il est peu soluble dans l'eau, qui à 16° et à 765 millimètres de pression en absorbe 2,8 fois son volume.

Découvert en 1835 par MM. Dumas et Péligot, il a été décrit par ces savants sous le nom de chlorhydrate de méthylène. Ils le préparaient en chauffant un mélange de 2 parties de sel marin, 1 partie d'esprit de bois (alcool méthylique) et 3 parties d'acide sulfurique concentré. Sous l'influence d'une douce chaleur, on voit se dégager un gaz qui peut se recueillir sur l'eau².

Groves dissout 1 partie de chlorure de zinc fondu dans 2 parties d'esprit de bois, et fait passer de l'acide chlorhydrique gazeux dans la liqueur portée à l'ébullition³.

Depuis quelques années, le chlorure de méthyle est devenu un produit industriel et se livre condensé, à l'état liquide, dans des récipients métalliques en cuivre ou en fer émaillé assez résistants. M. C. Vincent, auquel on doit la création de cette nouvelle fabrication, obtient le chlorure de méthyle comme terme principal de la destruction pyrogénée du chlorhydrate de triméthylamine Az(CH⁵)³. CIII. La triméthylamine se forme en abondance pendant la décomposition sèche du résidu de l'évaporation des vinasses de betteraves; elle dérive probablement de la bêtaïne, base organique contenue dans la betterave⁴.

On a



La diméthylamine résultant de cette réaction est condensée dans l'acide chlorhydrique; le chlorhydrate, décomposé à son tour par la chaleur, se dédouble en chlorure de méthyle et méthylamine, qui finalement sera transformé en ammoniacque par une réaction analogue.

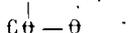
Le chlorure de méthyle, purifié par des lavages acides et alcalins, est recueilli dans un gazomètre, puis aspiré par une pompe et refoulé dans

1. On forme ce couple en arrosant de la tournure de zinc avec une solution étendue de sulfate de cuivre. Lorsque le cuivre est précipité, on décante et on lave avec précaution pour ne pas le détacher du zinc sous-jacent. Le tout étant recouvert d'eau, il se dégage de l'hydrogène d'une manière continue, en même temps qu'il se forme de l'hydrate d'oxyde de zinc.

2. Dumas et Péligot, *Annales de Physique et de Chimie*, 1835, t. LVIII, p. 25.

3. Groves, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 378.

4. La bêtaïne représente le triméthylglycocolle $\text{CII}^2 - \text{Az} (\text{CII}^5)^3$.

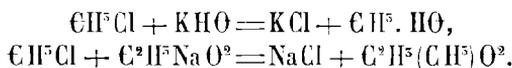


des réservoirs métalliques, où il se condense après avoir été convenablement séché.

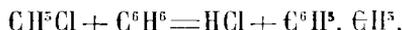
Il brûle avec une flamme blanche bordée de vert, en donnant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique. Mélangé à l'oxygène, il détone dans l'eudiomètre, en fournissant les mêmes produits plus une trace de chlore. 1 volume de chlorure consomme un peu plus de 1,5 volume d'oxygène (32 pour 19,5 ; 37 pour 24 Dumas).

En traversant un tube en porcelaine porté au rouge cerise, il se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et un gaz carburé brûlant avec une flamme jaune. Ce gaz a donné à MM. Dumas et Péligot, par combustion eudiométrique, à peu près son volume d'acide carbonique, en consommant 1,5 volume d'oxygène. Il se combine au chlore, sous l'influence de la lumière solaire¹.

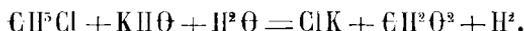
Le chlorure de méthyle fait assez facilement double décomposition avec les hydrates alcalins et les sels métalliques :



En présence du chlorure d'aluminium anhydre, il réagit sur la benzine et ses dérivés, en donnant de l'acide chlorhydrique et des dérivés plus ou moins méthylés de la benzine (Friedel et Crafts) :



Au contact de la chaux potassée chaude, il donne un chlorure alcalin, ainsi que les produits d'oxydation de l'alcool méthylique (acide formique et hydrogène) :



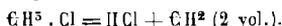
On utilise industriellement le chlorure de méthyle dans la préparation de la diméthylaniline et comme agent producteur de froid.

Formène bichloré, $\text{CH}^{\text{v}}\text{Cl}^{\text{v}}$.

Bichlorure de méthylène. — Liquide rappelant par son odeur la liqueur des Hollandais (chlorure d'éthylène); densité à 0° = 1,5604 (Boutlerow), 1,37777 (Thorpe); bout à 41°,6 (corrigé).

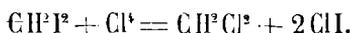
Pour le préparer, on fait arriver dans un ballon à trois tubulures, exposé à la lumière solaire, à peu près volumes égaux de chlore et de chlorure de méthyle; les gaz passent au sortir du ballon par deux réci-

1. Les résultats précédents conduiraient à faire supposer que le chlorure de méthyle s'est changé en méthylène, d'après l'équation



ipients condensateurs maintenus à la température ordinaire, et par un tube en U refroidi par un mélange de glace et de sel, dans lequel se condense la majeure partie du produit. Le chloroforme et le perchlorure de carbone (CHCl_3 et CCl_4) qui prennent naissance dans la même réaction, se séparent dans les deux premiers récipients.

Le chlorure de méthylène s'obtient plus pur en faisant arriver du chlore sur de l'iodure de méthylène placé sous l'eau :



Formène trichloré, CHCl_3 .

Chloroforme. — Liquide incolore, mobile, d'une odeur éthérée pénétrante et suave; se solidifie à -70° ; bout à $60^\circ,8$ ($61^\circ,2$ corrigé); densité à $0^\circ = 1,52637$ par rapport à l'eau à 4° .

Il prend naissance dans l'action du chlore sur le chlorure de méthyle; il suffit de forcer un peu la dose de chlore, en ne refroidissant pas beaucoup les premiers récipients dans l'opération décrite plus haut, pour n'obtenir guère que du chloroforme, le chlorure de méthylène, plus volatil, étant entraîné par les gaz. L'action ménagée du chlore sur le formène en donne également.

Le chloral, en présence des alcalis en solutions aqueuses, se dédouble facilement en chloroforme et en formiate. Cette réaction fournit le chloroforme le plus pur; on emploie 100 parties de chloral anhydre pour 300 parties de lessive de soude caustique d'une densité de 1,1 :



Industriellement, on prépare le chloroforme par l'action du chlorure de chaux sur l'alcool éthylique. On délaye dans l'eau 90 kilogrammes de chlorure de chaux et $5^k,5$ de chaux vive préalablement éteinte, de manière à former une bouillie claire. Le tout est versé dans un alambic suffisamment spacieux pour n'être rempli qu'à moitié; on ajoute en remuant $12^k,5$ d'alcool rectifié; on chauffe à la vapeur ou au bain-marie, pour déterminer la réaction et distiller le chloroforme.

On peut aussi mélanger 100 kilogrammes de chlorure de chaux à 28 pour 100, 40 litres d'eau et $12^k,5$ d'alcool à 90 pour 100. Après avoir fermé l'alambic, on laisse reposer pendant 12 heures; puis on chauffe doucement pour provoquer la réaction, qui ne tarderait pas à devenir tumultueuse si l'on ne cessait de chauffer aussitôt. On recueille environ 7 kilogrammes de chloroforme brut. Celui-ci est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau alcalinisée au carbonate de soude, décanté avec un entonnoir à robinet et distillé deux fois au bain-marie sur de l'acide sulfurique concentré.

D'après Belohoubek, la production du chloroforme au moyen de l'alcool et du chlorure de chaux avec excès de chaux serait due à la formation préalable de chloral, se dédoublant ultérieurement sous l'influence de la chaux.

Selon le même auteur, l'alcool méthylique pur, l'éther méthylalique et l'acétate de soude ne fourniraient pas de chloroforme sous l'influence du chlorure de chaux, comme on l'avait annoncé. L'esprit de bois n'en donnerait qu'en raison des impuretés (acétone, alcool éthylique, etc.) qu'il contient.

Le chloroforme pur n'est pas coloré à froid par l'acide sulfurique. On peut y reconnaître de faibles doses d'alcool au moyen de l'acide chromique en solution aqueuse; celui-ci est réduit par l'alcool, en présence de l'acide sulfurique étendu et ramené à l'état de sel de chrome vert. Le chloroforme pur n'exerce pas d'action marquée.

4 à 5 pour 100 d'alcool troublent le chloroforme lorsqu'on refroidit vers 0°, tandis qu'avec 5 à 10 pour 100 d'alcool le mélange reste limpide.

La présence dans le chloroforme du chlorure d'éthylène ($C^2H^4Cl^2$) se reconnaît au moyen d'une solution alcoolique de potasse, qui dégage du gaz éthylène monochloré brûlant avec une flamme verte sur les bords.

Le chloroforme est à peine soluble dans l'eau; il constitue un bon dissolvant pour une foule de substances organiques riches en carbone, — corps gras, résines, caoutchouc, — et pour le soufre, le phosphore, l'iode.

Il se décompose par la chaleur rouge en chlore, acide chlorhydrique, chlorures de carbone (C^2Cl^6 , C^2Cl^4) et dépôt de charbon.

On a utilisé cette propriété pour rechercher la présence du chloroforme dans les cas d'empoisonnement. Un courant d'air est dirigé par aspiration à travers la liqueur (sang par exemple) soumise à l'examen; les gaz traversent ensuite un tube en verre chauffé au rouge, et se rendent enfin dans une solution de nitrate d'argent. Dans le cas de la présence d'un composé chloré volatil, on voit se produire un précipité blanc de chlorure d'argent.

Aidé du concours de la chaleur, le chloré convertit le chloroforme en perchlorure de carbone :



On arrive au même résultat avec le perchlorure d'antimoine. Inversement, l'hydrogène naissant ramène le chloroforme à l'état de bichlorure de méthylène ou même de formène.

Avec le zinc et l'acide sulfurique étendu, on obtient le formène bi-

chloré :



En présence de l'alcool, la poudre de zinc donne du formène :



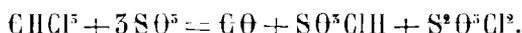
L'amalgame de potassium conduit à l'acétylène :



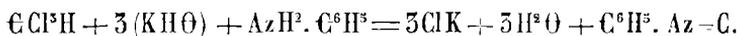
Une solution alcoolique de potasse le dédouble, d'après l'équation



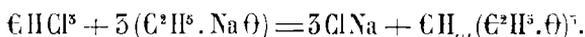
L'acide sulfurique anhydre provoque la réaction suivante :



Le chloroforme chauffé avec un mélange d'aniline et de potasse alcoolique donne de la phénylcarbylamine, dont l'odeur caractéristique permet de reconnaître de petites quantités de formène trichloré :



Avec l'alcoolate de sodium et le chloroforme, on obtient l'éther formique tribasique :

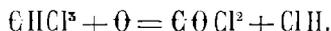


Dans cette réaction C HCl^3 se comporte comme la trichlorhydrine d'un alcool trivalent $\text{C H}_{\dots} (\Theta \text{H})^3$.

Au rouge, le chloroforme et l'ammoniaque réagissent d'après l'équation

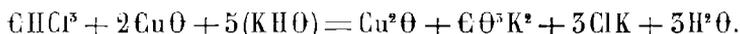


L'acide chromique convertit le chloroforme en oxychlorure de carbone :



En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans du chloroforme sous l'eau, on obtient un précipité cristallin, blanc, instable, composé de 2 molécules de chloroforme pour 1 molécule d'hydrogène sulfuré, $2 (\text{C HCl}^3) \cdot \text{H}^2 \text{S}$.

Le chloroforme réduit la solution tartrocuvrique de Fehling :



On peut utiliser cette réaction pour doser le chloroforme.

Usages. — Dans ces derniers temps, le chloroforme est devenu un

agent précieux pour arriver à des synthèses organiques. On l'emploie notamment avec le chlorure d'aluminium anhydre, pour réaliser celles des dérivés phényles du formène.

Il doit son importance à ses propriétés anesthésiques. Administré en vapeur, par l'intermédiaire des voies respiratoires, il provoque la suspension momentanée de la sensibilité. Malheureusement il tend aussi à enrayer les fonctions de la vie animale, telles que les battements du cœur; aussi doit-on constamment surveiller les sujets soumis à son influence.

Formène perchloré, CCl_4 .

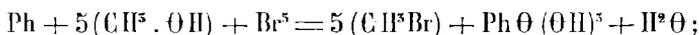
Perchlorure ou tétrachlorure de carbone. — Liquide incolore, mobile, insoluble dans l'eau, à odeur éthérée rappelant celle du chloroforme. Densité à $0^\circ = 1,6298$; bout à $78^\circ,4$.

Il se prépare par l'action du chlore sur le chlorure de méthyle ou sur le chloroforme, ou bien par l'action du chlore sur le sulfure de carbone au rouge, ou à la température ordinaire, en présence d'un peu de chlorure d'antimoine (voir t. II, p. 524).

Formène monobromé, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Éther méthylbromhydrique. — Liquide incolore, bouillant vers 43° (Is. Pierre); à $4^\circ,5$ sous une pression de $757^{\text{mm}},6$ (Merrill). Densité à $0^\circ = 1,732$; il ne se solidifie pas à -35° .

Pour le préparer, on ajoute peu à peu 400 grammes de brome à un mélange de 31 grammes de phosphore rouge et de 160 grammes d'alcool méthylique. On laisse la réaction s'opérer à basse température :



puis on chauffe légèrement pour distiller le bromure de méthyle, que l'on condense au moyen d'un mélange réfrigérant. Le produit brut est lavé à l'eau glacée légèrement alcalinisée et rectifié sur du chlorure de calcium.

Le bromure de méthyle forme avec l'eau un hydrate qui n'est stable qu'à basse température.

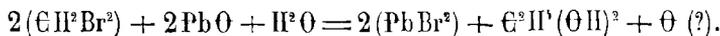
Formène dibromé, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

Bromure de méthylène. — Liquide incolore. Densité à $11^\circ,5 = 2,0844$; bout de 80° à 82° .

Ses réactions le rapprochent du chlorure de méthyle.

Boutlerow a cherché à l'obtenir par l'action du brome sur le biiodure de

méthylène. Il se sépare de l'iode et il se forme probablement $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}^2$. Cependant le produit de cette réaction n'a pas été examiné davantage. Steiner le prépare par le procédé qui sert à obtenir le bromure d'éthyle bromé. On chauffe en vase clos et en quantités théoriques du bromure de méthyle et du brome. L'action est complète après 3 à 4 heures, la température étant maintenue à 250° . Le brome disparaît et il se forme beaucoup d'acide bromhydrique. Chaque tube ne doit contenir que 20 à 25 grammes de matière, afin d'éviter les pressions trop fortes. Le contenu est lavé à l'eau alcaline, séché et fractionné; il se scinde en formène bibromé bouillant vers 80° et en bromoforme bouillant vers 150° . Ce dernier corps domine toujours. Le dibromure de méthylène chauffé durant quelques heures, en vase clos, à 150° , avec 20 parties d'eau et un excès d'oxyde ou de carbonate de plomb, fournit du bromure de plomb et du glycol éthylénique avec traces d'oxyde d'éthylène :



Formène tribromé, C_2HBr^3 .

Bromoforme. — Liquide incolore, se solidifiant à $+2^\circ,5$; bout à 150° ($151,2$ corrigé).
Densité à 0° par rapport à l'eau à $4^\circ = 2,85413$.

Il prend naissance :

1° Par l'action du brome sur le bromure de méthyle à 250° .

2° Par l'action de l'hypobromite de soude ou de potasse sur l'alcool ordinaire. On ajoute peu à peu du brome à une solution froide de potasse caustique dans son poids d'alcool; au bout d'un certain temps le bromoforme se sépare; il est lavé et rectifié.

3° Si l'on verse peu à peu du brome dans une solution concentrée de citrate de potasse, jusqu'à ce qu'il cesse d'être absorbé et si l'on chauffe légèrement, il se produit un abondant dégagement d'acide carbonique et il se précipite une huile incolore dont le principe le plus volatil est du bromoforme. Les malates alcalins se comportent de même (Cahours).

Du reste, un grand nombre de composés organiques soumis à l'influence du brome, en présence d'un alcali, sont susceptibles de donner du bromoforme.

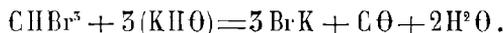
Loewig l'a obtenu dès 1832, en distillant du bromal avec une solution aqueuse de potasse caustique employée en excès :



Le brome commercial est souvent souillé par une huile lourde, incolore, en grande partie formée de bromoforme. Ce produit secondaire prend

naissance par l'action du brome sur les matières organiques contenues dans les eaux mères d'où on retire le brome.

Les alcalis n'agissent pas sur le bromoforme de la même façon que sur le chloroforme, en donnant un bromure et un formiate. Au contact de la potasse caustique en poudre, le bromoforme s'échauffe et se résout en oxyde de carbone pur, eau et bromure alcalin :



La réaction s'effectue-t-elle en présence de l'alcool, on constate le fait très curieux de la décomposition simultanée de l'alcool en ses constituants (eau et éthylène), et cela dans des rapports assez constants, quel que soit le degré de concentration de la solution alcoolique de potasse. Pour 3 molécules de bromoforme décomposées, il y a environ 1 molécule d'alcool de dédoublée. Le volume de CO est à celui de C²H⁴ comme 3 est à 1 (Hermann). Ce résultat a été confirmé par les recherches ultérieures et plus récentes de Long.

Formène perbromé, CBr⁴.

Solide, cristallisé en tables, fusible à 92°,5; bout à 189°,5.

Il s'obtient par l'action du brome sur le bromoforme, à 150°, en présence d'un peu d'iode (voir t. II, p. 527).

Formène trichloromonobromé, CBrCl³.

. Liquide bouillant à 104°,5. Densité à 0° = 2,058.

Il se forme dans l'action du brome sur le chloroforme. On chauffe pendant 6 à 8 heures à 170-185°, en tube scellé, un mélange de 1 molécule de brome et de 1 molécule de chloroforme. Le contenu du tube est d'abord lavé à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, séché sur du chlorure de calcium et rectifié; on recueille ce qui passe vers 104° (Friedel et Silva; Paterno).

Le bromure correspondant à l'acide méthylsulfonique trichloré, CCl³SO²Br, se dédouble sous l'influence de l'alcool en acide sulfureux et en chlorobromure de carbone :



Le formène trichloromonobromé ne réagit pas sur le sodium à l'ébullition; avec le potassium, on a observé une violente explosion.

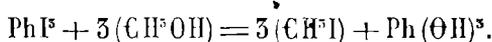
Formène monoiodé, C₂H₅I.

Iodure de méthyle. — Liquide incolore. Densité à 0° = 2,1992; bout à 44°; soluble dans 125 fois son volume d'eau à 15°.

On l'obtient aisément en distillant 1 partie de phosphore, 8 parties d'iode et 12 à 15 parties d'esprit de bois. On dissout l'iode dans l'esprit de bois, puis on ajoute peu à peu le phosphore.

Lorsque la première action est calmée, on distille. Le liquide qui passe est additionné d'eau pour précipiter l'iodure de méthyle.

Celui-ci est lavé, séché sur du chlorure de calcium, puis distillé au bain-marie, sur du massicot. Le phosphore ordinaire est avantageusement remplacé par le phosphore rouge :

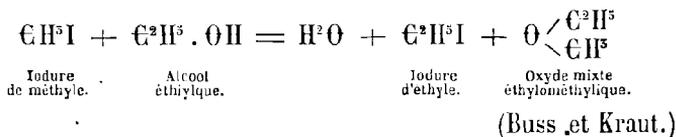


En chauffant à 100°, dans une bouteille à vin de champagne, 26,2 parties d'iodure de méthyle et 400 grammes d'eau, Niederist a constaté le dédoublement complet de l'iodure en alcool méthylique et en acide iodhydrique :



Cette réaction est générale et s'applique aux autres iodures des radicaux alcooliques.

Si l'on remplace l'eau par l'alcool, en chauffant à 125°, on a

**Formène bilodé, C₂H₄I₂.**

Biiodure de méthylène. — Huile jaunâtre, très réfringente, ne mouillant qu'imparfaitement le verre. Densité à 5° = 3,342; se solidifie à + 2° en une masse composée de lamelles cristallines brillantes, fusibles à 4°; au moment de la cristallisation, il y a diminution notable de volume. Bout entre 180° et 182° en se décomposant partiellement.

Boutlerow¹ l'a obtenu par l'action de l'éthylate de sodium sur l'iodoforme.

On verse peu à peu sur de l'iodoforme en poudre, contenu dans un matras spacieux, une solution moyennement concentrée d'éthylate de sodium préparée par la dissolution du sodium dans beaucoup d'alcool absolu. On chauffe quelques instants au bain-marie; il s'établit une vive

1. *Annales de Physique et de Chimie* (3), t. LIII, p. 515.

ébullition, à la suite de laquelle la liqueur a perdu sa réaction alcaline. On ajoute alors une nouvelle quantité d'éthylate et on réchauffe. En continuant ainsi jusqu'à emploi de 3 molécules d'éthylate pour 1 molécule d'iodoforme, le liquide finit par conserver une réaction faiblement alcaline.

On étend d'eau et on neutralise la liqueur par un peu d'acide. Après 24 heures, il s'est séparé une huile brune; celle-ci est décantée, lavée à l'eau et distillée avec de l'eau dont la vapeur entraîne le produit; on sèche sur le chlorure de calcium.

En même temps que l'iodure de méthylène, il se forme divers acides gras de la série $C^2H^{2n}O^2$, depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque. La réaction est donc trop complexe pour pouvoir être résumée par une équation simple.

Le même produit prend aussi naissance dans l'action de l'iode sur l'éthylate de sodium; comme il se forme tout d'abord, dans ce cas, de l'iodoforme, on peut supposer que le formène biiodé résulte d'une action secondaire entre l'iodoforme et l'éthylate.

L'iodoforme ou le chloroforme étant chauffés en vase clos avec une solution aqueuse concentrée d'acide iodhydrique sont convertis en biiodure de méthylène :



(Lieben).

Cette réaction a été utilisée pour la préparation du formène biiodé.

L'acide iodhydrique aqueux, bouillant à 127°, attaque trop lentement l'iodoforme à cette température pour que l'on puisse opérer en vase ouvert; mais si l'on ajoute un peu de phosphore, l'action devient très rapide et énergique. Un ballon de 1 litre de capacité, contenant 200 grammes d'acide iodhydrique bouillant à 127° et 50 grammes d'iodoforme, est muni d'un réfrigérant vertical à reflux. Ce dernier, à son extrémité supérieure, est muni d'un tube en T, dont la branche verticale peut être fermée par un bouchon et sert à l'introduction du phosphore en petits fragments, tandis que la branche horizontale permet l'écoulement du gaz iodhydrique. On porte à l'ébullition le contenu du ballon et on y fait tomber du phosphore en petits fragments, tant que la liqueur se recolor en brun; on réajoute ensuite 100 grammes d'iodoforme et la dose voulue de phosphore.

En chauffant 1 molécule de biiodure de méthylène avec 2 molécules d'acétate d'argent, Boutlerow a obtenu le diacétate de glycol méthylénique $C^2H^2 < \begin{matrix} \theta \\ \theta \end{matrix} . C^2H^2\theta$, dont on n'a pas pu retirer le glycol correspondant.

Formène trifodé, CHI_3 .

Iodoforme. — Feuilletts ou tables minces, hexagonales ; fusible à 119° ; il se décompose par la chaleur et ne peut être distillé, si ce n'est avec le concours de la vapeur d'eau.

Il fut obtenu par Sérulas en 1822, par l'action du potassium ou mieux de la potasse sur une solution alcoolique d'iode. Sa synthèse, aux dépens de l'alcool, est si facile, que Lieben en a tiré parti pour déceler la présence de petites quantités d'alcool étendu de beaucoup d'eau. A cet effet, on chauffe le liquide dans un tube à essais, on ajoute quelques parcelles d'iode et enfin quelques gouttes de potasse, assez pour décolorer le liquide. Il se sépare aussitôt un dépôt jaune et cristallin d'iodoforme, pour peu que la dose d'alcool ne soit pas trop faible. Cette réaction peut accuser $1/2000$ de produit. Il convient de ne pas employer un excès de potasse et de ne pas faire bouillir après l'addition de l'iode et de l'alcali, afin de ne pas volatiliser l'iodoforme. On ne doit pas perdre de vue cependant que l'alcool n'est pas le seul composé organique susceptible de donner de l'iodoforme sous l'influence de l'iode et des alcalis. Lieben, qui a étudié la question à ce point de vue avec beaucoup de soin et rectifié quelques-unes des données publiées antérieurement, range parmi les produits aptes à fournir de l'iodoforme les composés suivants : Acétone, aldéhyde éthylique, acétate d'éthyle, aldéhyde butyrique, alcool butylique primaire normal, alcool butylique secondaire, alcool caprylique de l'huile de ricin, hydrure d'amyle, alcool méthylique, méthylbenzoyle, butyrate de méthyle, méthylbutyryle, acide lactique ordinaire, acide sarcolactique, aldéhyde propionique, alcool propylique normal, essence de térébenthine, acide méconique, acide quinique.

Parmi la longue liste de corps qui ont donné un résultat négatif, nous relevons les corps suivants : Acide formique, acide butyrique, alcool butylique de fermentation, alcool amylique, acide succinique, sucres et en général principes hydrocarbonés, acides oxalique, malique et citrique, glycérine, glycol.

Il résulte de l'analyse de ces données que ce sont les corps renfermant des groupes CII^3 . CO . $\text{C} \dots$ ou CII^3 . $\text{CH}(\text{OH})$. $\text{C} \dots$ ou tout au moins un groupe CH^3 qui sont susceptibles d'engendrer de l'iodoforme.

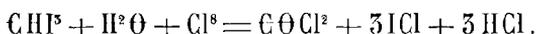
Pour préparer l'iodoforme, M. Filhol fait dissoudre 2 parties de cristaux de soude dans 10 parties d'eau ; il ajoute 1 partie d'alcool, et, après avoir porté le mélange à 60 ou 80° , il y projette par petites portions 1 partie d'iode. A la fin de l'opération, on voit se déposer de l'iodoforme au sein de la liqueur chaude. L'eau mère de ces premiers

cristaux est portée à nouveau à 70°, additionnée de carbonate de soude et d'alcool, puis traitée par un courant rapide de chlore qui met de l'iode en liberté; on agite pour favoriser la réaction, ce qui amène la séparation de nouvelles doses d'iodoforme.

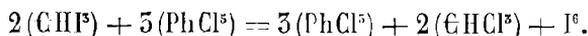
On obtient aussi ce corps en ajoutant de l'hypochlorite de chaux à une solution alcoolique d'iodure de potassium et en cessant les additions dès que la liqueur ne se colore plus.

Le dépôt qui prend naissance par refroidissement se compose d'un mélange d'iodoforme et d'iodate de chaux que l'on sépare au moyen de l'alcool (Cornélis et Gille). L'iodoforme se décompose par la chaleur, avec production de vapeurs d'iode, d'acide iodhydrique et dépôt de charbon.

Le chlore humide le dédouble d'après l'équation



Le perchlorure de phosphore donne du chloroforme et de l'iode :

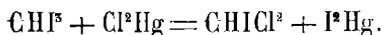


L'acide iodhydrique le change en iodure de méthylène. L'alcoolate de sodium provoque une réaction assez complexe : outre le biiodure de méthylène qui se précipite sous la forme d'une huile, après addition d'eau, on a constaté la présence de l'acide acrylique et de l'acide éthyl-lactique.

Formène bichloromonoiodé, $\text{C}\Theta\text{HCl}^2\text{I}$.

Liquide bouillant à 131°. Densité = 2,454 à 0°.

Il prend naissance par l'action ménagée du perchlorure de phosphore sur l'iodoforme ou par celle du bichlorure de mercure sur le même produit :



Formène dibromonoiodé, $\text{C}\Theta\text{HBr}^2\text{I}$.

Solide, cristallisé, fusible à + 6°, se solifie à 0°.

On l'a préparé par l'action du brome sur l'iodoforme.

Formène périodé, CI^4 .

Octaèdres réguliers, rouge foncé. Densité à 20° = 4,32.

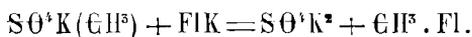
Se forme par l'action de l'iodure d'aluminium sur le perchlorure de

carbone. L'acide iodhydrique et même l'eau bouillante le convertissent en iodoforme (voir t. II, p. 528).

Formène fluoré, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Fl}$.

Éther méthylfluorhydrique. — Gaz incolore, d'une odeur étherée agréable; peu soluble dans l'eau, dont 100 parties en absorbent 166 à 15°.

MM. Dumas et Péligot l'ont préparé en chauffant doucement un mélange de fluorure de potassium et de sulfoforménate de potassium :

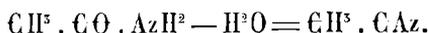


Le gaz qui se dégage est lavé à l'eau; l'opération peut se faire dans des vases en verre.

Formène cyané, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CAz}$.

Cyanhydrate de méthylène; acétonitrile. — Liquide incolore, soluble, bouillant à 81°,6; densité à 0° = 0,8052.

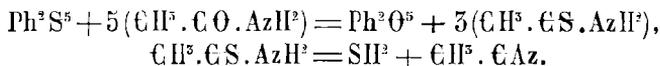
Il prend naissance par déshydratation de l'acétamide, au moyen de l'acide phosphorique anhydre :



M. L. Henry le prépare par l'action du quintisulfure de phosphore sur l'acétamide¹. Cette méthode est du reste générale et s'applique à la préparation d'autres nitriles.

Elle est fondée sur la facilité avec laquelle le quintisulfure de phosphore échange son soufre contre de l'oxygène, et sur l'instabilité des combinaisons sulfhydriques des nitriles.

Pour 1 molécule de sulfure de phosphore on emploie 5 molécules d'amide; on a



Il suffit de chauffer légèrement le mélange au bain d'huile pour

1. L'acétonitrile appartient plutôt au groupe des composés dont le noyau fondamental est constitué par union de 2 atomes de carbone et sa synthèse aux dépens de l'acide acétique le rattache à ce groupe. Cependant, en raison de ses caractères chimiques et de sa formation par double échange entre un cyanure alcalin et le sulfométhylate de potassium,

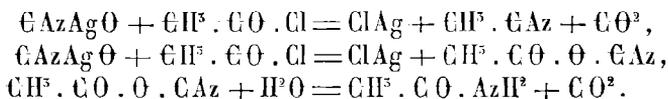


on est en droit de l'envisager comme un produit de substitution cyanée de formène. Comme de plus les nitriles ou cyanures alcooliques servent de termes de passage d'un groupe en C^5 au groupe $\text{C}^n + 1$, nous classerons ces corps comme dérivés des carbures forméniques.

2. *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 127.

provoquer la réaction. Il se dégage abondamment de l'hydrogène sulfuré, en même temps qu'il se sépare de l'acétonitrile que l'on distille. Le produit, qui représente 50 pour 100 de la quantité théorique, est lavé à la soude concentrée, digéré avec de l'oxyde de plomb, séché sur du chlorure de calcium et rectifié au thermomètre.

Si l'on ajoute peu à peu 1 molécule de cyanate d'argent à 1 molécule de chlorure d'acétyle refroidi, il se forme du chlorure d'argent; la masse pâteuse obtenue étant soumise à la distillation donne un liquide volatil au-dessous de 400°, dont une partie est décomposable par l'eau avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acétamide: c'est le cyanate d'acétyle. La partie qui n'est pas modifiée et que l'on sépare par distillation après l'action de l'eau est de l'acétonitrile pur. On a



L'acétamide surchauffée de quelques degrés au-dessus de son point d'ébullition se dédouble en acétonitrile et en eau; l'eau formée décompose une petite quantité d'acétamide en ammoniacque qui s'échappe et en acide acétique. Lorsqu'il s'est accumulé une certaine dose d'acide acétique, il ne se forme plus que de l'eau et de l'acétonitrile.

Cette réaction fournit un mode simple et avantageux de préparation. On ajoute à de l'acétamide un peu d'acide acétique cristallisable et on chauffe vivement dans un ballon surmonté d'un tube Le Bel et Henninger, assez long pour que l'acétamide ne puisse pas passer: 4 à 5 boules suffisent. Le liquide distillé est séché sur du carbonate de potasse. Il est nécessaire de faire bouillir pendant une semaine, jour et nuit, pour décomposer 500 grammes d'acétamide, mais les rendements sont théoriques et le produit obtenu est pur (Demarçay¹).

Le cyanure de méthyle se trouve en mélange avec du sulfure de carbone et de l'alcool éthylique dans les produits légers extraits par fractionnement des benzines brutes du goudron de houille. Sa séparation d'avec la benzine d'une part et d'avec la sulfure de carbone d'autre part est fondée sur la méthode des distillations fractionnées et sur ce fait intéressant que des mélanges d'alcool et d'acétonitrile ont des points d'ébullition inférieurs à ceux de l'alcool (78°,4), de l'acétonitrile (81°,6) et de la benzine (81°,5). Un mélange contenant 56 pour 100 d'alcool et 44 pour 100 de cyanure bout à 72°,6. Par fractionnement, on peut donc arriver assez aisément à un produit bouillant vers 75°,8 et contenant 70 pour 100 de cyanure de méthyle et 30 pour 100 d'alcool.

1. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 156.

En général, par la distillation fractionnée d'un mélange d'alcool et de cyanure de méthyle, on obtient d'abord un produit contenant 50 pour 100 d'alcool, puis de l'alcool ou du cyanure plus riche, suivant qu'on opère sur un mélange contenant plus ou moins de 56 pour 100 d'alcool.

Pour séparer le cyanure de l'alcool, il convient donc de soumettre le mélange à la distillation fractionnée, pour classer les produits; puis on fait dissoudre la plus grande quantité possible de chlorure de calcium dans le mélange bouillant à la température minima, afin d'absorber l'alcool; on distille au bain-marie et on soumet de nouveau le produit recueilli à la distillation fractionnée. On obtient ainsi facilement du cyanure de méthyle très riche, dont on élimine les dernières traces d'alcool par une distillation sur une petite quantité d'acide phosphorique anhydre, suivie d'une rectification.

Lorsque le cyanure de méthyle contient des traces d'alcool, l'acide phosphorique qu'on y ajoute se transforme en un magma pâteux restant comme résidu de la distillation. Si, au contraire, le cyanure est pur, l'acide phosphorique s'y dissout abondamment à froid, et après distillation d'une partie du produit le liquide de l'appareil se prend en une masse gélatineuse, transparente, qui se scinde par l'action ultérieure de la chaleur en cyanure et en acide anhydre.

MM. Vincent et Delachanal, qui ont mis ces faits en lumière, proposent d'employer les produits légers des benzines de houille comme sources de cyanure de méthyle¹.

Le cyanure de méthyle brûle avec une flamme couleur fleur de pêcher. Il s'unit aux hydracides, plus aisément aux acides iodhydrique et bromhydrique qu'à l'acide chlorhydrique. Il se combine également directement et avec dégagement de chaleur à beaucoup de chlorures métalliques. Ces composés sont pour la plupart cristallisés :

Bromhydrate. $\text{C}^{\text{H}^3} . \text{C}^{\text{Az}} . 2 \text{BrH}$.	Cristaux fusibles entre 47° et 50°; sublimables à une température un peu plus élevée. Décomposable par l'eau d'après l'équation
	$\text{C}^{\text{H}^3} . \text{C}^{\text{Az}} . 2 \text{BrH} + 2 (\text{H}^2\text{O}) = \text{C}^2\text{H}^4 \text{O}^2 + \text{BrH} + \text{BrH} . \text{Az H}^5.$
$(\text{C}^{\text{H}^3} . \text{C}^{\text{Az}})^2 . \text{Fe Cl}^4$.	Crôtes cristallines blanches, sublimables.
$(\text{C}^{\text{H}^3} . \text{C}^{\text{Az}})^2 . \text{Sn Cl}^4$.	Composé blanc, cristallisé, sublimable.
$\text{C}^{\text{H}^3} . \text{C}^{\text{Az}} . \text{Sb Cl}^5$.	Cristaux blancs sublimables.
$\text{C}^{\text{H}^3} . \text{C}^{\text{Az}} . \text{Au Cl}^5$.	Poudre jaune-brun.

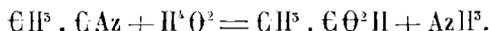
L'acide iodhydrique fumant chauffé à 130° avec l'acétonitrile donne de l'acide acétique et de l'iodure d'ammonium.

Avec le brome à 100°, on forme une combinaison cristallisée en

1. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 405.

prismes sublimables à 65°, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{AzBr}^2$, que l'eau dédouble en ammoniaque, acide bromhydrique, acide acétique et diacétamide dibromée $\text{AzH}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{O})^2$.

Sous l'influence des alcalis caustiques bouillants, le cyanure de méthyle subit le même dédoublement qu'avec les acides :



Acétonitriles chlorés.

On peut préparer les dérivés chlorés du cyanure de méthyle en déshydratant, par l'acide phosphorique anhydre, les amides des acides chloracétiques. On distille, à cet effet, au bain de sable, un mélange de quantités équivalentes des deux corps.

La réaction est assez nette, les rendements sont bons et les produits obtenus sont incolores. On rectifie après digestion par le carbonate de potasse sec.

Les trois dérivés chlorés se ressemblent et constituent des liquides incolores, à odeur piquante, irritant les yeux, volatils sans décomposition, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Les acides minéraux étendus les dédoublent à chaud en ammoniaque et en leurs acides respectifs.

Le tableau suivant donne la comparaison des propriétés physiques :

Composition.	Densité à l'état liquide.	Point d'ébullition non corrigé.
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{Az}$	0,79	81 à 82°
$\text{C}_2\text{H}^2\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{Az}$	1,204	123 à 124°
$\text{C}_2\text{HCl}^2 \cdot \text{C}_2\text{Az}$	1,374	112 à 115°
$\text{C}_2\text{Cl}^5 \cdot \text{C}_2\text{Az}$	1,459	83 à 84°

(L. Henry.)

Dérivés nitrés du cyanure de méthyle.

Nous rattachons à ces dérivés l'acide fulminique et l'acide fulminique, qui ont avec eux des rapports de parenté très accentués. Envisagé longtemps comme un polymère de l'acide cyanique, l'acide fulminique a été mieux connu, au point de vue de sa constitution, à la suite des recherches de Schischkoff, de Kekulé et de Steiner. Kekulé a proposé le premier de le considérer comme un dérivé nitré de l'acétonitrile ou tout au moins d'un isomère.

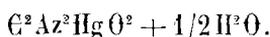
Acide fulminique, $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^2\text{O}^2$.

On ne connaît l'acide fulminique que sous forme de sels ; le fulminate de mercure est particulièrement important et a servi de point de départ à la plupart des recherches.

Ce sel prend naissance par l'action de l'acide nitrique sur le mercure en présence de l'alcool.

Liebig a décrit le procédé suivant pour la préparation du fulminate de mercure. On dissout à froid 3 parties de mercure dans 56 parties d'acide azotique d'une densité de 1,34 à 1,345, dans un matras spacieux pouvant contenir au moins 18 fois le mélange. Lorsque tout le mercure a disparu, on verse la solution dans 17 parties d'alcool à 92°, puis aussitôt après on reverse le tout dans le premier matras, qui est rempli de vapeurs nitreuses; on agite pour favoriser l'absorption de ces vapeurs. Après 5 à 10 minutes on voit apparaître des bulles de gaz; il tend à se produire une réaction tumultueuse, accompagnée de dégagement de vapeurs blanches; on calme cette réaction en versant peu à peu dans le vase 17 autres parties d'alcool. Le liquide, qui était d'abord devenu noir par suite de la séparation du mercure métallique, s'éclaircit et laisse déposer abondamment le fulminate. On obtient ainsi 4,6 parties de sel.

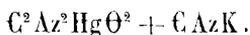
Tel qu'il se précipite au moment de sa formation, il offre au microscope l'apparence d'octaèdres rhombiques tronqués par les bases du prisme. Après recristallisation dans l'eau chaude, il se présente sous la forme de fines aiguilles blanches, soyeuses, qui, séchées à 100°, retiennent 1/2 molécule d'eau et dont la composition correspond à la formule



Il est soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud.

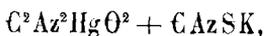
La chaleur, le frottement, un choc brusque ou le contact de l'acide sulfurique concentré en provoquent la décomposition, qu'accompagne une violente explosion. Le sel humide contenant environ 55 pour 100 d'eau résiste au frottement; aussi convient-il de le conserver sous l'eau ou tout au moins humide, avec 55 pour 100 d'eau.

En ajoutant du fulminate de mercure à une solution tiède et concentrée de cyanure de potassium, tant que le premier sel se dissout, on voit se séparer par refroidissement des aiguilles cristallines, constituées par une combinaison moléculaire des deux sels :

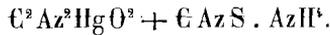


La solution aqueuse de ce produit, étant traitée par l'acide chlorhydrique étendu, laisse déposer du fulminate de mercure parfaitement pur et blanc. On peut utiliser ce fait pour purifier le fulminate de mercure.

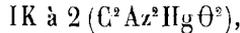
On connaît également une combinaison de fulminate de mercure et de sulfocyanure de potassium,



corps peu soluble, cristallisé en feuillets, ainsi que le composé ammoniacal correspondant :



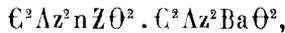
L'iodure de potassium s'unit au fulminate mercurique dans les rapports de



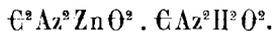
pour donner des feuillets cristallins insolubles.

Le zinc ou le cuivre, chauffés avec de l'eau en présence du fulminate de mercure, provoquent la séparation de ce dernier métal, avec formation de fulminates de zinc ou de cuivre.

Pour le *fulminate de zinc*, $\text{C}^2\text{Az}^2\text{ZnO}^2$, on fait réagir à froid 2 parties de zinc sur 1 partie de fulminate de mercure. Il se présente sous forme de tables rhombiques ; traité par l'eau de baryte, il donne un fulminate double

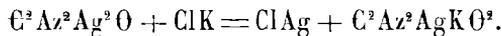


que l'acide sulfurique étendu convertit en fulminate acide de zinc



Ce dernier se transforme directement en fulminates doubles, en présence des oxydes métalliques.

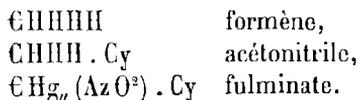
Le *fulminate d'argent* $\text{C}^2\text{Az}^2\text{Ag}^2\text{O}^2$ est un sel incolore, cristallisé en aiguilles, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 38 parties d'eau bouillante, soluble dans l'ammoniaque. Il détone plus facilement que le sel mercurique. Sous l'influence d'une solution de chlorure de potassium ou de sodium, il perd à chaud la moitié de son argent, en se changeant en sels doubles cristallisés :



En traitant par de l'acide azotique concentré la solution de ce sel double, on précipite l'acide $\text{C}^2\text{Az}^2\text{AgH}^2\text{O}^2$.

L'acide chlorhydrique enlève au fulminate d'argent la totalité du métal, avec destruction complète de l'acide fulminique.

Constitution de l'acide fulminique. — Kekulé envisagea le premier l'acide fulminique comme un dérivé nitrocyané du formène, appartenant au même type mécanique que le carbure, que le chloroforme et l'acétonitrile :

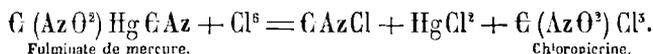


Il fait remarquer d'abord que l'existence du groupe AzO^2 dans les fulminates est établi par le fait de la production de la chloropicrine sous l'influence du chlore, et parce que la chaux sodée ne dégage qu'une partie de l'azote sous forme d'ammoniaque.

D'autre part, on peut, dans un grand nombre de réactions, éliminer la moitié de l'azote et du carbone à l'état de composés cyaniques, ce qui tend à établir dans la molécule d'un fulminate la présence du groupe CAz . Aucune des réactions de transformation des fulminates que nous allons passer en revue n'est contraire à cette vue, et beaucoup tendent à l'appuyer.

Action du chlore. — Si l'on dirige un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension du fulminate de mercure, le gaz est absorbé avec élévation de température; le sel se dissout entièrement et il finit par se séparer une huile jaune ou jaune-verdâtre en grande partie constituée par de la chloropicrine. L'eau mère retient du sublimé corrosif et du chlorure de cyanogène, que l'on dégage sous forme de gaz en chauffant légèrement.

L'équation suivante rend compte de cette réaction importante au point de vue de la constitution du fulminate :



Fulminate de mercure.

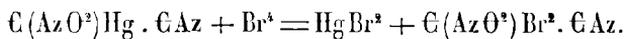
Chloropicrine.

En faisant bouillir du fulminate d'argent avec une solution d'hypochlorite de chaux, on obtient également et très facilement de la chloropicrine pure.

Action du brome. — L'action du brome sur le fulminate de mercure diffère de celle du chlore, en ce qu'à côté de la réaction parallèle engendrant du bromure de cyanogène et de la bromopicrine, réaction qui n'est que secondaire, il s'en produit une autre principale, qui laisse le groupe CAz fixé à la molécule dérivée. On a donc simultanément



et



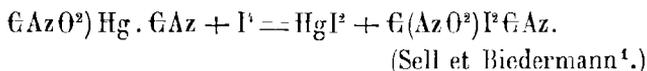
Fulminate de mercure.

Acétonitrile bibrômé mononitric.

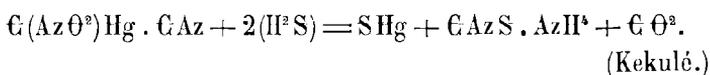
On verse peu à peu le brome dans de l'eau tenant en suspension du fulminate, en s'arrêtant lorsque la couleur rouge du brome cesse de disparaître. Aussitôt après on distille. Les vapeurs d'eau entraînent une huile qui se fige en cristaux incolores et dont l'odeur rappelle celle de la chloropicrine (Kekulé).

Action de l'iode. — Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'iode à de l'éther tenant en suspension du fulminate de mercure, en remuant constamment

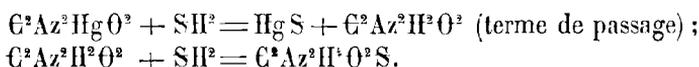
jusqu'à disparition du fulminate, il se forme de l'iodure mercurique rouge et un composé soluble dans l'éther, et cristallisant en prismes monocliniques fusibles à 86°, qui a la composition de l'acétonitrile biiodé monobromé. La réaction unique qui se passe est représentée par l'équation



Action de l'hydrogène sulfuré. — En traitant par l'hydrogène sulfuré une solution aqueuse chaude de fulminate de mercure, on obtient du sulfure de mercure, du sulfocyanure d'ammonium et de l'acide carbonique :



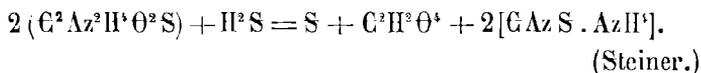
L'hydrogène sulfuré, en réagissant sur le fulminate mis en suspension dans l'éther anhydre, se comporte autrement. On a



Le composé $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^3\theta^3\text{S}$, que l'on peut envisager comme résultant de l'addition de H^2S à l'acide fulminique $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^2\theta^3$, est cristallisé et insoluble dans l'eau. Sous l'influence de l'eau chaude, il se dédouble en acide carbonique et en sulfocyanure d'ammonium :



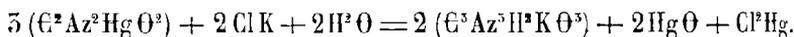
L'action ultérieure de l'hydrogène sulfuré le transforme en sulfocyanure d'ammonium et en acide oxalique, avec dépôt de soufre libre :



Action des chlorures alcalins. — Si à une solution à peu près saturée de chlorure de potassium portée à l'ébullition on ajoute par petites doses du fulminate de mercure (2 parties de fulminate humide pour 1 partie de chlorure de potassium), le sel se dissout et le liquide se colore en jaune clair. Après filtration à chaud, sur un entonnoir chauffé, il se sépare, par le refroidissement, un produit caséux, peu soluble à froid, constitué par un sel de potasse nouveau, le fulminurate de potasse, uni à de l'oxyde mercurique. Ce précipité est délayé dans l'eau, traité

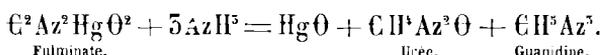
1. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 89.

par l'hydrogène sulfuré; le liquide filtré bouillant laisse déposer par le refroidissement des cristaux de fulminurate de potassium, $\text{C}^3\text{Az}^3\text{K}\text{H}^3\text{O}^5$. La réaction est représentée par l'équation



Action de l'ammoniaque. — Digéré à 80°, en vase clos, avec une solution alcoolique d'ammoniaque, le fulminate de mercure se change en fulminurate basique de mercure, en même temps qu'il se forme du carbonate d'ammoniaque.

Avec l'ammoniaque aqueuse, on obtient de l'oxyde mercurique, de l'urée et de la guanidine.



Si dans cette dernière réaction on ne constate pas la présence de l'acide fulminurique, cela tient à ce que cet acide, s'unissant à une partie de la guanidine formée, engendre des composés cristallisables, complexes, répondant aux formules brutes



corps qui apparaissent comme termes secondaires à côté de ceux qui figurent dans l'équation précédente.

Acide fulminurique, $\text{C}^3\text{Az}^3\text{H}^3\text{O}^5$.

L'acide fulminurique est monobasique et donne des sels de formule $\text{C}^3\text{Az}^3\text{H}^3\text{M}\text{O}^5$; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse possède une saveur agréable et une réaction acide. Il cristallise en prismes incolores et anhydres, par le refroidissement de sa solution alcoolique saturée à chaud.

Sa solution aqueuse colore en rouge foncé le bois de sapin.

À 145° l'acide fulminurique et ses sels se décomposent brusquement avec une sorte d'explosion.

L'acide sulfurique concentré le décompose sans le colorer avec production d'ammoniaque et dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Il en est de même de l'acide chlorhydrique concentré.

On arrose le fulminurate d'ammoniaque sec, réduit en poudre et employé par petites portions avec 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique concentré. La masse s'échauffe notablement; il se dégage de l'acide carbonique et la réaction peut devenir tumultueuse, si on ne refroidit pas en agitant; l'acide carbonique entraîne alors des vapeurs irritantes, qui se condensent sous forme de gouttes huileuses et se figent en cristaux inco-

lores, volatils, fusibles vers 40°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, inflammables et brûlant avec une flamme brillante. Ce corps représente le *cyanure* de méthyle mononitré $\text{C}^{\text{H}}(\text{AzO}^{\text{O}})$. C^{Az} .

Modère-t-on, au contraire, l'action de l'acide sulfurique, l'acide carbonique se dégage peu à peu et régulièrement. Lorsque l'effervescence cesse de se produire, même sous l'influence d'une élévation de température, la liqueur limpide et refroidie fournit par addition d'eau un précipité cristallin blanc, que l'on peut purifier après lavage par recristallisation dans l'eau bouillante. L'eau mère retient du sulfate d'ammoniaque.

Les cristaux ainsi obtenus sont solubles sans altération dans l'eau bouillante et dans les acides sulfurique et nitrique concentrés, insolubles dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther, fusibles avec décomposition vers 216°; chauffés sur une lame de platine, ils fondent et déflagrent. Leur composition correspond exactement à celle de l'acétonitrile mononitré; ils représentent sans doute un polymère de l'acétonitrile nitré. Avec le nitrate mercurique, la solution aqueuse de ce corps donne un précipité amorphe, floconneux $(\text{C}^{\text{H}}\text{Az}^{\text{O}})^{\text{O}}\text{Hg}$; avec le nitrate d'argent on obtient également un précipité. L'eau de baryte à l'ébullition en dégage de l'ammoniaque, avec production de carbonate de baryte et d'un acide non encore déterminé. Un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique réduit l'acétonitrile nitré; la liqueur renferme alors du sel ammoniac et une amine primaire donnant la réaction des carbylamines avec le chloroforme (Steiner).

Le brome versé dans une solution aqueuse de fulminurate de potassium est absorbé avec élévation de température; il se dégage de l'acide carbonique et il se sépare une huile qui cristallise bientôt, si on n'a pas ajouté un excès de brome. Elle offre la composition de l'acétonitrile bibromonitré $\text{C}(\text{AzO}^{\text{O}})\text{Br}^{\text{O}}$. C^{Az} .

Avec le chlorure de chaux, on obtient de la chloropicrine.

Une solution alcoolique d'ammoniaque additionnée d'acide fulminurique et chauffée en vase clos à 150° donne du carbonate d'ammoniaque et des corps amorphes floconneux, peu solubles dans l'eau froide, solubles en rouge dans les alcalis.

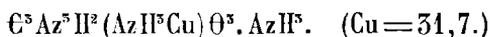
Nous avons vu plus haut dans quelles conditions on obtient le fulminurate de potassium. La solution de ce sel, additionnée de nitrate d'argent, fournit un précipité abondant, cristallin, de fulminurate d'argent, qui cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse chaude en aiguilles soyeuses groupées en houppes, décomposables au-dessus de 150°, sans explosion.

Le sel d'argent $\text{C}^{\text{H}}\text{Az}^{\text{O}}\text{H}^{\text{O}}\text{AgO}^{\text{O}}$, traité en présence de l'eau par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide chlorhydrique étendu, fournit l'acide libre.

Le sel ammoniacal est plus soluble que le sel de potassium, auquel du reste il ressemble beaucoup; il se forme dans l'action du sel ammoniacal sur le fulminate de mercure. — Parties égales de sel ammoniac et de fulminate sont bouillies avec 10 parties d'eau.

Les fulminurates solubles ne précipitent pas par les sels de cadmium ni par l'acétate neutre de plomb, mais bien par l'acétate basique.

Lorsque à une solution d'acide fulminurique contenant un sel cuivrique on ajoute un excès d'ammoniaque caustique, et qu'on porte ensuite à l'ébullition, on voit se précipiter des prismes brillants, bleu foncé, inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau et résistant à une température de 150°. Leur composition est celle d'un fulminurate de cuprammonium; elle est représentée par la formule



L'action de l'acide sulfurique et celle du brome sur l'acide fulminurique conduisent à faire admettre pour cet acide une constitution représentée par l'une ou l'autre des deux expressions :



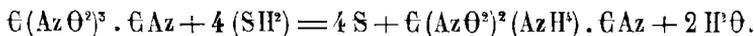
Mononitroacétonitrile, $\text{C}^5\text{H}^2(\text{Az}\Theta^2). \text{C}^5\text{Az}.$

Voir plus haut *Acide fulminurique*, p. 80.

Dinitroacétonitrile, $\text{C}^5\text{H}(\text{Az}\Theta^2)^2. \text{C}^5\text{Az}.$

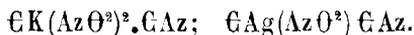
Incolore, cristallisé en belles aiguilles brillantes, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, se volatilisant vers 100° en développant une odeur très irritante.

Il se forme aux dépens du cyanure de méthyle trinitré (trinitroacétonitrile), par suite d'une réaction un peu anormale, provoquée par l'hydrogène sulfuré sec, en présence de l'éther. Au lieu de transformer un groupe $\text{Az}\Theta^3$ en groupe d'amine AzH^2 , la réduction conduit à un groupe AzH^4 , remplaçant $\text{Az}\Theta^2$. On a



Le composé ainsi obtenu représente le sel ammoniacal correspondant à l'acétonitrile binitré. En effet, traité par l'acide sulfurique concentré, il perd AzH^2 ; la solution sulfurique cède à l'éther un composé qui reste après évaporation du dissolvant sous forme d'un sirop épais, et finit par déposer des cristaux tabulaires, hydratés, d'acétonitrile binitré. Les sels de potassium et d'argent du cyanure de méthyle binitré, celui-ci

joue le rôle d'acide monobasique, sont solubles dans l'eau et cristallisables :



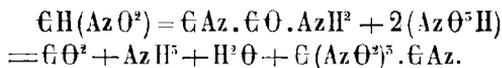
Le sel d'argent détone par le choc; le brome en présence de l'eau le convertit en une huile ayant la composition de l'acétonitrile bromobinitré $\text{C Br}(\text{Az O}^2)^2 \cdot \text{C Az}$.

L'acide azotique fumant convertit l'acétonitrile binitré en acétonitrile trinitré.

Trinitroacétonitrile, $\text{C}(\text{Az O}^2)^3 \cdot \text{C Az}$.

Substance blanche, cassante à la température ordinaire, devenant molle par une faible élévation de température. Il fond à 41°,6 en restant incolore; si l'on élève la température jusqu'à 60°, le liquide devient de plus en plus foncé sans se décomposer; au delà de 60° il se dégage des vapeurs rouges. Sa densité est plus grande que celle de l'eau et plus faible que celle de l'acide sulfurique, qu'il surnage.

Il a été obtenu par Schischkoff par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et azotique monohydratés sur l'acide fulminurique :



La meilleure manière d'effectuer cette décomposition est la suivante : On commence par préparer un mélange de volumes égaux d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré. Quand le mélange s'est refroidi, on le verse dans un petit matras auquel on adapte un tube abducteur, qui à son tour plonge dans un second matras à demi rempli d'eau. Le mélange ne doit occuper que la moitié environ du matras. On introduit alors le fulminurate de sodium préalablement réduit en poudre fine, par petites portions pour éviter une réaction trop énergique. A chaque fois on secoue fortement. La masse s'échauffe, il y a dégagement d'acide carbonique, formation d'ammoniaque qui reste dans la liqueur acide et production d'un liquide volatil qui se rassemble en couche huileuse à la surface du mélange. Une quantité assez notable de ce corps est entraînée par le courant d'acide carbonique et se dissout dans l'eau du second flacon. On continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé une dizaine de grammes de fulminurate, puis on ajoute de l'acide sulfurique, pour faire monter la couche huileuse dans le col du matras; on chauffe pour éclaircir le liquide inférieur. Quand le dégagement d'acide carbonique a cessé, on refroidit et on enlève la masse supérieure solidifiée. On laisse égoutter sur une plaque poreuse, on lave à l'eau alcalinisée avec du carbonate de soude, en faisant fondre les cristaux au bain-marie, au contact de l'eau distillée.

Le corps est ensuite distillé sur du chlorure de calcium, dans un courant d'air sec, à 60°. On en obtient environ les deux tiers du poids du fulminate de sodium employé.

Placé en petite quantité au fond d'un tube à essai et chauffé brusquement jusqu'à 220°, il produit une forte détonation, accompagnée d'une flamme bleue : cependant l'éprouvette n'est jamais brisée. A une température moins élevée il y a décomposition brusque sans détonation. On peut l'allumer ; il ne détone ni par le choc ni par la pression. Il est soluble dans l'éther ; au contact de l'eau et de l'alcool, il se décompose (Schischkoff¹).

Dibromonitroacétonitrile, $\text{CBr}^2(\text{AzO}^2) \cdot \text{CAz}$.

Cristaux fusibles à + 50°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, dissolvants au sein desquels il peut cristalliser. Il est distillable avec le concours de la vapeur d'eau.

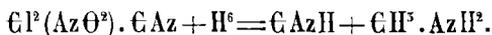
Obtenu par Kekulé par l'action du brome sur le fulminate de mercure, en présence de l'eau (voir p. 78).

Diiodonitroacétonitrile, $\text{CI}^2(\text{AzO}^2) \cdot \text{CAz}$.

Soluble dans l'éther et la benzine ; cristallise de sa solution étherée en prismes monocliniques, fusibles à 86°, décomposables à 170°.

Prend naissance par l'action ménagée de l'iode sur le fulminate de mercure délayé dans l'éther.

L'acide chlorhydrique et l'étain le changent en acide cyanhydrique et en méthylamine :



Isocyanure de méthyle, $\text{Az} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{matrix} \text{CH}^5$.

Méthylcarbylamine. — Ce corps, isomère de l'acétonitrile, découvert par M. A. Gautier, est liquide, incolore, d'une odeur forte et repoussante. Ses vapeurs sont âcres et délétères et provoquent un malaise accompagné de nausées et de céphalalgie. Il bout à 59°,6 et se solidifie à — 45°. Densité à 14° = 0,7557 ; il est soluble dans 15 parties d'eau à 15°.

La méthylcarbylamine se prépare en chauffant en vase clos, entre 130 et 140°, un mélange de 2 molécules de cyanure d'argent et de 1 molécule d'iodure de méthyle. Après quelques heures on voit se former des cristaux constitués par une combinaison de cyanure d'argent et de méthylcarbylamine :



1. *Annales de Physique et de Chimie*, (3), t. XLIX, p. 316.

Celle-ci, bouillie avec une solution concentrée de cyanure de potassium, se scinde en cyanure double d'argent et de potassium et en carbylamine qui est entraînée par la vapeur d'eau. Le liquide distillé est séché par du chlorure de calcium. La méthylcarbylamine se comporte comme une base énergique; elle s'unit immédiatement aux hydracides et aux oxacides, en formant des sels cristallisés que l'eau dédouble en méthylamine et en acide formique :

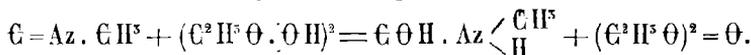


On peut donc l'envisager comme un anhydride du formiate de méthylamine :

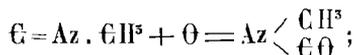


La méthylcarbylamine se combine directement, à la température ordinaire, avec les iodures des radicaux alcooliques.

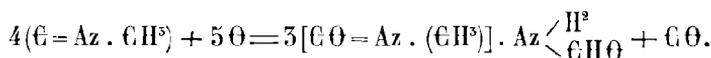
L'acide acétique cristallisable la convertit en méthylformamide et se change lui-même en anhydride acétique :



Avec l'oxyde mercurique à 40° on forme l'isocyanate de méthyle :



à 100° il se produit une combinaison d'isocyanate de méthyle et de formamide :

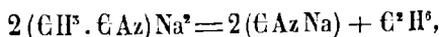


Ce même composé prend naissance par l'action de l'oxyde de mercure sur une solution éthérée d'isocyanure de méthyle.

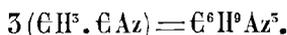
Cyanméthine, $\text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{9}}\text{Az}^{\text{5}}$.

Triacétonitrile. — Base assez soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et l'éther; elle se sépare toujours en cristaux anhydres, fusibles entre 180 et 181°, sublimables sans décomposition.

Lorsqu'on chauffe doucement au bain-marie, dans une cornue munie d'un réfrigérant à reflux, du sodium découpé en menus fragments, en ajoutant peu à peu un excès de cyanure de méthyle, il s'établit une réaction assez vive, accompagnée d'un dégagement abondant de gaz. Une partie du cyanure de méthyle est converti en cyanure de sodium et en gaz hydrure d'éthyle :



tandis qu'une autre portion, la plus importante, se polymérise et se change en une base :



Tout le sodium disparaît sous forme de cyanure. Après distillation de l'excès de cyanure de méthyle, il reste dans la cornue un produit solide qu'on dissout dans l'eau chaude ; la cyanméthine cristallise après concentration et refroidissement. On la purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Elle peut être fondue avec de la potasse sans se décomposer ; à 180° l'eau la dédouble partiellement en ammoniaque et en acide acétique. Les sels cristallisent pour la plupart.

La cyanméthine monochlorée $\text{C}^{\text{H}^6} \text{H}^{\text{O}} \text{ClAz}^5 + 3\text{H}^2\text{O}$ est cristallisée en aiguilles peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 165° et sublimables. La cyanméthine monochromée $\text{C}^{\text{H}^6} \text{H}^{\text{O}} \text{BrAz}^5 + 3\text{H}^2\text{O}$ forme des aiguilles fusibles à 141-142°¹.

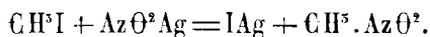
Cyanoforme, $\text{C}^{\text{H}} \cdot \text{Cy}^5$ (?).

D'après Fairley et Pfankuch, le chloroforme ou l'iodoforme réagissent sur le cyanure de potassium ou sur le cyanure de mercure pour donner soit $\text{C}^{\text{H}} \cdot \text{Cy}^5$, soit une combinaison de CHCy^3 avec I^{Hg} . Les expériences de Claus² n'ont fourni à cet égard que des résultats négatifs.

Formène mononitré, $\text{C}^{\text{H}^5} \cdot \text{Az}^{\text{O}^2}$.

Huile lourde, d'une odeur spéciale, éthérée, peu agréable, plus dense que l'eau, au fond de laquelle elle tombe, peu soluble dans l'eau, bouillant à 99-101°.

Il prend naissance dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'azotite d'argent :



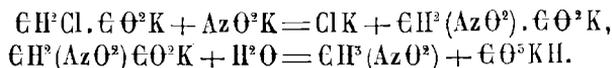
L'iodure de méthyle réagit énergiquement sur le nitrite d'argent ; aussi est-il convenable de diluer ce dernier avec son volume de sable. Le nitroformène obtenu est à peu près exempt d'iode ; il ne se produit pas trace de son isomère l'azotite de méthyle (V. Meyer et Stüber).

Le monochloracétate de potasse chauffé en solution aqueuse avec de l'azotite de potasse se change en nitroformène, qui distille avec la vapeur d'eau et se réunit au fond du liquide aqueux ; en même temps il se dégage de l'acide carbonique. Les rendements sont d'autant meilleurs que les solutions sont plus concentrées (H. Kolbe). Il est probable qu'il se produit d'abord de l'acide nitracétique, se dédoublant ultérieurement

1. Al.-G. Bayer, *Berichte*, t. II, p. 319.

2. *Berichte*, t. IX, p. 225.

en acide carbonique et en nitroformène :

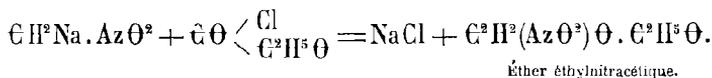


Le nitroformène brûle avec une flamme blanc-jaunâtre, livide. Versé dans une solution alcoolique de potasse, il provoque une ébullition et il se sépare une masse brun-noir. Une solution alcoolique de soude s'échauffe également à son contact, et se prend en une masse cristalline, composée de fines aiguilles transparentes de nitroformène sodé $[\text{C}\text{H}^2\text{Na} \cdot \text{AzO}^2 + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}]^1$. Ces cristaux abandonnés au-dessus de l'acide sulfurique perdent la molécule d'alcool qui joue le rôle de l'eau de cristallisation dans les sels.

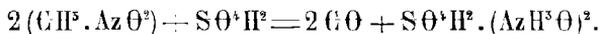
Le nitroformène sodé ne peut se conserver qu'à l'abri de l'air et en vase clos ; ses solutions aqueuses se décomposent brusquement lorsqu'on les chauffe, en brunissant et en dégageant de la chaleur. Elles précipitent les solutions de bichlorure de mercure sous la forme d'une poudre jaune très explosive. Avec le nitrate mercurieux elles donnent un précipité floconneux noir ; avec le perchlorure de fer un précipité rouge-brun foncé. Le chlorure de baryum ne le précipite pas ; le sulfate de cuivre le précipite en vert, l'acétate de plomb en blanc, l'azotate d'argent en jaune se colorant bientôt après en noir.

Le chlorure d'acétyle réagit énergiquement sur le nitroformène sodé, qu'il convient d'étendre, avec un dissolvant inactif, pour modérer l'action. Si l'on ajoute de l'eau au produit final, il se sépare une masse blanche, floconneuse, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide acétique et se charbonnant à température élevée.

L'éther chloroxycarbonique agit vivement sur le nitroformène sodé délayé dans l'éther anhydre, probablement d'après l'équation



L'acide sulfurique fumant dédouble à chaud le nitroformène en oxyde de carbone et en hydroxylamine :

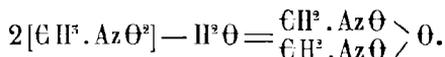


Le nitroformène sodé, abandonné pendant quelques jours au contact de l'alcool alcalinisé au sein duquel il s'est déposé, subit une altération spontanée et se change en un sel nouveau, coloré en brun. On obtient immédiatement ce dernier en versant goutte à goutte et avec précaution

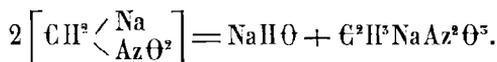
1. On voit ici une fois de plus que la présence du groupe AzO^2 rend basique un atome d'hydrogène du groupe CH^2 .

le nitroformène dans une solution alcoolique chaude de soude caustique et en portant un instant à l'ébullition après la dernière addition. Si l'alcool employé est absolu, le nouveau sel se sépare sous la forme d'une poudre d'un brun clair ; avec un alcool plus aqueux, on voit se déposer une huile brune, qui se fige en une masse cristalline radiée. — On dissout 4 grammes de soude caustique dans de l'alcool chaud et l'on ajoute 5 grammes de nitroformène. — Il est difficile de purifier ce sel par cristallisation dans l'alcool étendu qui en dissout peu à froid et d'où il se sépare en fort belles aiguilles, mais qui sont constamment mélangées à du carbonate de soude. On réussit mieux de la manière suivante : Le sel brut est dissous dans l'eau ; la solution est acidulée à l'acide sulfurique étendu qui la fait passer du brun au jaune clair. Le liquide est ensuite agité avec de l'éther ; la solution étherée est déshydratée par additions de sulfate de soude sec et évaporée à la température ordinaire au-dessus de vases contenant de l'acide sulfurique. Le sirop qui reste ne tarde pas à se prendre en cristaux volumineux, que l'on exprime et purifie par cristallisation dans la benzine anhydre.

L'acide *méthazonique* ainsi obtenu a pour formule $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^5$. Il prend naissance par la soudure de 2 molécules de nitroformène, avec élimination d'eau ; il représente donc un anhydride du nitroformène :



Le sel de soude se forme d'après l'équation

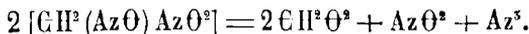


L'acide méthazonique s'altère spontanément, même à l'état de pureté ; au bout de quelques jours il se décompose et se colore en rouge. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans la benzine. Il fond entre 58 et 60° ; chauffé davantage, il se décompose avec explosion¹.

Nitrosnitroformène. $\text{C}\text{H}^2(\text{Az}\text{O})(\text{Az}\text{O}^2)$.

Acide méthylnitrolique. — Il cristallise en prismes transparents, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, fusibles vers 64°.

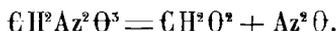
Les alcalis le dissolvent avec une coloration rouge. Il ne peut être conservé et se détruit spontanément même à l'état sec. Chauffé jusqu'à fusion, il se décompose en acide formique et oxydes de l'azote :



L'acide sulfurique étendu et chaud le dédouble en acide formique et

1. Lecco, *Berichte*, t. IX, p. 705.

en protoxyde d'azote :



Pour préparer l'acide méthylnitrolique¹, on dissout 5 grammes de nitroformène dans l'eau et on ajoute une solution moyennement étendue de 8 grammes de nitrite de potasse. Le mélange est refroidi à 0° par addition de fragments de glace, puis on y verse de l'acide sulfurique très étendu et également refroidi à zéro, en employant 4 grammes d'acide normal (S O⁴ H²).

L'acide nitrolique formé est ensuite combiné à de la potasse ou à de la soude, que l'on ajoute jusqu'à développement de couleur rouge; on neutralise de nouveau l'alcali par de l'acide sulfurique étendu; on agite le liquide avec le sixième de son volume d'éther. La solution éthérée abandonnée à l'évaporation au-dessus de l'acide sulfurique fournit des cristaux d'acide méthylnitrolique.

Nitroformène monochloré, C H² Cl . Az O².

Liquide oléagineux, incolore bouillant, à 122-125°. Densité = 1,466 à 15°; soluble dans la potasse aqueuse.

On le prépare en ajoutant par petites portions à la fois du nitroformène sodé sec à de l'eau de chlore saturée et en distillant après réaction. Le dérivé chloré entraîné par la vapeur d'eau se sépare des premières portions du liquide distillé (Tscherniak).

Si au nitroformène monochloré on ajoute un grand excès de brome, puis peu à peu de la potasse étendue, jusqu'à décoloration, enfin si l'on colore encore le liquide par une addition de brome dont on fait disparaître de nouveau l'excès par la potasse, il se sépare une huile lourde; celle-ci, lavée avec une solution de potasse concentrée, distillée avec de l'eau et séchée, constitue le chlorodibromonitroformène.

Chlorodibromonitroformène, C Cl Br² (Az O²).

Huile à odeur piquante, rappelant la chloropicrine. Densité = 2,421 à 15°.

Nitroformène dichloré, C Cl² H (Az O²) (?).

Nitroformène trichloré, C Cl³ (Az O²).

Chloropicrine. — Liquide incolore, d'une odeur forte et irritante provoquant le larmoiement. Densité = 1,69225 à 0° par rapport à l'eau à 4°. Il bout sans décomposition à 112°,8, à une pression de 743 millimètres. Il se mélange en toutes proportions avec la benzine, l'alcool amylique, le sulfure de carbone, l'alcool absolu; 1 volume d'éther en dissout 0,5.

La chloropicrine se décompose sans explosion lorsqu'on la chauffe brusquement à son point d'ébullition.

1. Tscherniak, *Berichte*, 1875, p. 114.

Hofmann la prépare en grand par la méthode suivante : On délaye dans l'eau froide, de manière à former une bouillie épaisse, 45 kilogrammes de bon chlorure de chaux en poudre ; on ajoute une solution saturée à environ 30°, contenant 4^{xi},5 d'acide picrique. Le tout est introduit dans un alambic suffisamment spacieux. Il s'établit très vite une réaction énergique qui provoque la distillation de la majeure partie de la chloropicrine formée ; on achève de distiller le reste en portant à l'ébullition l'eau du bain-marie qui enveloppe l'alambic. Le rendement en chloropicrine est de 114 pour 100 du poids de l'acide picrique employé.

La chloropicrine prend en général naissance dans l'action du chlorure de chaux sur une foule de dérivés nitrés (Stenkouse). On l'obtient encore en faisant réagir l'acide azotique fumant sur le chloral et en distillant de l'alcool avec un mélange de sel marin, d'acide azotique et d'acide sulfurique (Kekulé).

Nitroformène monobromé, $C H^2 Br (Az O^2)$.

Liquide incolore, fortement réfringent, à odeur irritante, bouillant à 143-144°, soluble avec élévation de température dans la soude caustique, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau, au fond de laquelle il se précipite.

Il se prépare en introduisant, par petites portions à la fois et en remuant, du nitroformène sec dans la quantité théorique de brome, que l'on refroidit par des additions de fragments de glace. L'huile ainsi obtenue est débarrassée par le mercure de l'excès de brome et rectifiée.

Nitroformène bibromé, $C H Br^2 (Az O^2)$.

Huile lourde, incolore, à odeur piquante, décomposable par la distillation, soluble dans la soude aqueuse avec élévation de température.

Il joue le rôle d'acide monobasique, donnant des sels de formule



Préparation. — On pèse séparément des quantités équivalentes de brome, de nitroformène monobromé et de lessive de potasse.

Les trois liquides sont refroidis par des additions de fragments de glace. On mélange rapidement le nitroformène bromé avec la lessive et l'on remue jusqu'à dissolution ; le tout est aussitôt versé dans le brome, afin d'éviter l'altération assez rapide du nitroformène bromé par la potasse. On enlève par un peu de mercure l'excès de brome, s'il y en a, et l'on soumet l'huile à la rectification. Les portions passant entre 155 et

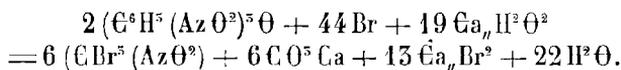
160° sont agitées avec du mercure, distillées avec de l'eau et séchées sur du chlorure de calcium.

Comme produit secondaire de cette opération on obtient le nitroformène tribromé sous la forme d'une huile insoluble dans les alcalis.

Nitroformène tribromé, $\text{CBr}^5(\text{AzO}^2)$.

Bromopicroine. — Cristaux prismatiques, fusibles à 10°, 25, distillables dans le vide.
Densité = 2,811 à 12°, 50.

Stenhouse l'a obtenu par l'action de l'hyperbromite de chaux sur l'acide picrique. 4 parties de chaux vive sont éteintes avec 50 parties d'eau; après refroidissement, on verse le lait dans un ballon, l'on ajoute peu à peu d'abord 6 parties de brome, puis 1 partie d'acide picrique et l'on distille rapidement. La bromopicroine se trouve dans le premier quart du liquide qui passe; il suffit de la séparer et de la sécher. Le rendement est de 46 à 49 pour 100 de brome employé :



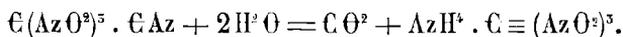
La bromopicroine est soluble en toutes proportions dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau.

Formène trinitré, $\text{CH}(\text{AzO}^2)^5$.

Nitroforme. — Corps solide incolore, cristallisé en cubes ou en rhomboèdres, fusible à 15°; assez soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune; odeur désagréable, saveur amère; combustible et facilement inflammable.

Chauffé brusquement, il se décompose avec une violente explosion. Il constitue un acide fort, dont les sels ont pour formule générale $\text{M} \cdot \text{C} = (\text{AzO}^2)^5$ et sont cristallisables, jaunes et explosifs.

Lorsqu'on traite par l'eau ou par l'alcool l'acétonitrile trinitré, on obtient un composé jaune, cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui représente le sel ammoniacal du nitroforme :



On décompose ce sel par l'acide sulfurique concentré; le nitroforme se sépare et vient nager à la surface du liquide, où il ne tarde pas à se solidifier.

On peut aussi décomposer l'acétonitrile trinitré par une solution concentrée de potasse et décomposer le sel jaune obtenu, $\text{K} \cdot \text{C} \equiv (\text{AzO}^2)^5$, par l'acide sulfurique concentré (Schischkoff¹).

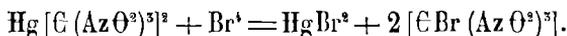
1. *Annalen Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 364.

Dans le nitroforme, on peut non seulement remplacer par voie de double échange l'hydrogène par un métal tel que Az H¹, K, Na, Zn, Hg, Ag, etc., mais encore par du brome ou par le groupe Az O².

Avec le brome, sous l'influence de la lumière, il se dégage de l'acide bromhydrique et l'on obtient un composé huileux, un peu soluble dans l'eau, cristallisant à + 12°, distillable sans décomposition avec le concours de la vapeur d'eau ou d'un courant d'air, décomposable vers 140°; c'est le formène trinitrobromé.

Formène trinitrobromé, CBr(Az O²)³.

Ce composé s'obtient encore en traitant par le brome en présence de l'eau le dérivé mercurique du nitroforme :



Formène tétranitré, C(Az O²)⁴.

Corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il bout à 126° et offre une plus grande stabilité que le nitroforme.

En dirigeant un courant d'air dans un mélange de nitroforme et d'acides nitrique et sulfurique monohydratés, chauffé à 100°, il passe un liquide, qui, par addition d'eau, dépose une huile. Celle-ci lavée à l'eau et séchée par le chlorure de calcium est incolore, se fige et cristallise à + 13°.

Chauffé brusquement, il se décompose sans explosion; il s'enflamme au contact d'un charbon rouge.

Formène binitrochloré, CCl²(Az O²)².

Liquide incolore; densité = 1,685 à 15°; odeur forte et irritante, neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant au-dessus de 100°; distillable avec le secours de la vapeur d'eau.

Ce corps a été obtenu en 1841 par Marignac, comme produit secondaire de l'oxydation du tétrachlorure de naphthaline par l'acide azotique¹.

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXVIII, p. 16.

CHAPITRE II

ALCOOL MÉTHYLIQUE — ÉTHERS MÉTHYLIQUES — COMPOSÉS MÉTHYLOMÉTALLIQUES

Alcool méthylique, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

Carbinol, formène hydroxylé, esprit de bois. — Liquide incolore, mobile, d'une saveur brûlante, d'une odeur rappelant celle de l'alcool ordinaire. Densité à $15^\circ = 0,7984$; bout entre $65^\circ,6$ et $66^\circ,2$, à une pression de $764^{\text{mm}},8$. Il est miscible en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

L'alcool méthylique réalise le cas unique en chimie organique d'un système formé de 1 atome de carbone en relation avec 3 atomes d'hydrogène et 1 atome d'hydroxyle. Ce fait lui assigne une place à part dans la grande famille des alcools, dont il se distingue par quelques singularités; il a de plus acquis une importance sérieuse par ses applications industrielles dans la fabrication des couleurs artificielles.

DONNÉES PHYSIQUES SE RAPPORTANT A L'ALCOOL MÉTHYLIQUE PLUS OU MOINS DILUÉ.

Alcool pour 100 en volumes.	Densité à 15° .	Tension superficielle ¹ .
1	»	0,962
2	0,9971	0,952
3	»	0,905
4	»	0,880
5	0,9929	0,856
6	»	0,840
7	»	0,824
8	»	0,806

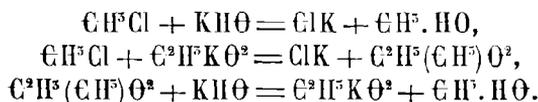
1. Dans la théorie capillaire on démontre qu'un liquide est recouvert à sa surface d'une pellicule d'une épaisseur constante qui exerce une pression se transmettant dans toute la masse, comme le ferait une membrane élastique; c'est ce qui constitue la *tension superficielle*. Pour un même tube compte-gouttes et des liquides divers, les poids des gouttes sont proportionnels aux tensions superficielles de ces liquides. Soit un tube compte-gouttes d'une capacité de 5 centimètres cubes, telle que, rempli d'eau distillée à 15° , il donne exactement 100 gouttes en se vidant; si avec un autre liquide de densité d on trouve, dans les mêmes conditions, n gouttes, le rapport $\frac{100 d}{n}$, qui est le rapport du poids des gouttes de ce liquide et de l'eau, donne le rapport des tensions superficielles.

Alcool pour 100 en volumes.	Densité à 15°.	Tension superficielle.
9	»	0,793
10	0,9879	0,777
15	»	0,710
20	0,9742	0,660
25	»	0,620
30	»	0,590
35	»	0,560
40	0,9500	0,530
45	»	0,508
50	0,9345	0,488
60	0,9234	0,458
70	»	0,425
80	0,8713	0,392
90	0,8462	0,360
100	0,7995	0,302 ¹

Alcool pour 100 en poids.	Chaleur spécifique.	Point d'ébullition.	Densité à 10°.	Densité à 20°.	Contraction pour 1 atmosphère.	Chaleur de dissolution pour 5 grammes de mélange.
0	»	99° 93	99973	99810	0,00004741	»
10	98,582	82° 57	98632	98584	0,00004368	20,930
20	95,914	75° 26	97478	97080	0,00004565	37,276
30	92,658	70° 68	96222	95675	0,00004289	44,744
40	89,219	68° 31	94729	94054	0,00004781	45,384
50	84,645	67° 08	92991	92205	0,00004916	44,429
60	80,177	65° 75	91048	90207	0,00005541	41,493
70	75,500	64° 65	88935	88035	0,00006167	34,456
80	69,999	63° 13	86598	85655	0,00007416	22,448
90	64,282	60° 96	84054	83079	0,00009103	13,164
100	58,325	58° 60	81371	80534	0,00010879	» ²

État naturel, modes de formation, préparation et purification. — L'alcool méthylique n'a été rencontré jusqu'ici dans l'organisme vivant que sous forme de combinaison étherée : l'essence de Reine des prés (*Gaultheria procumbens*) se laisse dédoubler par les alcalis en acide salicylique et en alcool méthylique; elle est en grande partie formée de salicylate de méthyle $C^7H^5(C^1H^3)O^3$.

Le chlorure de méthyle réagit sur l'hydrate de potasse et produit de l'alcool méthylique; il réagit également sur l'acétate de potasse ou de soude en solution acétique, en fournissant de l'acétate de méthyle saponifiable par les alcalis :



Le chlorure de méthyle pouvant être obtenu sans l'intermédiaire de l'alcool méthylique, ces réactions constituent des méthodes réelles de synthèse du carbinol.

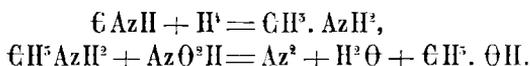
1. Duclaux, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XIII, p. 87.
2. Dupré, *Poggendorff's Ann.*, t. CXLVIII, p. 256.

On a encore préparé synthétiquement l'alcool méthylique en hydrogénéant l'aldéhyde formique par l'amalgame de sodium. On se sert à cet effet du liquide brut provenant de la distillation sèche du formiate de chaux, liquide riche en aldéhyde :



Ce liquide est dissous dans 20 parties d'eau et traité par l'amalgame dans un vase entouré de glace; il perd peu à peu la faculté de réduire le nitrate d'argent. Distillé ensuite sur du carbonate de potasse, il donne de l'alcool méthylique. 250 grammes de formiate de chaux ont fourni ainsi 3 à 4 grammes d'alcool.

Linnemann a obtenu l'alcool méthylique de synthèse en transformant l'acide cyanhydrique en méthylamine au moyen de l'hydrogène naissant et en décomposant l'amine par l'acide azoteux :



Deux grands flacons, dont l'un est tubulé par le bas, communiquent entre eux par un siphon qui, partant de la tubulure inférieure, se rend au fond du flacon non tubulé. Ce siphon peut se fermer au moyen d'un robinet. Les niveaux des deux flacons ne sont pas les mêmes. Le flacon inférieur tubulé est rempli de zinc grenailé, le flacon supérieur contient un mélange de 100 grammes d'acide prussique anhydre, 5000 grammes d'eau et 1000 grammes d'acide sulfurique. On règle l'ouverture de communication, de façon à provoquer un écoulement très lent du liquide de l'un des flacons dans l'autre, afin que le dégagement d'hydrogène soit faible, et que la température ne dépasse pas 50°. Malgré ces précautions, une partie de l'acide prussique est entraînée par l'hydrogène dégagé. On sépare autant que possible le sulfate de zinc par cristallisation, en lavant les cristaux avec un peu de solution saturée de sulfate de zinc. Les eaux mères sont précipitées par le carbonate de soude et distillées pour chasser la méthylamine dans une solution d'acide chlorhydrique. 500 parties d'acide cyanhydrique ont donné 95 parties de chlorhydrate de méthylamine sec; en ajoutant à la solution de ce sel (95 grammes) 240 grammes de nitrite d'argent, filtrant et chauffant le liquide, on provoque la seconde réaction. L'alcool méthylique formé est séparé au moyen du carbonate de potasse, neutralisé par un peu d'acide sulfurique, enfin distillé et séché par le carbonate de potasse; il est parfaitement pur. On a obtenu ainsi 23 grammes de produit absolument identique avec l'alcool de bois.

La distillation sèche du bois, du résidu d'évaporation des vinasses de betteraves, constitue la source la plus importante et la seule sérieuse de

ce corps. On a également signalé la présence de l'alcool méthylique dans les produits de distillation de la colophane. Le bois fournit $1/2$ à $1,5$ pour 100 d'alcool méthylique (Dumas et Péligot). 100 kilogrammes de mélasse de betteraves donnent environ $1^{m},4$ d'alcool méthylique à 90° (Vincent). 150 kilogrammes de produits de la distillation de la colophane donnent 50 grammes au plus d'alcool méthylique (Werner, Kolbe et J. Lwoff).

On trouve de l'alcool méthylique dans les liquides condensés provenant de la distillation des varechs desséchés, distillation dirigée en vue de l'extraction de l'iode et des salins (méthode de Stanford).

Les liquides condensés provenant de la décomposition pyrogénée du bois sont abandonnés au repos, pendant quelque temps, dans des récipients où s'opère la séparation en deux couches : l'une, constituée par du goudron, se réunit au fond, tandis que la couche aqueuse, tenant en dissolution l'acide acétique et l'esprit de bois, surnage. Celle-ci est soutirée ou siphonnée, filtrée à travers une couche de sable grossier qui retient les particules goudroneuses restées en suspension. La séparation de l'acide acétique d'avec l'esprit peut s'effectuer par deux méthodes distinctes :

1^o On soumet le liquide tel quel à une distillation fractionnée dans des alambics en cuivre chauffés par des serpentins à vapeur ; l'esprit de bois, plus volatil que l'acide (66° — 118°), passe en premier.

2^o Le plus souvent on neutralise préalablement l'acide au moyen d'un lait de chaux, et l'on n'opère la distillation qu'après saturation. Cette manière de procéder est plus rationnelle que la première ; les appareils distillatoires peuvent être en tôle et chauffés à feu nu.

La distillation est poussée jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'esprit : ce que l'on reconnaît lorsque le liquide qui s'écoule à l'extrémité du serpent, projeté sur des charbons incandescents, ne s'enflamme plus et ne brûle plus avec une flamme blanche.

Ce résultat est généralement atteint après le passage du premier cinquième du liquide ¹.

L'esprit de bois brut fourni par ce traitement est concentré et purifié par rectification dans des déflegmateurs semblables à ceux employés dans la fabrication de l'alcool.

On neutralise au besoin le liquide en y ajoutant une certaine proportion de craie. Ainsi préparé, le produit commercial constitue un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, d'une densité variant de 0,870 à 0,832. Pour le déshydrater complètement, il est nécessaire de le distiller sur la

1. Voir *Acide acétique* pour le traitement subséquent que l'on fait subir au produit qui reste dans l'alambic.

chaux vive, après l'avoir laissé vingt-quatre heures en contact avec ce corps.

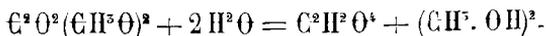
D'après MM. Dumas et Péligot, l'esprit de bois est pur quand il ne se colore point à l'air, se mêle à l'eau en toutes proportions sans donner de trouble, ne précipite point par le protonitrate de mercure et n'offre pas de réaction acide ou alcaline sensible au tournesol.

Ces caractères suffisent pour indiquer l'absence de produits goudronneux, empyreumatiques, de carbures d'hydrogène, mais ils ne permettent pas de conclure à la seule présence de l'alcool méthylique. En effet, les produits qui accompagnent le carbinol dans l'esprit de bois brut sont assez nombreux. On a signalé la présence, en quantités notables et très variables (pouvant varier de 20 pour 100), d'acétone et d'acétate de méthyle, dont les points d'ébullition, assez voisins de ceux du carbinol, ne permettent pas de faire le partage par distillation. Outre ces produits dominants, on a trouvé dans l'esprit de bois brut : 1° des produits de condensation de l'acétone : oxyde de mésityle, phorone; 2° de petites quantités d'alcool allylique (0,2 pour 100), du diméthylacétal, l'acétone méthyléthylque, de l'isoxylène et la diméthyléthylbenzine symétrique.

La purification de l'alcool méthylique ne réussit complètement que si l'on engage l'alcool dans une combinaison à point d'ébullition notablement différent de ceux des composés qui l'accompagnent, combinaison qu'il est par conséquent possible d'isoler et que l'on dédouble ensuite par des moyens appropriés.

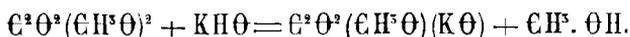
D'après Wœhler¹, on ajoute peu à peu à l'esprit de bois, en refroidissant, son poids d'acide sulfurique concentré. Le mélange brun est versé dans une cornue sur 2 parties de bioxalate de potasse en poudre; après 24 heures de contact, on distille. Il passe d'abord un liquide volatil et combustible (acétone), après lequel apparaît l'oxalate de méthyle $C^2O^2(C^2H^3O)^2$, qui se fige dans le col de la cornue en une masse cristalline. A ce moment, on change le récipient et on continue à distiller tant qu'il passe de l'éther méthyloxalique. Celui-ci est exprimé entre des doubles de papier et abandonné quelque temps dans une cloche au-dessus d'une couche d'acide sulfurique, afin de laisser échapper les produits volatils qu'il retient encore; on peut aussi, dans ce but, le maintenir fondu pendant un temps suffisant. Les premières portions liquides, évaporées à une douce chaleur, laissent également déposer des cristaux d'éther méthyloxalique, dont le poids total peut s'élever au quart du poids de l'esprit de bois.

Pour régénérer l'alcool, on fait bouillir l'éther avec l'eau, qui opère un dédoublement complet :



1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXXI, p. 376.

Si l'on employait de la lessive concentrée de potasse, il se séparerait un méthyloxyalate peu soluble, difficile à décomposer :



La potasse solide n'agit pas.

Grodzki et Kraemer préfèrent décomposer l'oxalate de méthyle au moyen de l'ammoniaque caustique. La petite quantité d'alcali volatil que contient alors l'alcool méthylique est éliminée par une seconde distillation sur un peu d'éther oxalique.

On peut encore transformer l'alcool méthylique de l'esprit de bois en benzoate de méthyle bouillant à 199°, obtenu en saturant de gaz chlorhydrique une solution d'acide benzoïque dans un excès d'esprit de bois, laissant digérer quelques heures au bain-marie et précipitant par l'eau, ou distillant. Ou bien on fait un mélange de 2 parties d'acide benzoïque, 2 parties d'acide sulfurique, 1 partie d'esprit de bois, et on précipite par l'eau le produit de la distillation.

Le benzoate de méthyle est décomposé par ébullition avec une solution étendue de soude caustique, opération assez longue et exigeant 2 à 3 jours de chauffage continu pour 2^k,5 de benzoate. On distille ensuite au bain de glycérine, en rajoutant de l'eau après dessiccation à peu près complète, pour distiller à nouveau, afin de séparer tout l'alcool qui adhère assez fortement au benzoate de soude.

Carius décompose l'éther méthylbenzoïque par digestion avec une lessive de soude contenant 1 partie de soude caustique et 3 parties d'eau.

L'éther méthylformique, qui bout entre 31 et 32° et se produit facilement par l'action de l'acide formique, d'une densité de 1,22, sur l'esprit de bois convenablement déshydraté, peut également être utilisé comme intermédiaire de purification. Cet éther se dédouble en très peu de temps, sous l'influence d'une lessive de soude contenant 2 parties de soude caustique pour 3 parties d'éther. En faisant l'opération sur une certaine échelle, avec un déflegmateur à colonne, on obtient en une fois de l'alcool à 98 pour 100, qu'il suffit de rectifier une fois sur de la chaux anhydre.

Le procédé suivant fournit un alcool méthylique moins pur que les précédents, mais suffisant pour un grand nombre d'expériences. L'esprit de bois brut est étendu de deux fois son volume d'eau ; le mélange est abandonné à lui-même jusqu'à ce qu'il se soit éclairci par la réunion des carbures séparés sous la forme d'une couche huileuse, qui nage à la surface. On rectifie au bain-marie en recueillant le premier tiers, et on sèche l'esprit de bois par distillation fractionnée et finalement par une distillation sur la chaux vive. Le liquide distillé est additionné de beaucoup

de chlorure de calcium, avec lequel l'alcool forme une combinaison cristallisable, qui résiste à la température de 100° , ce qui permet d'expulser par distillation, au bain-marie, les produits étrangers qui ne sont pas fixés, tels que l'acétone. En ajoutant ensuite de l'eau au résidu et en distillant, on obtient l'alcool étendu, que l'on déshydrate par rectification au bain-marie et distillation sur la chaux vive.

On n'obtient de l'alcool absolument anhydre qu'en maintenant le produit séché sur la chaux vive ou le carbonate de potasse en contact prolongé (24 heures au moins) avec la baryte caustique, et en distillant ensuite à l'abri de l'humidité; ou bien encore en distillant à deux reprises l'alcool sec sur 2 centièmes de son poids de sodium.

Essai de l'esprit de bois. — L'esprit de bois doit ses principales applications à la présence dominante de l'alcool méthylique. Ce dernier corps est le seul actif dans la formation de la méthylaniline obtenue en chauffant sous pression un mélange d'esprit de bois et de chlorhydrate d'aniline.

Il suit de là que la valeur commerciale de l'esprit de bois dépend de la dose d'alcool méthylique contenue. Krell a publié une méthode d'analyse qui a été légèrement modifiée par MM. Kraemer et Grodzki; elle est fondée sur la transformation de l'alcool en iodure de méthyle, sous l'influence de l'iodure de phosphore (Ph I^2).

Un ballon de 100 centimètres cubes est fermé par un bouchon percé de deux orifices (un bouchon en verre convient le mieux). Dans l'un des orifices est fixé un petit entonnoir à robinet de 10 centimètres cubes, dont la douille, étirée en pointe, pénètre dans le ballon. Au second orifice est fixé un tube de dégagement courbé à angle légèrement obtus, et entouré d'un manchon réfrigérant. Suivant la position verticale ou inclinée donnée au ballon, ce tube constitue un réfrigérant à reflux ou un condensateur de distillation. On introduit dans le ballon 15 grammes d'iodure de phosphore (Ph I^2). Après avoir disposé l'appareil en reflux, on laisse couler goutte à goutte, au moyen de l'entonnoir (10 gouttes par minute), 5 centimètres cubes d'esprit de bois mesurés à 15° ; on ajoute ensuite 5 centimètres cubes d'une solution de 1 partie d'iode dans 1 partie d'acide iodhydrique d'une densité de 1,7. Après quelques minutes (5 environ) de chauffe au bain-marie avec reflux, on distille jusqu'à refus au bain-marie, en recueillant le liquide dans un tube gradué plus étroit à la partie inférieure; on ajoute de l'eau au produit distillé, pour compléter 25 centimètres cubes; on agite et après repos on mesure à 15° le volume de l'iodure de méthyle séparé.

5 centimètres cubes d'alcool méthylique pur ne donnent en moyenne que 7,2 centimètres cubes d'iodure, 7,45 centimètres cubes au maximum si l'alcool a été préalablement séché sur du sodium. La théorie exige

7,8 centimètres cubes. Les différences tiennent à la formation simultanée de méthylphosphines, et aux pertes résultant des vapeurs d'iodure restées dans l'atmosphère du ballon.

Quoi qu'il en soit, cette méthode donne des résultats comparables.

Il est nécessaire cependant de ne pas perdre de vue que certains produits étrangers qui accompagnent l'alcool méthylique peuvent également fournir de l'iodure de méthyle sous l'influence de l'iodure de phosphore, et fausser les résultats du calcul.

Ainsi le diméthylacétal $C^2H^4(CI^5O)^2$ entre comme partie constitutive dans l'esprit de bois. Les expériences de Kraemer et Grodzki ont montré qu'avec 3 centimètres cubes de méthylacétal pur, on obtient $5^{cc},3$ d'iodure de méthyle, les deux groupes méthyle qu'il contient étant éliminés sous forme d'iodure. Il en résulte qu'un mélange de 10 parties de diméthylacétal et de 90 parties d'alcool méthylique fournira à l'essai $7^{cc},23$ d'iodure pour 5 : ce qui conduit à une teneur de mélange en alcool de 97,1 pour 100, si on ne tient pas compte de l'acétal; d'un autre côté, le méthylacétal n'agit pas sur le chlorhydrate d'aniline dans la préparation industrielle de la méthylaniline.

La présence de l'acétate de méthyle peut également influencer le résultat : 5 centimètres cubes de cet éther donnent $3^{cc},6$ d'iodure.

Enfin, l'acétone ne donne pas d'iodure avec PhI^2 ; mais, après addition d'eau au liquide distillé, une fraction de l'acétone reste dissoute dans l'iodure précipité et augmente légèrement son volume apparent.

Toutes ces causes d'erreur ôtent au procédé Krell une partie de sa certitude; aussi convient-il, pour apprécier industriellement la valeur d'un esprit de bois, de répéter en petit la synthèse de la diméthylaniline, en se plaçant autant que possible dans les conditions de l'opération en grand; on évalue ensuite colorimétriquement la quantité de violet fournie par la méthylaniline oxydée avec un mélange de nitrate de cuivre, de sel marin et de sable quartzeux.

Ce dernier procédé a été appliqué par MM. Riche et Bardy au dosage de l'alcool méthylique contenu dans un alcool ordinaire.

Malgré ces critiques, la méthode Krell, Kraemer et Grodzki n'en garde pas moins une valeur réelle, l'alcool méthylique étant de beaucoup le produit principal et entrant dans les liquides commerciaux dans la proportion de 90 et 95 pour 100.

L'acétone exerce une influence fâcheuse sur les rendements en diméthylaniline; il est donc utile de pouvoir non seulement en démontrer la présence, mais encore de la doser. Le procédé de Kraemer repose sur le fait mis en lumière par les recherches de Lieben (voir p. 70), à savoir que l'alcool méthylique pur ne donne pas d'iodoforme avec l'iodure

et les alcalis, tandis que l'acétone en fournit, d'après l'équation



Dans une éprouvette bouchée à l'émeri on introduit 10 centimètres cubes de solution normale de soude à 2 équivalents par litre et 1 centimètre cube d'alcool méthylique à essayer. Après agitation on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium à 10 grammes d'iode par litre. On secoue vivement. Pour séparer l'iodoforme qui se précipite en flocons, on verse dans le tube 10 centimètres cubes d'éther, on agite et on laisse reposer ; on prélève avec une pipette un volume connu de l'éther surnageant, et on laisse évaporer dans un verre de montre taré. Le poids de l'iodoforme multiplié par 0,28 donne le poids d'acétone contenu dans 1 centimètre cube d'esprit de bois.

Les produits utilisés dans l'industrie ne doivent pas en renfermer plus de 1 pour 100.

Comme exemple, donnons les résultats d'analyses exécutées par Kraemer :

Esprit de bois.	Indication de l'alcomètre.	Alcool méthylique trouvé par l'iodure de phosphore.	Acétone.
N° 1	60	54,5	4,4
N° 2	73	66,5	3,7
N° 3	80	67,5	9,1
N° 4	90	76	10,4

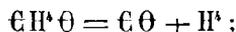
La distillation sèche du résidu de l'évaporation des vinasses de betteraves fournit, outre le salin, un mélange de gaz et de vapeurs. Celles-ci, convenablement refroidies, se condensent en un liquide qui, éclairci par le repos et la précipitation des matières goudroneuses, offre une couleur jaune ambré, une réaction fortement alcaline et marque 5° à l'aréomètre Baumé. On traite ce liquide par un léger excès d'acide sulfurique et on le distille partiellement ; il passe de l'acide cyanhydrique, du cyanure et du sulfure de méthyle, ainsi que des carbures, mais principalement de l'alcool méthylique. On fait digérer le produit distillé sur de l'hydrate de peroxyde de fer et de la chaux, afin de décomposer les éthers et d'absorber les produits cyaniques ; en distillant encore une fois, il passe un liquide alcoolique redevenu alcalin, qu'il est nécessaire de neutraliser par un léger excès d'acide sulfurique et de rectifier à nouveau, ce qui fournit de l'alcool méthylique assez pur.

Propriétés chimiques. — Nous ne reviendrons pas sur les caractères chimiques qui dérivent de la fonction alcoolique du carbinol ; ils ont été suffisamment développés t. III, p. 130. On a fait ressortir les particularités qui distinguent, à ce point de vue, l'alcool méthylique des autres alcools primaires, telle que la différence sensible dans les vitesses d'éthérification. Elles trouvent leur explication dans la constitution toute

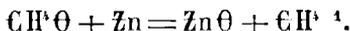
spéciale du carbinol, qui réalise le cas unique d'un groupe formé de 1 atome de carbone en relation avec 3 atomes d'hydrogène et 1 atome d'hydroxyle, tandis que dans les autres alcools primaires le groupe alcoolique est constitué par 1 atome de carbone en relation avec 1 atome d'hydroxyle, 2 atomes d'hydrogène et un résidu forménique plus ou moins compliqué C^*H^{2n+1} .

Les vapeurs d'alcool méthylique traversant un tube en porcelaine chauffé au rouge se décomposent en fournissant des produits gazeux : oxyde de carbone, hydrogène, formène, acétylène, des carbures condensés sous forme de goudron et un dépôt de charbon.

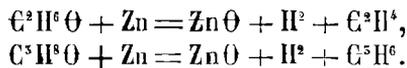
Lorsqu'on dirige les vapeurs d'alcool méthylique bien sec à travers un tube contenant de la poudre de zinc chauffée entre 300 et 350°, la plus grande partie du produit se scinde en oxyde de carbone et hydrogène, sans trace d'acétylène :



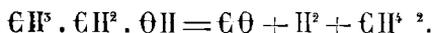
une faible fraction est désoxydée par le zinc et convertie en formène :



Dans les mêmes conditions, les alcools homologues se dédoublent en carbures éthyléniques correspondants et en eau qui, étant réduite par le zinc, fournit de l'hydrogène :



Ce n'est qu'au rouge que l'alcool éthylique donne avec la poudre de zinc de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du formène :



L'alcool éthylique et les homologues supérieurs montrent donc, au point de vue de la première réaction, une stabilité plus grande que l'alcool méthylique; on peut l'expliquer en considérant que ces corps ont le carbone du groupe alcoolique lié à un atome de carbone voisin. Les chaleurs de formation à partir des éléments rendent également compte des différences de stabilité :

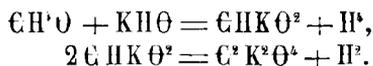
Alcool méthylique.	$C + H^2 + O$	62,0 calories.
— éthylique.	$C^2 + H^6 + O$	74,0 —
— propylique.	$C^3 + H^8 + O$	82,0 —

(Berthelot.)

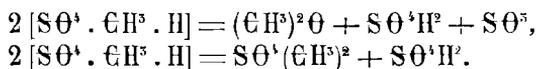
1. Il est peu probable que le zinc agisse sur l'alcool méthylique comme simple désoxydant. Peut-être se forme-t-il d'abord $CH^2 + H^2O$; l'hydrogène mis en liberté par l'action du zinc sur l'eau se combinerait ensuite à CH^2 qui ne peut exister libre.

2. Hans John, *Berichte*, t. XIII, p. 983.

Chauffé avec de la chaux potassée, l'alcool méthylique s'oxyde en dégageant de l'hydrogène et en donnant un formiate, qu'une action trop peu ménagée peut convertir partiellement en oxalate :



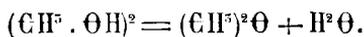
L'acide sulfurique concentré s'échauffe avec l'esprit de bois ; il se forme de l'acide méthylsulfurique, qui cristallise par l'évaporation. Avec un excès d'acide sulfurique concentré, à chaud, il se forme de l'oxyde de méthyle, du sulfate de méthyle, de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et des matières charbonneuses :



L'acide sulfurique anhydre se dissout dans l'alcool méthylique avec élévation de température ; à la distillation du produit, il passe de l'alcool méthylique, de l'oxyde de méthyle, puis enfin à 185° des huiles empyreumatiques et de l'acide sulfureux.

MM. Le Bel et Greene¹ ont étudié l'action du chlorure de zinc sur l'alcool méthylique. On laisse tomber ce dernier goutte à goutte sur du chlorure de zinc en petits fragments, assez fortement chauffé. Comme produits principaux on obtient dans cette réaction des carbures gazeux saturés, non absorbables par le brome qui ne retient que des traces de propylène et de butylène, un peu d'oxyde de méthyle et des carbures huileux en faibles proportions ; enfin 1/2 pour 100 environ d'un carbure solide, cristallisable, qui offre les propriétés et la composition de l'hexaméthylbenzine, également obtenue par Greene dans l'action du chlorure de zinc sur l'acétone².

L'alcool méthylique absorbe de grandes quantités de fluorure de bore ; la dissolution est brun-rouge et fume à l'air. Chauffée, elle commence à bouillir vers 80° ; à 100°, il passe une combinaison d'alcool méthylique et de fluorure de bore, décomposable par l'eau et brûlant avec une flamme verte. Vers 130°, il se dégage du gaz oxyde de méthyle, qu'on lave à la potasse pour enlever le fluorure de bore qui l'accompagne. L'oxyde de méthyle est le produit principal de la réaction ; il résulte d'une déshydratation opérée par le fluorure :



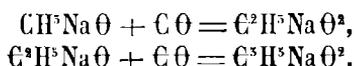
1. *Bulletin de la Société chimique*, (2), t. XXX, p. 433 ; t. XXIX, p. 309.

2. Dans les mêmes conditions l'alcool butylique a donné du pseudobutylène ou diméthyléthylène normal $\text{C}^{\text{H}}(\text{C}^{\text{H}}\text{H}^3) = \text{C}^{\text{H}}(\text{C}^{\text{H}}\text{H}^3)$, ainsi que de l'isobutylène.

Le chlorure de calcium agit dans le même sens à 250°; à une température plus élevée, il se forme des corps huileux.

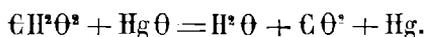
Les perchlorures de fer, d'étain ou d'antimoine se combinent à l'alcool méthylique avec coloration rouge-brun. En distillant le produit, il se dégage du chlorure de méthyle, de l'acide chlorhydrique, de l'oxyde de méthyle et vers la fin des carbures huileux.

Frølich¹ a constaté que les alcoolates de sodium, dérivés des alcools les moins riches en carbone (alcools méthylique et éthylique), se comportent vis-à-vis de l'oxyde de carbone comme les hydrates alcalins, en donnant par simple addition le sel de soude de l'acide contenant un atome de carbone de plus que l'alcool :

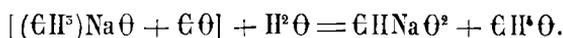


Cette réaction ne réussit plus avec l'amylate de sodium.

On dissout le sodium dans l'alcool méthylique absolument sec, dans une atmosphère d'hydrogène, et on dessèche le méthylate formé en distillant l'excès d'alcool dans un courant d'hydrogène sec. Le résidu est rapidement pulvérisé et introduit dans un tube large contenu dans un bain d'air allongé; on fait arriver dans le tube l'oxyde de carbone pur et sec, en chauffant le bain vers 160°. Au début, l'oxyde de carbone est rapidement absorbé, plus lentement à la fin : aussi convient-il de ralentir le courant. Le contenu du tube est traité par l'eau et distillé pour chasser l'alcool méthylique; on ajoute une quantité convenable d'acide sulfurique pour séparer la soude et former du bisulfate, et on continue la distillation jusqu'à siccité, en recueillant à part les acides volatils. Par l'ébullition de ces portions avec de l'oxyde de mercure, on fait disparaître l'acide formique :



On précipite le mercure dissous par l'hydrogène sulfuré, dont on chasse l'excès après filtration par une ébullition prolongée au réfrigérant à reflux; enfin on neutralise par le carbonate de soude et on évapore. Il reste de l'acétate de soude. La dose d'acide acétique formée est toujours faible. En réalité, la plus grande partie du produit d'addition de C Θ à C $\text{H}^3\text{Na}\Theta$ se dédouble par l'eau en alcool méthylique et en formiate :



Oxydation de l'alcool méthylique. — L'acide nitrique concentré agit énergiquement à chaud sur l'alcool méthylique : on obtient de

1. *Annalen der Chem. und. Pharm.*, t. CCXII, p. 290.

l'acide formique et un peu de nitrate de méthyle, avec dégagement de vapeurs rutilantes. Chauffé avec de l'acide nitrique et du nitrate d'argent, il donne très difficilement de l'oxalate d'argent, jamais du fulminate; il en est de même avec l'acide nitrique et le nitrate de mercure (Dumas, Peligot). Avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, l'alcool méthylique fournit, entre autres produits, un liquide huileux, éthéré, miscible à l'eau, qui est un mélange de formiate de méthyle et de méthylal, $\text{C}_2\text{H}_5 \begin{matrix} \text{C} \text{H}^{\text{O}} \\ \text{C} \text{H}^{\text{O}} \end{matrix}$, ou diméthylate de méthylène; il suffit pour l'isoler d'agiter le liquide huileux avec une lessive de potasse, qui dédouble le formiate sans toucher au méthylal.

La vapeur d'alcool méthylique s'échauffe au contact du noir de platine et de l'air, en se changeant en acide formique.

On place, pour faire l'expérience, une cloche ouverte par le haut sur une large assiette contenant de l'eau distillée. On distribue dans quelques capsules 15 à 20 grammes de noir de platine, l'esprit de bois est placé dans un verre à pied et le tout est recouvert de la cloche.

La vapeur d'alcool méthylique s'oxyde au contact du noir, des gouttes liquides se condensent sur les parois et l'eau de l'assiette devient acide. En renouvelant l'esprit de bois, on obtient au bout de quelques jours un produit assez riche en acide pour pouvoir y caractériser nettement l'acide formique. Si, au contraire, on verse goutte à goutte l'esprit de bois sur le noir, il y a incandescence du métal et les vapeurs s'enflamment.

En modérant l'action oxydante du platine et en dirigeant un courant d'air chargé de vapeurs d'alcool méthylique sur une spirale de fil de platine incandescente, on obtient l'aldéhyde formique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

L'alcool méthylique additionné de 5 p. 100 d'eau acidulée, au quart, avec de l'acide sulfurique, étant soumis à l'action d'un courant produit par quatre éléments Bunsen, dans un flacon en verre de 150 centimètres cubes, fermé par un bouchon percé de trois trous à travers l'un desquels passe un tube pour laisser partir les gaz et dans les deux autres les fils des électrodes, donne de l'hydrogène au pôle négatif et au pôle positif une faible quantité de gaz, mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène. Le liquide jaune qui reste laisse séparer, par distillation et addition de chlorure de calcium au liquide distillé, un mélange de formiate de méthyle et de méthylal, que l'on sépare comme il est dit plus haut; le résidu de la distillation contient de l'acide sulfométhylque.

Actions diverses. — L'esprit de bois distillé avec le chlorure de chaux a donné du chloroforme à MM. Dumas et Péligot. On dissout 500

1. Renard, *Annales de Chim. et de Phys.*, (5), t. XVII, p. 290.

grammes de chlorure de chaux dans l'eau, on décante la liqueur claire et on ajoute 30 grammes d'alcool méthylique. Si l'on chauffe dans une cornue, il se développe une vive réaction et il distille de l'eau et du chloroforme.

En versant peu à peu du brome dans une solution méthylique de potasse, on a obtenu du bromoforme.

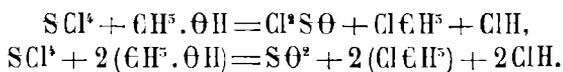
Rappelons que M. Lieben n'a pas obtenu d'iodoforme avec l'alcool méthylique pur.

Le chlore, en agissant sur l'alcool méthylique sous l'influence de la lumière diffuse, fournit comme produit final de l'acétate de méthyle pentachloré et comme produits intermédiaires des acétates de méthyle trichloré, bichloré et monochloré.

Avec le brome on obtient l'acétate de méthyle pentabromé ou bromoforme. Ces corps sont identiques avec ceux qui donnent le chlore ou le brome en agissant sur les citrates, l'acide citrique et l'acétate de méthyle.

Ces réactions sont évidemment complexes, puisqu'elles exigent pour constituer l'acide acétique la soudure préalable de 2 molécules $\text{CH}^{\circ}\text{O}$ avec perte de H° ¹.

Lorsqu'on introduit peu à peu de l'esprit de bois pur dans du chlorure de soufre rouge $\text{S}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$, dans le rapport de 2 molécules à 1 de $\text{S}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$, il se produit une réaction très vive: du gaz chlorhydrique, du gaz sulfureux et du chlorure de méthyle se dégagent, en même temps qu'il se condense un peu de chlorure de thionyle ($\text{S}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$). Lorsque, après avoir chauffé le mélange à 80° , on le soumet à la distillation, il passe du sous-chlorure de soufre $\text{S}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$. Le bichlorure $\text{S}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$ paraît se comporter comme un mélange de $\text{S}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$ et de $\text{S}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$, le premier restant intact, le second donnant les réactions



Le sous-chlorure de soufre lui-même réagit d'une manière énergique sur l'esprit de bois, lorsqu'on le met en contact avec un excès de ce dernier; on obtient, à l'état de gaz, de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique, du chlorure de méthyle, tandis qu'il reste de l'acide méthylsulfureux et du sulfite de méthyle:

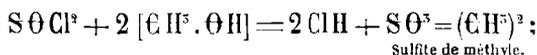


Ce dernier se retire en fractionnant le produit liquide de la réaction; il passe de $121-122^{\circ}$.

La réaction du chlorure de thionyle sur l'alcool méthylique est très

1. Cloëz, *Bulletin de la Société chimique*, 1861, p. 119.

violente. On a



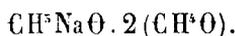
en même temps il se produit une certaine quantité d'acide méthylsulfureux¹

L'alcool méthylique chauffé en tube scellé à 300° avec du sel ammoniac donne lieu à la formation des chlorhydrates de mono-, di- et triméthylamine; avec le chlorhydrate d'aniline on obtient, à une température moins élevée (180°), du chlorhydrate de diméthylaniline.

L'alcool méthylique est un bon dissolvant pour les résines, les corps gras et beaucoup de principes organiques riches en carbone; il dissout un peu le soufre et le phosphore; il dissout l'iode.

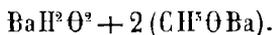
Combinaisons de l'alcool méthylique. — L'alcool méthylique dissout la potasse et la soude caustiques; mais les liqueurs se colorent rapidement à l'air en brun rouge. Les méthylates de potassium et de sodium s'obtiennent sous forme de corps solides en dissolvant les métaux alcalins dans l'alcool anhydre, ce qui s'effectue avec dégagement d'hydrogène, et en distillant l'excès d'alcool au bain d'huile dans un courant d'hydrogène sec.

Le méthylate de sodium cristallise en combinaison avec de l'alcool méthylique au sein d'un excès de ce dernier :



Lamy² a préparé l'éthylate de thallium en exposant le métal aux vapeurs d'alcool absolu en présence de l'oxygène et à une température de 20 à 25°. Le liquide très lourd et très réfringent obtenu ainsi répond à la formule $\text{C}^2\text{H}^2\text{Tl}\Theta$. En versant sur ce composé un excès d'alcool méthylique pur et en agitant, il se précipite un corps solide, blanc, grenu, peu soluble dans l'esprit de bois, où il peut cependant cristalliser. La réaction est accompagnée d'un développement de chaleur. La méthode directe, action des vapeurs méthyliques mélangées d'air sur le métal, ne réussit pas, celui-ci se recouvrant d'une croûte cristalline qui le préserve. L'alcool méthylthallique $\text{C}\text{H}^5\text{Tl}\Theta$ est cinq fois plus lourd que l'eau, décomposable par l'eau en alcool et en protoxyde de thallium.

La baryte anhydre s'unit à l'alcool méthylique avec dégagement de chaleur; on favorise la réaction en chauffant à 100° en tube scellé; le produit obtenu $\text{Ba}\Theta \cdot 2 (\text{C}\text{H}^5\Theta)$ peut être envisagé comme un mélange moléculaire d'hydrate et de méthylate de baryte

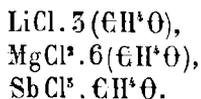


1. Carus, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CX, p. 209.

2. *Annales de Phys. et de Chim.*, (4), t. III, p. 373.

Le chlorure de calcium se dissout dans l'alcool méthylique avec élévation de température; la solution se prend par refroidissement en une masse de cristaux déliquescents, hexagones, $\text{CaCl}^2 \cdot 4(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})$, que l'eau décompose.

Signalons encore les composés cristallisés suivants :



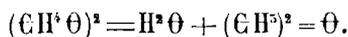
Usages. — L'esprit de bois est employé pour dénaturer l'alcool ordinaire destiné à des usages industriels; on l'y ajoute dans la proportion de 10 p. 100. Il sert comme combustible dans les lampes, comme dissolvant dans la préparation de vernis résineux et de laques. Une de ses applications les plus importantes est la préparation de l'iodure et du bromure de méthyle, ainsi que celle de la diméthylaniline. On en dérive encore l'oxyde de méthyle, utilisé comme source de froid.



Éther méthylique simple. — Gaz incolore, d'une odeur éthérée, brûlant avec une flamme pâle comme celle de l'alcool, liquéfiable à basse température en un liquide mobile, incolore, bouillant à $-28^{\circ},65$. Densité par rapport à l'air, 1,617. L'eau en absorbe 37 fois son volume à 18° et acquiert par là une odeur éthérée et un saveur poivrée; l'alcool et l'esprit de bois en dissolvent davantage. L'acide sulfurique concentré en dissout également de fortes proportions (600 fois son volume environ), qui se dégagent lorsqu'on étend d'eau.

Préparation. — L'oxyde de méthyle fut découvert en 1835¹ par MM. Dumas et Péligot en distillant un mélange de 1 partie d'esprit de bois avec 4 parties d'acide sulfurique concentré. Le mélange brunit un peu et finit par noircir, mais il ne se boursoufle pas aussi facilement que dans la même réaction faite avec l'alcool ordinaire.

Dès les premiers instants de l'ébullition jusqu'à la fin de la réaction, il se dégage des gaz en abondance; ceux-ci contiennent de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, que l'on fait disparaître par un contact de vingt-quatre heures avec des fragments de potasse caustique; le gaz non absorbé constitue l'oxyde de méthyle, formé d'après l'équation



Cette méthode ne fournit que 27 parties d'oxyde p. 100 d'alcool employé.

Selon Erlenmeyer et Kriechbaumer on obtient de meilleurs rendements

1. *Ann. de Phys. et de Chim.*, t. LVIII, p. 19 (*Hydrate de méthylène*).

(50 à 70 p. 100 d'alcool) en procédant comme il suit : On chauffe peu à peu jusqu'à 140°, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, un mélange de 2 molécules d'alcool méthylique pur et de 1 molécule d'acide sulfurique concentré (1,5 p. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ pour 2 p. SO_3H^2). La température est donnée par un thermomètre dont la boule plonge dans le liquide. Le dégagement régulier de gaz s'opère déjà à 110°. L'oxyde de méthyle est lavé à la soude caustique pour enlever l'acide sulfureux et passe ensuite dans un flacon laveur rempli d'acide sulfurique concentré et refroidi extérieurement avec de l'eau ; l'acide sulfurique en absorbe 600 volumes, ce qui correspond à une combinaison moléculaire $[\text{SO}_3\text{H}^2.(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$. Le liquide ainsi saturé peut se conserver et se transporter dans des touries. Pour isoler l'oxyde de méthyle, il suffit de laisser tomber goutte à goutte de l'eau dans le sulfate d'oxyde (1 partie d'eau pour 1 partie de liquide sulfurique). L'oxyde de méthyle se dégage régulièrement et peut être dirigé dans les récepteurs appropriés. En chauffant légèrement, on retrouve 92 p. 100 du gaz primitivement absorbé. Ce procédé est applicable en grand¹.

Tellier² prépare l'oxyde de méthyle, qu'il emploie comme moyen réfrigérant, en chauffant longtemps entre 125 et 128° un mélange (marquant 34° Baumé) formé de 1 partie d'acide sulfurique et d'un peu plus de 1 partie d'alcool méthylique, en ayant soin de ne jamais dépasser 130°. Lorsqu'il ne se dégage plus d'éther, on laisse refroidir et l'on ajoute au résidu, marquant alors 48° Baumé, assez d'alcool méthylique pour ramener au degré 34. On chauffe de nouveau et on répète ces alternatives tant qu'il se forme de l'oxyde. On arrive ainsi à déshydrater beaucoup d'alcool avec une proportion relativement restreinte d'acide. L'oxyde est lavé à la soude caustique ou au lait de chaux, séché sur du chlorure de calcium et condensé par compression.

On obtient encore de l'oxyde de méthyle en chauffant l'alcool méthylique avec de l'acide borique anhydre ou avec d'autres produits deshydratants.

Propriétés chimiques. — M. Friedel³ a fait connaître une combinaison intéressante d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique. On l'obtient en faisant passer dans un récipient refroidi à environ — 18° un mélange d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique secs et purs. Il se condense dans le récipient un liquide limpide, fumant à l'air et très volatil. Le liquide soumis à la distillation, ce qui se fait simplement en sortant le récipient du mélange réfrigérant, après l'avoir muni d'un tube abducteur plongeant dans un nouveau récipient fortement refroidi,

1. Erlenmeyer et Kriechbaumer, *Berichte*, t. VII, p. 699.

2. *Arch. Pharm.*, (3), t. X, p. 57.

3. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIV, p. 160 et 241.

distille à une température comprise entre -3 et -1° en laissant dégager au début beaucoup d'acide chlorhydrique.

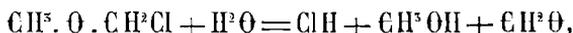
L'oxyde de méthyle bouillant à -23° on doit considérer le liquide obtenu comme une combinaison moléculaire des deux gaz. Celle-ci est du reste en mouvement continu de dissociation et n'offre pas de composition constante, répondant à une formule simple. La quantité d'acide chlorhydrique est plus forte dans les produits distillant à plus basse température.

Au moyen d'expériences nombreuses et précises dans les détails desquelles il nous est impossible d'entrer ici, M. Friedel a démontré que dans la vapeur de chlorhydrate d'oxyde de méthyle la dissociation n'est pas complète et qu'une fraction des deux gaz est encore combinée; que dans le liquide condensé une partie du produit est déjà décomposée, le liquide représentant une solution d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle dans le chlorhydrate; enfin que la combinaison est constituée par l'union de 1 molécule d'acide chlorhydrique avec 1 molécule d'oxyde de méthyle. En effet, la contraction rapportée à volumes égaux des deux gaz va en croissant avec un excès de l'un et de l'autre des deux gaz, ce qui rend manifeste l'influence d'un semblable excès pour s'opposer à la dissociation de la combinaison moléculaire.

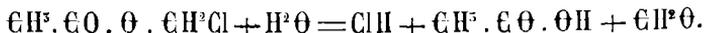
Dérivés chlorés. — L'action du chlore sur l'oxyde de méthyle a été étudiée par Regnault, Friedel, Boutlerow; elle a conduit à la préparation des oxydes de méthyle monochloré, dichloré, tétrachloré et hexachloré.

On obtient facilement et sans danger d'explosion le dérivé *monochloré* $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, en faisant arriver simultanément dans un tube de 2 centimètres de diamètre, exposé à la lumière diffuse, du chlore et de l'oxyde de méthyle, ce dernier devant toujours être en excès. Le tube à réaction est suivi de deux tubes en U ou de deux matras, dont le premier est refroidi par de l'eau et le second par un mélange réfrigérant. Dans ce dernier se condense principalement la combinaison moléculaire décrite plus haut. Le premier récipient renferme l'oxyde monochloré, que l'on purifie par deux ou trois distillations.

C'est un liquide limpide, bouillant à $59^{\circ},5$, sous une pression de 759 millimètres, plus dense que l'eau. L'eau le dissout en le décomposant partiellement en acide chlorhydrique, alcool méthylique et aldéhyde formique,

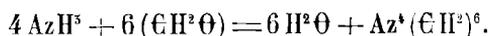


à la façon de l'acétate de méthyle monochloré

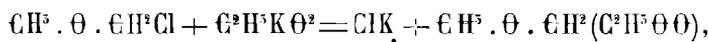


Cette intéressante réaction doit être attribuée au groupe monovalent $\Theta \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}$ que nous trouvons dans les deux produits.

Les alcalis agissent de même. Avec l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, on obtient du sel ammoniac et de l'hexaméthylénamine résultant de l'action secondaire de l'ammoniaque sur l'oxyde de méthylène $\text{C}^2\text{H}^4\Theta$:



Avec l'acétate de potasse on obtient facilement l'échange de Cl contre $(\text{C}^2\text{H}^3\Theta)\Theta$,



que l'eau décompose en acide acétique, alcool méthylique et oxyde de méthylène.

Dans les conditions où s'est placé Regnault pour étudier l'action du chlore sur l'oxyde de méthyle, conditions qui l'ont amené à la découverte des dérivés tétra et hexachlorés, l'expérience est difficile et même dangereuse à conduire, la moindre négligence pouvant occasionner une explosion qui fait voler l'appareil en éclats. Malaguti, dans son beau travail sur l'action du chlore sur quelques éthers, avait dû renoncer à celle concernant l'oxyde de méthyle, à la suite de deux explosions.

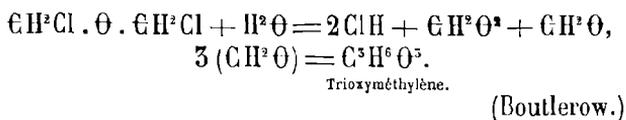
Voici la disposition adoptée par Regnault. Les deux gaz (Cl et $\text{C}^2\text{H}^4\Theta$), convenablement purifiés et séchés, sont amenés séparément dans un grand ballon à deux tubulures et à pointe. Les extrémités des tubes qui pénètrent dans le ballon doivent être éloignées l'une de l'autre, afin que les deux produits réagissants n'arrivent en présence que mélangés avec une grande proportion de gaz inerte. La pointe du ballon tubulé est engagée dans une allonge, et l'extrémité de celle-ci, qui doit rester ouverte, est placée à une certaine distance au-dessus d'un flacon surmonté d'un entonnoir et destiné à recueillir le produit.

Il est convenable de ne pas rendre ce flacon solidaire de l'appareil, afin qu'en cas d'explosion les produits obtenus précédemment ne soient pas perdus.

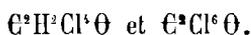
L'appareil étant placé dans un endroit bien éclairé, mais non insolé, il se passe souvent plus d'une heure sans qu'on aperçoive aucune action. Une fois la réaction établie, ce que l'on reconnaît à ce que les parois du ballon se mouillent de liquide et à un abondant dégagement d'acide chlorhydrique, il faut régler les proportions des gaz avec le plus grand soin. Ceux-ci doivent arriver lentement et de manière à se détruire exactement. Si l'un des gaz vient à marcher trop vite, il faut se hâter d'arrêter son afflux.

Le liquide obtenu est purifié par distillation; il bout à 205° , est mobile, possède une odeur suffocante, rappelant celle de l'oxychlorure de

carbone et fume à l'air; densité = 1,315 à 20°. Sa composition conduit à la formule $C^2H^3Cl^2O$ de l'*oxyde de méthyle bichloré*. Bouilli avec de l'eau, il se dédouble en acide chlorhydrique, trioxyméthylène et acide formique :



L'oxyde de méthyle bichloré est encore facilement attaqué par le chlore dans un endroit bien éclairé. Au soleil, l'action est tellement vive qu'il peut y avoir inflammation. On obtient successivement



L'*oxyde de méthyle tétrachloré* $CHCl^2 \cdot O \cdot CHCl^2$ bout vers 130°; son odeur rappelle celle du corps précédent, mais elle est moins forte; densité à 20° = 1,606. Traité par le chlore sous l'influence de la lumière solaire, il perd ce qui lui reste d'hydrogène et se change en *oxyde de méthyle perchloré* $CCl^3 \cdot O \cdot CCl^3$; mais, comme ce dernier est assez volatil, il est difficile d'éviter qu'une portion considérable de la matière ne soit entraînée par le courant gazeux. Il bout vers 100°; densité = 1,594; odeur vive et suffocante. Sa densité de vapeur correspond à 4 volumes, probablement par suite du dédoublement de C^2Cl^6O en $C \cdot OCl^3 + CCl^3$ (?), dédoublement qui rend compte de l'abaissement subit du point d'ébullition.

Mercaptan méthylique, $C^2H^3 \cdot SH$.

Liquide incolore, d'une odeur fétide, plus forte que celle du mercaptan éthylique, peu soluble dans l'eau, qu'il surnage, très volatil, bouillant à 21°.

Il représente, comme tous les composés de cet ordre, un alcool dont l'oxygène est remplacé par son équivalent en soufre.

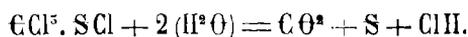
Il se prépare en distillant au bain-marie parties égales de solutions de méthylsulfate de chaux et de sulfhydrate de sulfure de potassium, d'une densité de 1,25. On refroidit bien les vapeurs pour les condenser; le liquide distillé est lavé à la potasse.

Le sulfhydrate méthylique précipite l'acétate de plomb en jaune et forme avec l'oxyde de mercure une combinaison blanche, qui cristallise de sa solution alcoolique bouillante, en feuillets brillants, fusibles au-dessus de 100°.

Par l'action du brome on obtient des octaèdres très volatils, jaunecitron, qui représentent le mercaptan bromé $C^2H^3Br \cdot SH$.

On peut envisager comme dérivé perchloré du mercaptan méthylique, $\text{C Cl}^5 \cdot \text{S Cl}$, le composé qui prend naissance par l'action du chlore sur le sulfure de carbone, en présence d'un peu d'iode. On décompose par l'eau le chlorure de soufre et on distille.

Liquide jaune clair, bouillant entre $146^{\circ},5$ et 148° ; densité = $1,712$ à $12^{\circ},8$. L'eau à 160° et les alcalis le décomposent en acides carbonique, chlorhydrique et en soufre :



Sulfure de méthyle, $(\text{C H}^3)^2 \text{S}$.

Liquide mobile, odeur fétide, bout à 40° . Densité à $21 = 0,845$.

Pour le préparer, on chauffe au bain-marie une solution de monosulfure de potassium dans l'alcool méthylique, en y dirigeant jusqu'à refus un courant de chlorure de méthyle; il se sépare du chlorure de potassium.

Par l'action ménagée du chlore, on obtient successivement les dérivés bi, tétra et perchlorés $(\text{C H Cl})^2 \text{S}$, $(\text{C H Cl}^2)^2 \text{S}$, $(\text{C Cl}^3)^2 \text{S}$.

Le sulfure de méthyle, ainsi qu'en général les sulfures des radicaux alcooliques, est remarquable par l'aptitude qu'il possède à s'unir, à la manière des composés incomplets, avec divers éléments ou groupes d'éléments. Cette faculté ne peut dépendre que du soufre qui relie déjà 2 groupes forméniques, puisque nous ne la rencontrons pas dans les oxydes forméniques, qui sont constitués de même. Les faits suivants, étudiés par M. Cahours, Saitzeff et Dehn¹, conduisent à faire attribuer au soufre le rôle d'élément tétravalent, jouant, dans les composés appelés sulfures, le même rôle que l'étain dans le distanméthyle ou le tristanméthyle.

Le sulfure de méthyle s'unit au chlorure mercurique $(\text{C H}^3)^2 \text{S} \cdot \text{Hg Cl}^2$, à l'iodeure mercurique $(\text{C H}^3)^2 \text{S} \cdot \text{Hg I}^2$, au perchlorure de platine $[(\text{C H}^3)^2 \cdot \text{S}]^2 \cdot \text{Pt Cl}^4$.

Avec le brome, en présence d'un peu d'eau, il forme une combinaison cristallisée en belles tables jaunâtres $(\text{C H}^3)^2 \text{S} \cdot \text{Br}^2$.

Le chlore se comporte de même, mais il est difficile d'obtenir avec lui une combinaison bien définie.

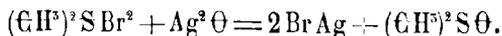
L'acide iodhydrique gazeux est absorbé par le sulfure refroidi et fournit une combinaison cristallisée que l'eau décompose et que la chaleur dédouble en mercaptan méthylique et en iodeure de triméthylsulfine :



1. Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. X, p. 13; Saitzeff, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIV, p. 148; Dehn, *Ann. der Chem. und Pharm.*, supplément, IV, p. 85.

L'acide bromhydrique se comporte à l'égard du sulfure de méthyle de la même manière que l'acide iodhydrique. La combinaison formée se décompose comme la précédente, sous l'influence de la chaleur, en laissant pour résidu du bromure de triméthylsulfine.

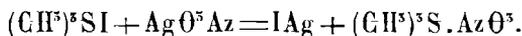
L'oxyde d'argent humide transforme le bromure $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SBr}^2$ en oxyde de diméthylsulfine :



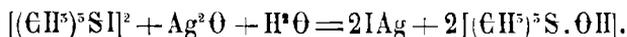
On forme le même oxyde par l'action de l'acide azotique fumant sur le sulfure de méthyle ; l'azotate $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S} \cdot \text{OH} \cdot \text{AzO}^5$ ainsi obtenu cristallise en aiguilles déliquescentes ; décomposé par le carbonate de baryte, il fournit l'oxyde libre.

Les iodures et bromures des radicaux alcooliques correspondant à l'acide iodhydrique et à l'acide bromhydrique se comportent à la manière de ces derniers à l'égard du sulfure de méthyle ; ils s'y soudent et donnent naissance à des composés définis très stables, offrant tous les caractères des iodures et bromures alcalins, échangeant leur iode ou leur brome contre de l'oxygène et donnant naissance à des oxydes entièrement comparables aux alcalis.

L'iodure de triméthylsulfine $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SI}$ s'obtient avec la plus grande facilité par le simple mélange de l'iodure et du sulfure de méthyle employés à équivalents égaux. La réaction, lente à froid, s'effectue presque instantanément à 100° . On introduit le mélange dans des vases qu'on scelle à la lampe et qu'on maintient pendant quelques minutes au bain-marie bouillant. Il se prend en une masse blanche cristalline, facilement soluble dans l'eau, d'où se séparent par évaporation lente de grands prismes rappelant le salpêtre. Il est très soluble dans l'eau à froid, soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. En présence d'un sel d'argent, il fait double décomposition ; de l'iodure d'argent se précipite et l'on obtient le sel correspondant de triméthylsulfine :



Avec l'oxyde d'argent humide on met en liberté un composé hydroxylé soluble, se comportant comme une base fortement alcaline, susceptible de s'unir directement aux acides :

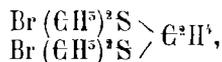


Bromure de triméthylsulfine, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SBr}$. — Prismes incolores, semblables à l'iodure. Se forme par combinaison directe de BrH avec l'oxyde hydraté.

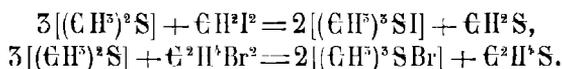
Chlorure de triméthylsulfine, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCl}$. — Prismes incolores,

isomorphes avec ceux du bromure. Se forme par combinaison directe du C_2H_4 avec l'oxyde hydraté. Il s'unit au bichlorure de platine en un sel double peu soluble $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_2$; de même avec le chlorure d'or $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot \text{AuCl}_3$.

Les bromures et iodures des carbures éthyléniques se comportent d'une façon moins simple en réagissant sur le sulfure de méthyle; au lieu d'une addition moléculaire engendrant un composé de la forme



on obtient le bromure ou l'iodure de triméthylsulfine et un sulfure éthylénique, comme le montrent les équations



Bisulfure de méthyle, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$.

Liquide jaunâtre, limpide, distillant de 116 à 118°; odeur d'oignon. Densité à 18° = 1,048, insoluble dans l'eau.

Il correspond à l'oxyde $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S O}$. Il forme avec le chlore une combinaison jaune, cristalline $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{Cl}_2$. On le prépare par l'action du chlorure de méthyle sur une solution alcoolique de bisulfure de potassium, ou en distillant un mélange de méthylsulfate de chaux et de bisulfure alcalin en solutions concentrées.

En remplaçant le bisulfure de potassium par du polysulfure, on obtient dans la même réaction un mélange de bisulfure et de *trisulfure* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_3$, que l'on sépare par distillation, le dernier ne passant que vers 200°.

Sélénure de méthyle, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$.

Liquide incolore, fortement réfrigérant, d'une odeur repoussante, bouillant à 58°,2. Plus dense que l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther.

Pour le préparer, on chauffe le pentasélénure de phosphore avec un mélange de méthylsulfate de potasse et de soude caustique en solution concentrée.

Versé dans l'acide nitrique concentré et froid, il s'y dissout; la solution évaporée au bain-marie se prend en cristaux prismatiques incolores, fusibles à 90°,5 et volatils à 100°, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

La solution concentrée de ce nitrate $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}(\text{OH}) \cdot \text{AzO}_5$ précipite

par l'acide chlorhydrique des feuilletés nacrés $(\text{CH}^3)_2\text{SeCl}^2$, fusibles à $59^{\circ},5$; avec l'acide bromhydrique, on obtient $(\text{CH}^3)_2\text{SeBr}^2$, feuilletés jaunes brillants, fusibles à 82° . L'iodure s'obtient d'une façon analogue avec le nitrate et l'iodure de potassium; il constitue une poudre insoluble rouge-brûlé.

Le sélénure de méthyle s'unit à chaud à PtCl^4 en solution aqueuse: feuilletés jaune-citron très peu solubles $[(\text{CH}^3)_2\text{Se}]^2\text{PtCl}^4$.

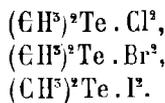
Le *disélénure de méthyle*, $(\text{CH}^3)_4\text{Se}^2$, constitue un liquide jaune-rougeâtre, à odeur repoussante, insoluble et plus dense que l'eau. Il a été obtenu par l'action réciproque du sulfométhylate de potasse et du disélénure de potassium.

Tellurure de méthyle, $(\text{CH}^3)_2\text{Te}$.

Huile jaunâtre, bouillant à 82° , à odeur repoussante, alliécée et persistante, mobile, plus dense que l'eau et insoluble; la vapeur est jaune. Il fume légèrement à l'air, au contact duquel il peut brûler avec une flamme blanc-bleuâtre.

On le prépare en distillant une solution concentrée de méthylsulfate de baryte additionnée de tellurure de potassium; tant que l'eau entraîne des gouttes huileuses, la réaction est aisée.

Le tellurure de méthyle, chauffé avec de l'acide nitrique moyennement concentré, commence par se dissoudre partiellement avec une couleur rouge; il s'établit bientôt une vive réaction, accompagnée d'un dégagement abondant de bioxyde d'azote; par évaporation, la liqueur laisse déposer des prismes volumineux, incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, décomposables par la chaleur, constitués par un nitrate de tellurméthyle, au moyen duquel on peut facilement obtenir d'autres dérivés. Sa composition correspond à la formule $(\text{CH}^3)_2\text{TeO} \cdot \text{AzO}^2\text{H}$. Avec l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ou l'acide iodhydrique, les solutions aqueuses de nitrate de tellurméthyle donnent des précipités de chlorure, de bromure ou d'iodure de tellurméthyle, susceptibles de cristalliser :



Ces derniers sels réagissent facilement sur l'oxyde d'argent fraîchement précipité en fournissant du chlorure d'argent et l'oxyde de tellurméthyle $(\text{CH}^3)_2\text{TeO}$, qui constitue une base énergique, à réaction fortement alcaline, très soluble et diliquescente, attirant l'acide carbonique de l'air et précipitant les solutions métalliques à la façon de la potasse.

Le sulfate préparé directement est soluble et cristallise en cubes¹.

1. Wœhler et Dean, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXI, p. 233. Voir aussi pour

Par leurs allures, les combinaisons méthyltelluriques se rattachent aux composés méthylmétalliques.

Éthers méthyliques à oxacides.

Nous n'étudierons à cette place que les combinaisons résultant de l'action des oxacides minéraux sur l'alcool méthylique.

Les éthers dérivés des acides organiques seront classés à côté des sels de chaque acide.

Nitrate de méthyle, $\text{AzO}^5(\text{CH}^3)$. — Liquide incolore, d'une densité de 1,182 à 22 ; bouillant à 66° , d'une odeur faiblement éthérée, neutre, peu soluble dans l'eau. MM. Dumas et Pélilot l'ont obtenu pour la première fois en introduisant dans une cornue 50 grammes de nitre en poudre et un mélange de 100 grammes d'acide sulfurique et de 50 grammes d'esprit de bois.

La réaction favorisée par la température initiale de ce mélange commence de suite et s'achève sans le concours de la chaleur. On voit peu de vapeurs rouges dans les appareils. Il se forme beaucoup de matière éthérée qui se condense tant dans le récipient tubulé qui communique avec la cornue que dans le flacon renfermant de l'eau salée et entouré d'un mélange réfrigérant qui fait suite. Quand la réaction est terminée, on verse la liqueur du récipient dans le flacon à eau salée ; il se sépare une couche épaisse et incolore d'éther nitrique que l'on décante et que l'on distille à plusieurs reprises sur du massicot et du chlorure de calcium, en recueillant la partie qui passe vers 66° .

On obtient ainsi avec les proportions précédentes 50 grammes d'éther.

Lea rend la méthode de préparation plus pratique, moins dangereuse et moins susceptible de donner lieu à des explosions, en faisant intervenir l'urée, qui s'oppose à la formation de vapeurs nitreuses, et partant à une réaction trop énergique entre l'acide azotique et l'alcool¹. On dissout 40 grammes de nitrate d'urée dans 200 centimètres cubes d'alcool méthylique pur ; on ajoute 150 centimètres cubes d'acide nitrique pur, d'une densité de 1,31 exempt de vapeurs nitreuses et on distille jusqu'au tiers. Au résidu on ajoute de nouveau 170 centimètres cubes d'alcool méthylique et 130 centimètres cubes d'acide azotique et on distille ; enfin au nouveau résidu on ajoute encore 170 centimètres cubes d'alcool méthylique, 110 centimètres cubes d'acide azotique et 40 grammes de nitrate d'urée. Les liquides distillés sont précipités par l'eau

les *Sels de Tellurméthyle*, Heeren, *Dissertation inaugurale*. Gœttingen, 1861, *Jahresberichte*, 1861, p. 565.

1. Lea, *Journal Prakt. Chem.*, t. LXXXVIII, p. 309.

salée; l'éther est lavé à l'eau alcaline. Le rendement est de 300 grammes d'éther pour 420 grammes d'alcool.

Le nitrate de méthyle a été employé dans les fabriques de matières colorantes comme moyen de méthylation. Il se prête, en effet, aisément aux doubles décompositions. Dans son emploi, il ne faut pas perdre de vue que sa vapeur surchauffée vers 150° détone avec violence. Le liquide lui-même peut faire explosion par un choc. Mélangé à 2 à 3 fois son volume d'alcool méthylique, il n'offre plus aucun danger.

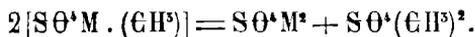
Nitrite de méthyle, $\text{CH}^3 \cdot \text{AzO}^2$. — Composé isomère du nitrométhane; l'azote y est lié au carbone indirectement et par l'intermédiaire de l'oxygène. Gaz condensable au-dessous de — 12° en un liquide jaune. Il se prépare en chauffant un mélange d'alcool méthylique, d'acide azotique et de tournure de cuivre, et en condensant les produits volatils qui se dégagent dans un mélange réfrigérant. La brucine oxydée par l'acide azotique fournit également du nitrite de méthyle.

SULFATES DE MÉTHYLE. — 1° *Sulfate acide, acide sulfométhylrique*, $\text{SO}^3\text{H}(\text{CH}^3)$ (Dumas et Péligot). — Quand on mélange de l'acide sulfurique concentré à de l'esprit de bois, il se dégage beaucoup de chaleur et il se forme une grande quantité de sulfate acide de méthyle; quelquefois même, par l'évaporation spontanée, on obtient celui-ci à l'état cristallisé; mais il est plus sûr de passer par le sel barytique $\text{SO}^3 \frac{\text{Ba}}{2} (\text{CH}^3)$.

On mélange 1 partie d'alcool méthylique avec 2 parties d'acide sulfurique concentré; après quelques heures de repos dans un endroit chaud, on étend de beaucoup d'eau et on sature le liquide par du carbonate de baryte précipité, ou mieux par de l'hydrate barytique; on filtre, et si on a employé l'hydrate de baryte, on en précipite l'excès par un courant d'acide carbonique. Le liquide est d'abord évaporé au bain marie, puis à la température ordinaire dans une atmosphère sèche; le sel cristallise en belles lames carrées. Dissous dans l'eau et décomposé par une proportion exacte d'acide sulfurique, il donne, après filtration du sulfate de baryte, une solution d'acide sulfométhylrique, qu'on évapore dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse; le sulfate acide de méthyle cristallise alors en aiguilles blanches.

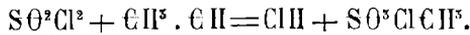
Le sulfate acide de méthyle est très soluble dans l'eau et dans l'éther, moins soluble dans l'alcool.

Tous les sulfométhylates sont solubles. Les sels alcalins donnent par décomposition sèche du sulfate neutre de méthyle :

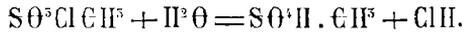


Le chlorure de sulfuryle versé goutte à goutte dans de l'alcool méthy-

lique sec donne la réaction



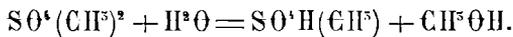
Le chlorure méthylsulfurique ainsi formé constitue une huile à odeur forte que l'eau décompose en acide chlorhydrique et en acide méthylsulfurique :



2° *Sulfate neutre de méthyle*, $\text{SO}^4(\text{CII}^5)^2$. — Liquide incolore, huileux, d'une odeur alliée; densité à 22° = 1,524. Il bout sans altération à 188° sous une pression de 0,761^{mm}; il est très peu soluble dans l'eau froide. Dumas et Péligot le préparent en distillant 1 partie d'esprit de bois avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique concentré. Dès que l'ébullition commence, on voit arriver dans le récipient un liquide oléagineux mêlé d'une liqueur plus mobile. Bientôt la liqueur oléagineuse devient plus abondante, et quand la distillation est terminée, la quantité de ce liquide est au moins égale à celle de l'esprit de bois employé. Le mélange acide doit être distillé avec lenteur, mais par une ébullition soutenue. Quand on prend cette précaution, on peut pousser le feu sans crainte à la fin de la distillation; il n'y a pas de boursofflement.

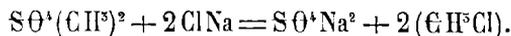
Le liquide oléagineux, séparé par décantation du liquide aqueux ou méthylque, est agité avec un peu d'eau, puis avec un peu de chlorure de calcium. On le rectifie ensuite à plusieurs reprises avec de la baryte caustique en poudre fine et on l'abandonne quelque temps au-dessus de l'acide sulfurique et de la potasse, dans un récipient vide.

Le sulfate neutre de méthyle supporte sans se décomposer une température de 200°. Il est lentement dédoublé par l'eau froide, très rapidement par l'eau bouillante avec un vif dégagement de chaleur; il se forme de l'alcool méthylque et du sulfate acide de méthyle :



La baryte anhydre n'agit pas sur lui, tandis que la baryte hydratée, et en général les hydrates alcalins ou dissous le décomposent avec la plus grande facilité, avec dégagement de chaleur et dans le même sens que l'eau.

Chauffé avec du sel marin fondu, il donne du sulfate de soude et du chlorure de méthyle :



Il fait également double décomposition avec le fluorure de potassium, les cyanures de potassium et de mercure, le benzoate de potasse, les formiates alcalins et les sulfures ou sulhydrates alcalins.

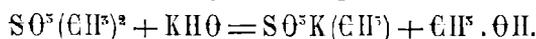
SULFITES DE MÉTHYLE. — 1° *Sulfite neutre*, $\text{SO}^3(\text{CII}^5)^2$. — Liquide

★

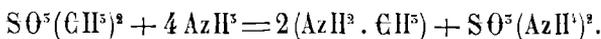
incolore, mobile, doué d'une odeur agréable ; densité à 16°, 2 = 1,0456 ; il bout à 121°, 5 sous la pression de 755,4 centimètres. Soluble dans l'alcool.

Carius¹ le prépare par l'action du sous-chlorure de soufre sur un excès d'alcool méthylique ; celle-ci est énergique. Il se dégage de l'acide sulfureux, du gaz chlorhydrique, du chlorure de méthyle et il reste dans le résidu de l'acide méthylsulfureux et du sulfite de méthyle que l'on sépare par distillation fractionnée en recueillant ce qui passe vers 121°.

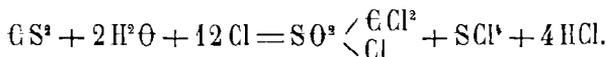
L'eau le dissout en le dédoublant en alcool et en acide sulfureux ; il en est de même des solutions alcalines. Avec la potasse alcoolique, non en excès, on obtient du méthylsulfite de potasse :



L'ammoniaque en solution alcoolique chauffée en tube scellé à 140° avec le sulfite de méthyle donne du sulfite d'ammoniaque et de la méthylamine :

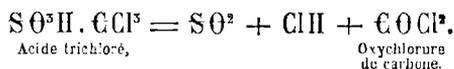


2° *Acide méthylsulfonique*, $\text{SO}^2 \angle \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{matrix}$. Par l'action du chlore humide sur le sulfure de carbone, à la température ordinaire, Kolbe² a obtenu un corps blanc, cristallin, représentant le chlorure correspondant à l'acide méthylsulfonique trichloré :



Ce corps sert de point de départ à la préparation des acides méthylsulfonique, méthylsulfonique monochloré, méthylsulfonique bichloré et méthylsulfonique trichloré.

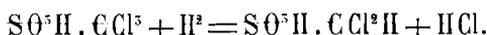
En traitant par la baryte hydratée le chlorure méthylsulfonique trichloré, on forme le méthylsulfonate trichloré de baryte. Ce sel décomposé en solution aqueuse par une proportion exacte d'acide sulfurique fournit l'acide $\text{SO}^2\text{H} \cdot \text{CCl}^3$, qui cristallise en prismes incolores, déliquescents, fusibles à 130°, volatils vers 160° avec décomposition partielle :



En dissolvant du zinc dans la solution de cet acide on forme par

1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CX, p. 209.
2. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LIV, p. 174.

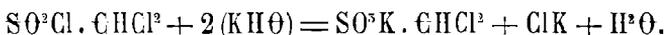
substitution inverse et partielle le sel de zinc de l'acide bichlorométhylsulfonique :



Un courant de gaz sulfureux dirigé dans une solution alcoolique de chlorure trichlorométhylsulfonique $\text{S}^{\text{O}}\text{Cl}\text{C}\text{Cl}^{\text{I}}$ le change en chlorure bichlorométhylsulfonique,



que la potasse transforme en bichlorométhylsulfonate de potassium,

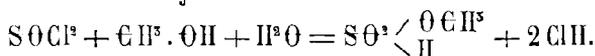


La réduction partielle ou totale de l'acide trichlorométhylsulfonique au moyen d'un courant électrique traversant une solution de son sel de potasse ou au moyen de l'amalgame de sodium conduit aux acides monochlorométhylsulfonique et méthylsulfonique. Le premier est liquide, sirupeux, très acide, ne cristallise pas à -16° , ne se décompose pas à 140° . Les sels sont solubles et pour la plupart cristallisables.

Le second est liquide, épais, incolore, se décompose vers 130° et fournit des sels cristallisés. Il se forme aussi : par oxydation au moyen de l'acide nitrique concentré du sulfure ou du sulfocyanure de méthyle; par l'action de l'iodure de méthyle sur le sulfite de soude¹. Son sel de potasse chauffé avec de la potasse se dédouble, d'après l'équation



Le chlorure de thionyle réagit sur l'alcool méthylique avec formation de sulfite acide de méthyle :



Acide méthylsulfonique, $\text{S}^{\text{O}} \cdot \text{H} \cdot \text{C}\text{H}^{\text{I}}$. — *Acide hydrosulfureux méthylé*². — Lorsqu'on dirige du gaz sulfureux sec dans une solution étherée de zinc-méthyle, le gaz est rapidement absorbé avec dégagement de chaleur; il se sépare un composé blanc qui augmente jusqu'à utilisation totale du zinc-méthyle. Exposé dans le vide au-dessus de la potasse et de l'acide sulfurique, le corps solide obtenu constitue une

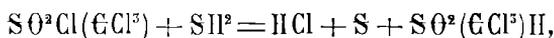
1. Collmann, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 105.

2. Les acides sulfoniques $\text{S}^{\text{O}}\text{H} \cdot (\text{C}^{\text{I}}\text{H}^{2n+1})$ représentent évidemment les dérivés forméniques de l'acide hydrosulfureux $\text{S}^{\text{O}}\text{H}^{\text{I}}$. On sait que dans cet acide un seul atome d'hydrogène peut être remplacé par un métal; sa constitution est donc $\text{S}^{\text{O}}\text{H} \cdot \text{O}\text{H}$. OH , les acides sulfoniques seraient $\text{S}^{\text{O}} \cdot (\text{C}^{\text{I}}\text{H}^{2n+1}) \cdot \text{O}\text{H}$, le radical alcoolique remplaçant l'hydrogène non basique comme dans l'acide éthylactique. Les conditions de formation de ces acides, action de l'acide sulfureux sur les composés zinciforméniques, action du zinc sur les chlorures correspondant aux acides forménosulfureux, leur transformation par oxydation en acides forménosulfureux, enfin leur peu de stabilité, rappellent les principaux traits de l'histoire de l'acide hydrosulfureux et des hydrosulfites.

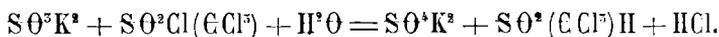
masse amorphe, blanche, de saveur amère et désagréable, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, dont la composition correspond à la formule $S(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\left(\frac{\text{Zn}}{2}\text{O}\right)$.

En précipitant l'oxyde de zinc par la baryte, on obtient le sel de baryte qui peut cristalliser. Le sel barytique décomposé par une proportion exacte d'acide sulfurique fournit l'acide en solution. Il est très peu stable et se détruit même en liqueur étendue, en déposant du soufre.

Le dérivé trichloré de l'acide méthylsulfinique, $\text{S}^{\text{O}}(\text{CCl}_3)\text{OH}$, se forme par l'action du gaz sulfhydrique sur une solution alcoolique du chlorure méthylsulfureux trichloré,



ou par l'action du sulfite de potassium sur le même chlorure,



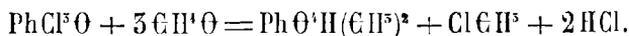
Il cristallise en aiguilles, est peu stable, ainsi que ses sels.

Acide méthylthypo-sélénieux, $\text{Se}^{\text{O}}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$. — Solide cristallisable, déliquescent, soluble dans l'alcool, fond à 122° , se forme par l'oxydation, au moyen de l'acide nitrique, du sélénure de méthyle (Wœhler et Dean).

Acides méthylphosphorique $\text{PhO} \cdot (\text{OH}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^2$ et *diméthylphosphorique*, $\text{PhO} \cdot (\text{OH}) (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^2$ ¹.

Si l'on verse de l'oxychlorure de phosphore dans l'alcool méthylique ordinaire, la masse s'échauffe beaucoup; il se dégage de l'acide chlorhydrique et du chlorure de méthyle, tandis qu'il reste un liquide rouge foncé, composé en grande partie d'acide méthylphosphorique mélangé à un peu d'acide diméthylphosphorique. Si au contraire on fait arriver goutte à goutte de l'alcool méthylique dans de l'oxychlorure de phosphore refroidi, il se forme presque exclusivement de l'acide diméthylphosphorique.

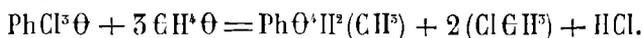
On a



L'acide méthylphosphorique prend encore naissance lorsqu'on réunit l'alcool méthylique et le perchlorure de phosphore. La réaction donne d'abord



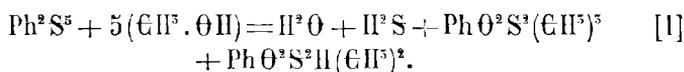
secondairement PhCl^2O transforme l'alcool méthylique en acide méthylphosphorique :



1. Schiff, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CII.

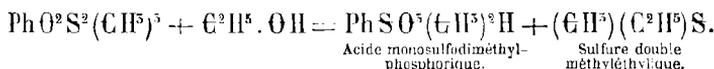
Le résidu de la réaction chauffé longtemps au bain-marie pour expulser l'acide chlorhydrique et l'alcool méthylique fournit les acides méthylphosphoriques sous la forme d'un sirop épais, soluble, acide et donnant des sels solubles dans l'eau. Ceux de l'acide monométhylé sont moins solubles que les sels correspondants de l'acide diméthylé; ils se séparent plus facilement par cristallisation.

Le pentasulfure de phosphore Ph^2S^5 agit énergiquement sur l'alcool méthylique: il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré, en même temps qu'il se forme un liquide visqueux représentant une dissolution d'acide *disulfodiméthylphosphorique* $\text{Ph}\Theta^2\text{S}^2\text{H}(\text{CH}^5)^2$ dans l'éther *disulfotriméthylphosphorique* $\text{Ph}\Theta^3\text{S}^2(\text{CH}^5)^3$. On a



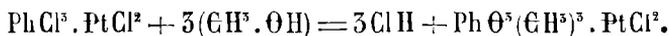
Au début, on modère la réaction en refroidissant; plus tard on l'active en chauffant jusqu'à solution complète du sulfure de phosphore, on précipite par l'eau l'éther disulfotriméthylphosphorique, qu'on sèche dans le vide.

L'éther $\text{Ph}\Theta^2\text{S}^2(\text{CH}^5)^2$ constitue un liquide oléagineux, d'odeur repoussante, ne se congelant pas à -12° , un peu plus lourd que l'eau; vers 150° il se détruit, mais on peut le distiller avec le secours de la vapeur d'eau. Chauffé avec de l'alcool, il se dédouble, d'après l'équation



La solution aqueuse séparée de l'éther triméthylphosphorique formé dans la réaction [1] étant digérée avec du carbonate de chaux divisé, à 40° , et filtrée, donne avec l'acétate de plomb un précipité que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu. Le sel de plomb ainsi préparé est délayé dans l'alcool, étendu et décomposé par l'hydrogène sulfuré, le liquide filtré, évaporé dans le vide, laisse un résidu visqueux, acide, décomposable vers 100° , d'acide disulfodiméthylphosphorique $\text{Ph}\Theta^2\text{S}^2\text{H}(\text{CH}^5)^2$.

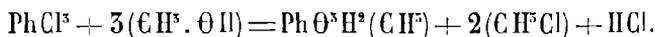
Éther méthylphosphoreux. — On ne le connaît qu'en combinaison avec le sous-chlorure de platine $\text{Ph}\Theta^3(\text{CH}^5)^3 \cdot \text{PtCl}^2$. Ce composé, cristallisable en aiguilles jaunes, résulte de l'action du chlorure phosphoplatiné $\text{PhCl}^3 \cdot \text{PtCl}^2$ sur l'alcool méthylique:



Avec le chlorure phosphoplatiné $2(\text{PhCl}^3) \cdot \text{PtCl}^2$ on obtient dans les mêmes conditions un éther de formule $\text{Ph}^2\Theta^2(\text{CH}^5)^2 \cdot \text{PtCl}^2$, cristallisé en aiguilles incolores.

1. Hovalesky, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXIX, p. 330.

Acide méthylphosphoreux, $\text{Ph}\Theta^{\text{v}}\cdot\text{H}^{\text{v}}(\text{C}\text{H}^{\text{v}})$. — Le trichlorure de phosphore versé goutte à goutte dans l'alcool méthylique provoque une réaction vive, accompagnée de dégagement de chaleur; en continuant les additions jusqu'à refus de réaction et en abandonnant ensuite le produit dans une cloche au-dessus de l'acide sulfurique et de la chaux, pour absorber l'acide chlorhydrique et l'excès d'alcool, on obtient comme résidu un sirop épais, visqueux, incolore, de saveur acide, incristallisable, constitué par l'acide méthylphosphoreux :

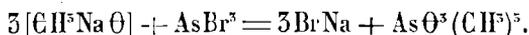


Les sels sont peu stables et se dédoublent facilement en alcool méthylique et phosphites¹.

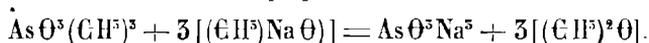
Arséniate de méthyle, $\text{As}\Theta^{\text{v}}(\text{C}\text{H}^{\text{v}})^{\text{v}}$. — Cet éther se prépare par l'action de l'iodure de méthyle sur l'arséniate d'argent sec, en chauffant les deux corps avec de l'éther à 100° dans un tube scellé; l'iodure ne doit pas être en excès. On lave le produit de la réaction avec de l'éther et on purifie par distillation sous une pression de 60 millimètres de mercure; il passe dans ces conditions entre 128 et 130°. A la pression d'une atmosphère, il passe entre 213 et 215°, en se décomposant partiellement. Densité = 1,5591 à 14°,5.

Liquide incolore, miscible à l'eau, qui le décompose immédiatement en alcool méthylique et en acide arsénique².

Arsénite de méthyle, $\text{As}\Theta^{\text{v}}(\text{C}\text{H}^{\text{v}})^{\text{v}}$. — On obtient cet éther par trois réactions différentes. 1° On chauffe à 200°, en tube scellé, de l'éther silicique et de l'acide arsénieux. Au bout de quelques heures, il se sépare de la silice ou un éther silicique insoluble dans l'éther et non distillable; on en sépare facilement par distillation l'éther arsénieux. 2° L'iodure de méthyle réagit à 150° sur l'arsénite d'argent pour donner l'éther arsénieux. Il est à remarquer que l'arsénite d'argent, bibasique, ne fournit que l'éther triméthylique. Le rendement n'est pas très bon. 3° Le procédé le plus avantageux est fondé sur l'action du bromure d'arsenic sur le méthylate de sodium en présence de l'alcool méthylique :



Lorsqu'il s'est accumulé dans le liquide une certaine quantité d'arsénite de méthyle, il tend à s'établir une réaction inverse entre le méthylate de sodium et l'éther méthylique, donnant



Aussi convient-il de n'ajouter que la dose de méthylate de sodium

1. Schiff., *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CIII, p. 164.

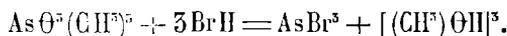
2. Crafts, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 99.

susceptible de décomposer les $\frac{3}{4}$ du bromure d'arsenic. On se débarrasse de l'excès de bromure d'arsenic en faisant passer dans le liquide du gaz ammoniac, qui précipite ce dernier sous la forme d'une combinaison insoluble dans l'alcool, sans altérer l'arsénite de méthyle qu'on sépare de l'excès d'alcool par distillation ménagée.

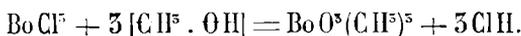
L'arsénite de méthyle est liquide, bout à 128° - 129° sans décomposition; densité à 9° , $6 = 1,428$.

L'eau le décompose immédiatement en alcool méthylique et en acide arsénieux.

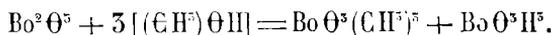
Avec l'acide bromhydrique, on a¹



Éther méthylborique, $\text{BoO}^3(\text{CH}^3)^3$. — L'alcool méthylique sec absorbe beaucoup de chlorure de bore, en s'échauffant; le liquide se scinde en deux couches: l'inférieure, jaunâtre, est une solution d'acide chlorhydrique dans l'alcool méthylique; la supérieure, incolore et transparente, renferme l'éther borique, que l'on sépare par distillation; il bout à 72° ; densité = 0,955, odeur spéciale agréable, décomposable par l'eau et brûlant avec une flamme verte:

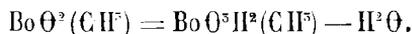


D'après Schiff et Bechi, l'éther méthylborique se formerait facilement par l'action d'un excès d'alcool méthylique sur l'acide borique anhydre, à 120° :

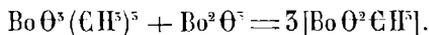


Après élimination de l'excès d'alcool, le liquide distillé est traité par l'acide sulfurique concentré; l'éther borique vient surnager.

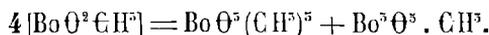
Chauffé avec de l'acide borique anhydre, il se change en *éther monométhylborique*:



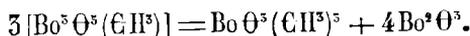
On a



Ce produit constitue un liquide dense, que la chaleur (250 - 290°) dédouble en éther triméthylrique et en un éther triborrique vitreux:

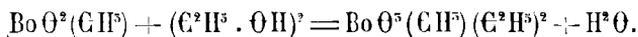


On peut l'envisager comme une combinaison de l'éther tribasique avec Bo^2O^5 :



1. Crafts, *loc. cit.*

On obtient encore l'éther monométhylborique en chauffant l'alcool méthylique avec un excès d'acide borique anhydre. Il reste un mélange d'éther triméthylrique, d'éther monométhylrique et d'acide borique, dont on sépare le premier par distillation et le second avec de l'éther anhydre qui le dissout. L'éther monométhylborique se combine énergiquement avec les alcools, en donnant des éthers tribasiques; suivant que l'on emploie l'alcool méthylique ou un autre alcool, on forme des éthers tribasiques à un ou à deux radicaux alcooliques¹ :



Éthers méthylsiliciques. — L'éther méthylique normal $\text{Si}(\Theta \text{CII}^3)$ correspond à l'acide silicique normal hypothétique $\text{Si}(\Theta \text{H})^4$.

On connaît de plus trois chlorhydrines représentant l'éther normal dans lequel 1, 2 ou 3 atomes de chlore remplacent 1, 2 ou 3 groupes $(-\Theta \cdot \text{CII}^3)$.

L'éther normal se prépare par l'action du chlorure de silicium sur l'alcool méthylique :



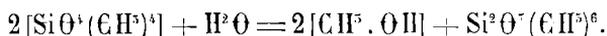
Pour réussir dans cette expérience, il faut apporter des soins particuliers dans la purification et la dessiccation de l'alcool employé. Il ne suffit pas de rectifier celui-ci sur de la chaux ou de la baryte, ni même sur du sodium. Il retient, en effet, malgré ce traitement, une petite quantité d'eau, qui n'agit plus sur le méthylate de sodium et qu'on lui enlève en le distillant sur une petite quantité d'acide phosphorique anhydre. Ainsi traité, l'alcool méthylique bout à 65°,5; son odeur est agréable, vinique et il ne brunit plus par la soude. Si l'on verse cet alcool dans une fiole contenant le chlorure de silicium, le mélange ne brunit pas; il se dégage en abondance de l'acide chlorhydrique avec réfrigération de la fiole où se produit la réaction. Quand la proportion convenable d'alcool méthylique a été ajoutée, on distille. Au bout d'un petit nombre de distillations fractionnées, on isole aisément deux produits principaux, bouillant l'un de 120 à 122° et l'autre de 201 à 202°,5.

Le premier représente l'*éther méthylsilicique normal*, liquide limpide, incolore, d'une odeur éthérée agréable, assez soluble dans l'eau. La dissolution ne dépose de la silice en gelée qu'au bout de quelques semaines. Densité à 0° = 1,0589. L'humidité le décompose rapidement; avec l'alcool méthylique aqueux, il donne des éthers condensés. Il brûle en développant des fumées blanches.

Le second liquide, bouillant à 201-202°,50, est le disilicate hexaméthylrique, répondant à un acide $\text{Si}^2 \Theta^3 \text{H}^3 - \text{H}^2 \Theta$, dans lequel les

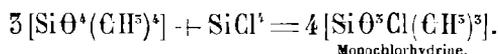
1. Schiff, *Annalen der Chem. und Pharm.*, supplém., t. V, p. 154.

6 atomes d'hydrogène seraient remplacés par 6 (CH³). Il se forme surtout lorsque l'alcool employé est légèrement aqueux, ou bien en chauffant le silicate tétraméthylique avec de l'esprit de bois renfermant la quantité théorique d'eau :



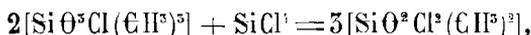
Il ressemble du reste beaucoup à l'éther méthylique normal.

En chauffant 3 molécules d'éther méthylsilicique normal avec 1 molécule de chlorure de silicium, pendant 1 heure à 150°, en tube scellé, et en fractionnant, on isole un produit dominant qui passe entre 114°,5 et 115°,5, liquide, d'une odeur éthérée, brûlant avec une flamme bordée de vert, facilement décomposé par l'humidité :

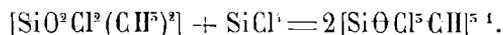


Avec l'alcool méthylique, il reproduit l'éther normal ; avec d'autres alcools, il peut fournir des éthers mixtes. Densité à 0° = 1,1954.

Deux molécules de monochlorhydrine étant chauffées pendant une heure à 160° avec une molécule de chlorure de silicium donnent un liquide dont la plus grande partie passe entre 98 et 103° ; c'est la dichlorhydrine :



qui se rapproche beaucoup par ses propriétés de la monochlorhydrine. La trichlorhydrine SiOCl³.CH³ s'obtient en chauffant 1 molécule de dichlorhydrine et 1 molécule de chlorure de silicium, pendant 12 heures à 220°. Au bout de ce temps il reste encore du chlorure de silicium libre ; la plus grande partie du produit passe à 84° :



Éther méthylecyanique (iso), méthylcarbonylamine, Az $\begin{matrix} \text{C}^{\Theta} \\ \text{C}^{\Theta} \\ \text{H}^3 \end{matrix}$.

On le prépare en distillant un mélange de 2 parties de sulfométhylate de potasse avec 1 partie de cyanate de potasse. Le cyanate de potasse doit être sec et fraîchement préparé² ; on distille au bain d'huile ; à environ 180°, la réaction commence : la masse entre en fusion et émet d'abondantes vapeurs blanches, que l'on condense dans des récipients entourés d'un mélange réfrigérant.

Malgré cette précaution, une partie des vapeurs est entraînée hors de l'appareil par les gaz non condensables qui se dégagent, gaz que l'on

1. Friedel et Crafts, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. IX, p. 5.

2. Le sel conservé pendant quelque temps, même parfaitement desséché, ne donne plus d'éther isocyanique, quoiqu'il puisse encore servir à la préparation de l'éther cyanurique.

dirige soit au dehors, soit dans un flacon refroidi contenant de l'ammoniaque.

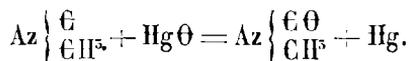
Le sulfométhylate de potasse doit être bien cristallisé en tables et soigneusement desséché.

Il se condense dans le récipient un liquide très mobile surnageant des cristaux d'éther cyanurique. Le produit liquide est rectifié. Il bout à environ 40° (Wurtz), 43-45° (Gautier); ses vapeurs sont extrêmement irritantes et suffocantes.

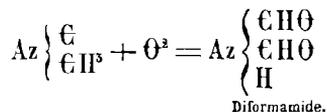
Les caractères chimiques de la méthylcarbonylamine s'accordent complètement avec ceux des autres composés de cet ordre. Elle se distingue par l'extrême facilité avec laquelle elle se convertit en son polymère, l'éther méthylcyanurique. Lorsqu'on abandonne à lui-même un tube renfermant de l'éther méthylcyanurique pur, tube scellé à la lampe, il se sépare bientôt des cristaux volumineux, transparents et réguliers, et au bout d'un certain temps tout le liquide est pris en masse solide.

M. A. Gautier¹ a obtenu la méthylcarbonylamine par oxydation de la méthylcarbonylamine.

A 1 molécule de méthylcarbonylamine bien refroidie on ajoute 1 molécule d'oxyde de mercure. Le mélange est chauffé progressivement au bain-marie, à une température qui ne doit pas dépasser 45°. L'oxyde de mercure est réduit; il se dégage de l'oxyde de carbone et un peu d'acide carbonique. En condensant aussi bien que possible les vapeurs entraînées, on obtient un liquide qui, mis encore une fois en digestion avec l'oxyde de mercure et distillé, offre tous les caractères de la méthylcarbonylamine. On a donc



La méthylcarbonylamine n'est pas, du reste, le seul produit de cette oxydation, qui est assez complexe. On a aussi



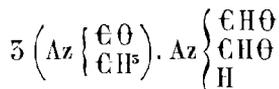
Az $\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \text{H} \text{O} \\ \text{C} \text{H} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right.$ se décomposant sous l'influence de la chaleur perd C O et donne Az $\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \text{H} \text{O} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right.$ (formamide).

Enfin cette formamide, s'unissant à l'éther méthylcyanurique produit par la condensation du premier terme de l'oxydation, engendre le com-

1. *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 804.

posé cristallin $3 \left(\text{Az} \begin{Bmatrix} \text{C O} \\ \text{C H}^3 \end{Bmatrix} \right) \cdot \text{Az} \begin{Bmatrix} \text{C H O} \\ \text{H}^2 \end{Bmatrix}$, fusible à 175°, trouvé par Gautier dans le résidu non distillé de l'action de l'oxyde de mercure.

En faisant réagir l'oxyde de mercure sur la méthylcarbylamine dissoute dans l'éther, on isole un second produit, cristallisable et fusible à 163°, dont la composition correspond à la formule



Éther méthyleyanurique.

C'est le produit le plus abondant de la réaction du cyanate de potasse sur le sulfométhylate de potasse. Il suffit, pour le purifier, de le dissoudre dans l'alcool étendu et bouillant, après l'avoir lavé avec un peu d'alcool froid pour éloigner une substance jaune visqueuse.

On l'obtient ainsi sous forme de prismes opaques incolores, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante; il est fusible à 175-176° et bout vers 274°.

Éther méthyleyanique normal, $\text{C H}^3 \text{O} \cdot \text{C} \equiv \text{Az}$.

Hofmann et Otto Olsthausen¹ l'ont obtenu par la méthode qui avait servi à M. Cloëz pour préparer l'éther éthylyanique normal. On dissout 20 grammes de sodium dans environ 400 grammes d'alcool méthylique anhydre et on dirige dans la liqueur un courant de gaz chlorure de cyanogène, jusqu'à persistance de l'odeur de ce corps. Il se sépare beaucoup de sel marin. La solution est distillée pour chasser l'excès d'alcool; on obtient comme résidu un liquide huileux, qui se transforme au bout d'un certain temps en une masse cristalline solide. Dans quelques opérations on obtient dès le début des cristaux et pas de liquide oléagineux. Les cristaux sont faciles à purifier par solution dans l'eau bouillante et cristallisation par refroidissement, avec le concours d'un peu de noir animal pour décolorer. Le produit ainsi isolé est un mélange de deux corps dont le plus soluble cristallise en fines aiguilles, et le moins soluble en tables rhombiques. La séparation s'effectue au moyen de l'éther, qui dissout les aiguilles sans toucher aux tables.

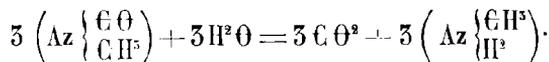
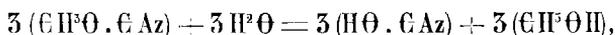
La solution étherée étant évaporée laisse un résidu cristallin, que l'on reprend par l'eau bouillante et d'où se sépare le composé cristallisé en aiguilles, à l'état de pureté. Il fond à 132°, bout entre 160 et 170°, et distille sans laisser de résidu. Le produit condensé, d'abord liquide, se solidifie peu après en cristaux distincts des premiers; les aiguilles

1. *Berichte*, t. III, p. 271.

sont remplacées par de gros prismes à faces nettes, fusibles à 175° et offrant tous les caractères du cyanurate de M. Wurtz.

L'interprétation des faits précédents est aisée à donner. Le liquide huileux obtenu au début est l'éther méthylecyanique normal; au bout de quelque temps il se polymérise et se change en cristaux, en aiguilles fines, de cyanurate normal de méthyle; enfin celui-ci, par la distillation, se convertit par transposition moléculaire en isocyanurate $Az^5 \begin{matrix} C\theta^5 \\ (C\theta^5) \end{matrix}$ fusible à 175°.

Cette théorie est confirmée par les réactions chimiques. Avant la distillation, les aiguilles fusibles à 154° se décomposent par l'ébullition avec les alcalis en acide cyanurique et en alcool méthylique, tandis qu'après distillation on obtient de l'acide carbonique et de la méthylamine :



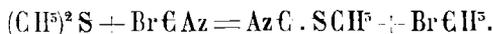
Le composé en tables rhombiques formé en même temps que l'éther méthylecyanurique représente l'éther *diméthylrique* de l'amide cyanurique $C^5Az^5 \begin{matrix} C\theta^5\theta \\ C\theta^5\theta \\ AzH^2 \end{matrix}$.

Ce sont des tables rhombes, très peu solubles à froid, solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 212°.

Éther méthylsulfocyanique, $AzC \cdot SC\theta^5$

Liquide incolore, bouillant à 132°,9 à 757^{mm}; densité = 1,0879; d'une odeur de lessive; très peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

On ajoute peu à peu du bromure de cyanogène à du sulfure de méthyle refroidi, puis on chauffe le mélange en tube scellé à 100°, pendant une à deux heures :



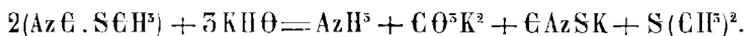
Cahours² l'obtint le premier en distillant un mélange de parties égales de sulfocyanure de potassium et de sulfométhylate de chaux, tous deux en solutions concentrées. En même temps que la vapeur d'eau, il passe un liquide dense et jaunâtre, qui, séché sur du chlorure de calcium, distille en grande partie (les 9/10) entre 132 et 133°. Il convient de chauffer lentement et d'employer une cornue spacieuse, à

1. Is. Pierre, *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXXIII, p. 192.

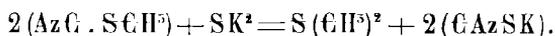
2. *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XVIII, p. 257.

cause des soubresauts. Hofmann le prépare plus avantageusement en distillant un mélange de quantités équivalentes de sulfocyanure de potassium et de sulfométhylate de potassium. On obtient ainsi un rendement de 70 pour 100 de la quantité théorique.

La potasse alcoolique transforme à chaud l'éther méthylsulfocyanique en ammoniacque, sulfure de méthyle, sulfocyanure de potassium et carbonate de potasse :



Le sulfure de potassium en solution alcoolique le convertit à chaud en sulfure de méthyle et sulfocyanure de potassium :



L'ammoniacque l'attaque en donnant une matière ulmique brune et des cristaux blancs.

Si l'on chauffe dans une cornue munie d'un réfrigérant de Liebig un mélange de parties égales d'acide nitrique concentré et d'éther méthylsulfocyanique (40 à 50 grammes de chaque corps), il s'établit une action assez énergique au début; il se dégage des gaz nitreux, du bioxyde d'azote et de l'acide carbonique, et l'on obtient en outre une assez grande quantité d'acide sulfurique. Avec de l'acide nitrique moins concentré, l'action est plus régulière; il se produit peu d'acide sulfurique. On cohobe plusieurs fois, et après quatre ou cinq distillations successives, le résidu étant évaporé dans une capsule au bain-marie pour chasser l'excès d'acide azotique, on obtient un liquide oléagineux, dense, qui, étendu d'eau, saturé par du carbonate de baryte, filtré et concentré, enfin additionné d'alcool, fournit un précipité cristallin de méthylsulfonate de baryum, très soluble dans l'eau $\text{C}\text{H}^3\left(\text{S}\text{O}^3 \frac{\text{Ba}}{2}\right)$. L'acide méthylsulfonique, que l'on peut isoler de ce sel en précipitant la baryte par une quantité exacte d'acide sulfurique, est incristallisable et supporte sans se décomposer une température élevée¹.

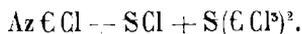
Le chlore sec agit à froid et sous l'influence de la lumière diffuse sur l'éther méthylsulfocyanique, mais l'action s'arrête bientôt. En opérant sous l'influence directe des rayons solaires, l'attaque se fait mieux : il se sépare des cristaux de chlorure de cyanogène solide, dont une partie reste dissoute dans le liquide mobile rouge qui les baigne. Ce liquide, séparé des cristaux et distillé avec ménagements, passe entre 70° et 200°. Le produit distillé avant 80°, agité avec de la potasse pour décomposer le chlorure de soufre, séché sur le chlorure de calcium et rectifié, fournit surtout du perchlorure de carbone. Ce qui passe entre 140° et 170°,

1. Muspratt, *Ann. Chim. Phys.*, t. LXV, p. 259.

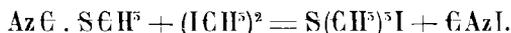
traité de même, fournit le sulfure $S(Cl)^2$, bouillant entre 150 et 160°. Au-dessus de 180°, on n'obtient plus que du chlorure de cyanogène.



que le chlore convertit en

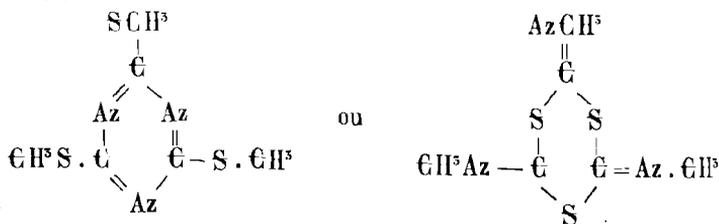


Le sulfo-cyanure de méthyle et l'iodure de méthyle réagissent à 100° en tube scellé, en donnant de l'iodure de triméthylsulfine et probablement de l'iodure de cyanogène¹ :



On peut chauffer pendant longtemps l'éther méthylsulfo-cyanique à 100° en tube scellé sans lui faire éprouver la moindre modification. Ce n'est que vers 180-185° que ce corps commence à s'altérer, en prenant une couleur jaune et en déposant des cristaux. Après cinq à six heures, le produit, devenu brun foncé, est converti, dans une proportion de 50 pour 100, en une masse cristalline. A une température plus élevée, on n'obtient qu'une masse brune amorphe. A l'ouverture des tubes chauffés vers 180°, on ne constate pas de pression, mais le liquide séparé des cristaux présente l'odeur de la méthylsulfo-carbonylamine, que de fait on peut isoler par distillation fractionnée et cristallisation à basse température, et que l'on caractérise nettement par sa transformation en sulfourée méthylée, sous l'influence de l'ammoniaque.

Les cristaux bruns séparés de la méthylsulfo-carbonylamine se purifient facilement par lavage à l'alcool bouillant qui les dissout à peine, en enlevant la matière brune. Ce corps est insoluble dans les alcalis et les acides étendus; l'acide acétique cristallisable le dissout à chaud et l'abandonne par refroidissement sous forme de cristaux nets, mais rougeâtres, fusibles à 188°, et que l'on peut décolorer par sublimation. La composition de ce produit, qui correspond à la formule C^2H^3AzS , son point d'ébullition très élevé indiquent qu'il représente un polymère de l'éther méthylsulfo-cyanique ou de son isomère la méthylsulfo-carbonylamine :

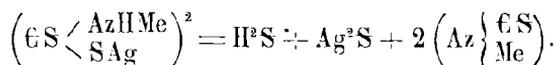


1. Riche, *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XLIII, p. 283.

Comme le produit se dédouble à température élevée, sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu, en mercaptan méthylique et en acide cyanurique et non en hydrogène sulfuré, acide carbonique et méthylamine, on est conduit à adopter la première formule et à l'envisager comme un polymère de l'éther méthylsulfo-cyanique. Chauffé à 150° avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il donne une base cristallisable.



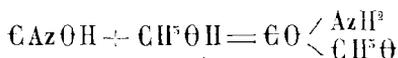
Il se prépare par la méthode générale indiquée à l'occasion des sulfo-carbonylamines : action du sulfure de carbone sur la méthylamine, qui donne $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{AzHMe} \\ \text{S(AzH}^3\text{Me)} \end{array} \right.$; transformation de ce sel en sel argentique ou mercurique par double décomposition, et enfin dédoublement du sel, sous l'influence de la chaleur, en sulfure d'argent ou de mercure :



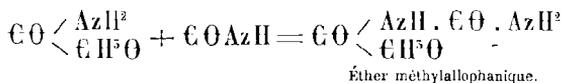
Le produit brut distillé avec de la vapeur d'eau se solidifie en une belle masse cristalline : fusible à 34°, il se solidifie à 26° et bout à 119°¹.



Il prend naissance, comme les éthers allophaniques en général, lorsqu'on dirige les vapeurs d'acide cyanique dans de l'alcool méthylique sec. Il se forme d'abord du carbamate de méthyle :



Celui-ci réagit aussitôt sur une seconde molécule d'acide cyanique et donne



Il se présente sous la forme de longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, que les alcalis bouillants dédoublent en alcool méthylique et en cyanurate².

Urées méthyliques³.

La méthylurée $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{AzHC} \cdot \text{H}^3 \\ \text{AzH}^2 \end{array} \right.$ a été préparée par l'action de l'ammo-

1. Hofmann, *Berichte*, t. I, p. 172.

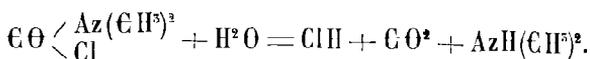
2. Richardson, *Ann. Chem. Pharm.*, t. XXIII, p. 188.

3. Wurtz, *Répert. chim. pure*, 1862, p. 200; Michler et Escherich, *Berichte*, t. XII, p. 1164.

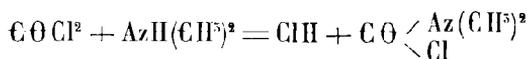
niaque sur l'éther méthylisocyanique. Elle constitue de beaux prismes très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution aqueuse précipite par l'acide nitrique et par l'acide oxalique. Le nitrate $\text{C}^2\text{H}^6\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{AzO}^3\text{H}$ forme de beaux prismes rhomboïdaux. L'oxalate de méthylurée ($\text{C}^2\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}$)¹. $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^3$ est un précipité grenu et cristallin.

La diméthylurée $\text{C}\Theta \begin{matrix} \text{AzH}\text{C}\text{H}^3 \\ \text{AzH}\text{C}\text{H}^3 \end{matrix}$ a été obtenue par l'action de la méthylamine sur l'éther méthyleyanique ou par l'action de l'eau froide sur l'éther méthylisocyanique. Les points de fusion et d'ébullition des deux produits cristallisés ainsi préparés ne coïncident pas tout à fait. — 102°,5 fusion; 268-270° (corrigé), ébullition dans le premier cas. — 99°,5 fusion; 273-280° (corrigé), ébullition dans le second cas. — Malgré ces divergences légères, M. Wurtz pense que les produits sont identiques. Une fois seulement l'action de l'eau sur l'éther méthylcyanique a donné des cristaux distincts. Le nitrate de diméthylurée se présente en cristaux déliquescents.

Michler et Escherich¹ ont fait réagir la diméthylamine sur l'oxychlorure de carbone. On sature à froid de la benzine cristallisable anhydre (2 litres environ) avec de l'oxychlorure de carbone, puis on neutralise le gaz phosphène dissous par de la diméthylamine. En répétant plusieurs fois ces alternatives et en distillant finalement la benzine, il reste un liquide oléagineux, qu'on lave rapidement avec de l'eau à zéro; le produit, séché sur du chlorure de calcium, est rectifié plusieurs fois. On obtient ainsi un liquide incolore, bouillant à 165°, d'une odeur spéciale, très soluble dans la benzine, l'éther et le sulfure de carbone, et que l'eau décompose lentement, d'après l'équation



Le composé formé d'après l'équation



est la diméthylamide de l'acide chloroformique.

Traité en solution dans la benzine par la diméthylamine sèche², il donne lieu à un vif dégagement de chaleur; il se précipite du chlorhydrate de diméthylamine. Le liquide, filtré et distillé pour chasser la benzine, laisse un résidu sirupeux que l'on rectifie plusieurs fois, ce qui fournit un liquide incolore, bouillant entre 175° et 177°, très soluble

1. *Berichte*, t. XII, p. 1164.

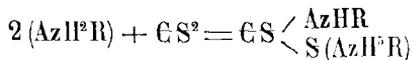
2. 1 volume de benzine, plus 1 volume de diméthylamide chloroformique.

dans l'alcool et l'éther et dont la composition correspond à celle de l'urée tétraméthylée $C\Theta \begin{matrix} \diagup AzMe^2 \\ \diagdown AzMe^2 \end{matrix}$

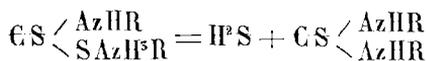
Urée formique ou formylurée, $II. C\Theta \begin{matrix} \diagup AzH \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix} > C\Theta$. — L'acide formique pur n'agit pas sur l'urée à froid. Si l'on chauffe à 100° quantités équivalentes des deux produits, l'urée se dissout, et si, après avoir maintenu cette température pendant quelque temps, on porte à l'ébullition, en chauffant à feu nu, il se dégage du gaz et, après refroidissement, le tout se prend en une bouillie de petits cristaux. Ceux-ci sont très peu solubles dans l'alcool absolu et se laissent séparer par ce dissolvant de l'urée, du formiate d'ammoniaque et de l'acide formique qui les accompagnent. Le produit ne dégage pas d'ammoniaque sous l'influence de la soude caustique à froid : à l'ébullition il en donne; il est aisément soluble dans l'eau; la solution se décompose par l'évaporation en reproduisant les termes générateurs — urée et acide formique — dont l'urée formique ne diffère que par les éléments de l'eau en moins. On voit que la formylurée se distingue nettement par ses caractères de son isométamère l'oxamide. Sa solution aqueuse, bouillie avec de l'oxyde de mercure et filtrée à chaud, dépose par refroidissement un composé blanc, lourd, renfermant de l'oxyde de mercure combiné.

Elle fond à 159° et se fige de nouveau par refroidissement en une masse blanche; au-dessus de cette température elle se décompose, dégage de l'ammoniaque, de l'acide prussique et laisse un résidu d'acide cyanurique mélangé de charbon. Vers 190° il distille en même temps un liquide paraissant être de la formamide¹.

Sulfurée méthylique, $CS \begin{matrix} \diagup AzHMe \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}$. — On sait, par les recherches de Hofmann, que les amines primaires réagissent en solution alcoolique sur le sulfure de carbone et donnent les sels d'amines primaires d'un acide disulfocarbamique substitué :



La solution alcoolique de ce sel, chauffée sous pression vers 110-115°, dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré et se change en sulfurée bisubstituée :



Celle-ci, distillée avec de l'acide phosphorique anhydre, se transforme

1. Scheitz, Marsh et Geuther, *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 458.

en amine primaire et en un isomère du sulfo cyanure du résidu R,

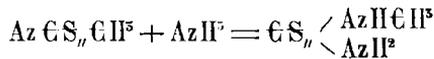
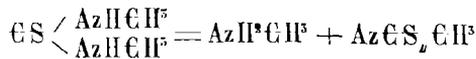
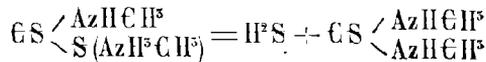
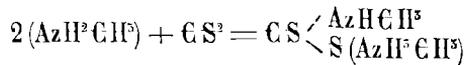


isomères auquel Hofmann donne le nom général d'huiles de moutarde (Senföl).

L'huile de moutarde Az.CS_H.R peut à son tour s'unir soit à une amine primaire pour donner une urée bisubstituée, soit à l'ammoniaque, pour former une urée monosubstituée :

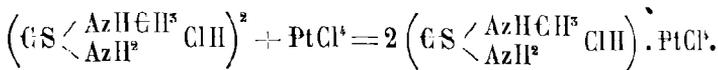
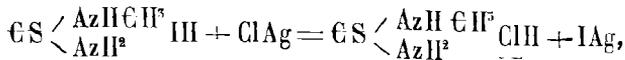


En appliquant cette série de réactions à la méthylamine, on a :



Méthylsulfourée.

La méthylsulfourée forme avec l'acide iodhydrique une combinaison cristallisable en larges feuillets, très solubles dans l'eau et l'alcool, déliquescents, fusible au-dessous de 100° et qui, traitée par le chlorure d'argent, puis par le perchlorure de platine, fournit un chloroplatinate en aiguilles groupées en arborescences :

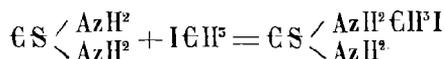


Avec l'oxyde d'argent, on a

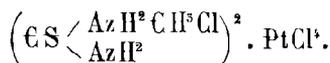


Méthylcyanamide.

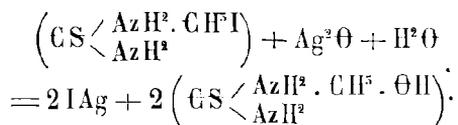
Ces caractères établissent une différence très nette entre l'iodhydrate de méthylsulfourée et le produit d'addition que l'on obtient en mettant en présence à froid de l'iodure de méthyle et de la sulfourée :



Ce dernier corps cristallise en prismes fusibles à 117°, solubles dans l'eau et l'alcool. Les solutions traitées par le chlorure d'argent donnent de l'iodure d'argent et un chlorure $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \text{C} \text{H}^3 \text{Cl} \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$, qui s'unit au perchlorure de platine pour donner de très beaux cristaux :



Avec l'oxyde d'argent on obtient une base hydroxylée cristallisable, qui précipite les sels métalliques d'une façon caractéristique¹ :



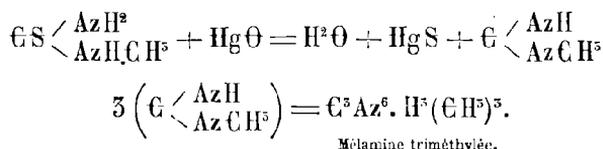
Méthylcyanamide, $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{Az} \cdot \text{C} \text{H}^3 \end{smallmatrix}$

Elle se prépare par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur une solution éthérée de méthylamine. On sépare par filtration le chlorhydrate de méthylamine qui se précipite, et on évapore l'éther. Le produit reste sous la forme d'un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Par l'ébullition de ses solutions aqueuses ou alcooliques, elle se transforme rapidement en son polymère; le même changement se produit plus lentement à la température ordinaire.

Le composé sec et conservé dans de l'air sec est plus stable; cependant, au bout de quelques mois, il se transforme également.

Mélanine ou *tricyanamide méthylée*, $\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{Az} \cdot \text{C} \text{H}^3 \end{smallmatrix} \right)^3$. — C'est le produit de la transformation moléculaire du composé précédent. On l'obtient immédiatement par désulfuration de la sulfurée méthylée, au moyen de l'oxyde de mercure ou de l'oxyde de plomb. On a



Les deux réactions se succèdent assez vite pour qu'on ne puisse isoler et saisir que le produit condensé.

La désulfuration s'opère facilement en solutions aqueuses ou alcoo-

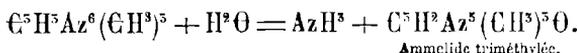
1. Bernthsen Klinger, *Berichte*, t, II, p. 493.

liques; il suffit de filtrer, pour séparer le sulfure métallique et l'excès d'oxyde, et d'évaporer au bain-marie; le résidu sirupeux se prend en une masse cristalline au bout d'un certain temps.

Il est à remarquer que, tandis que les sulfourées disubstituées échangent simplement le soufre contre de l'oxygène pour donner de l'urée bisubstituée, il s'opère ici un départ d'hydrogène sulfuré, comme avec la sulfourée normale donnant naissance à une cyanamide ou à une cyanamide substituée.

La mélamine triméthylée cristallise au sein de l'eau ou de l'alcool en prismes fins, incolores, ayant une réaction fortement alcaline, sublimes sans fusion préalable. Sa solution chlorhydrique donne, avec le perchlorure de platine, un précipité formé de lamelles très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool $C^5H^3Az^6(C^2H^3)^3. 2HCl. PtCl^4$.

Par une courte ébullition de cette solution chlorhydrique, on effectue un dédoublement avec élimination d'ammoniaque, probablement d'après l'équation



Glycol méthylénique, $C^2H^2(OH)^2$.

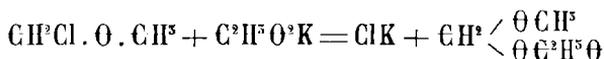
Non isolé, Boutlerow a préparé le diacétate de ce glycol $C^2H^2(O. C^2H^3O)^2$, ainsi que le dérivé mixte $C^2H^2(O. C^2H^3)(O. C^2H^3O)$.

On chauffe à 100° 1 molécule d'iodure de méthylène $C^2H^2I^2$ et 2 molécules d'acétate d'argent, en présence d'un peu d'acide acétique cristallisable. Le produit est épuisé par l'éther, et la solution étherée est distillée; vers 170° il passe un liquide huileux, à odeur piquante et aromatique, ayant la composition du diacétate de méthylène. Ce corps, soumis à la saponification au moyen des alcalis, ne donne pas le glycol correspondant, mais un mélange d'acétate, de carbonate et du trioxyméthylène ou aldéhyde formique (C^2H^2O) condensé ($C^3H^6O^3$).

On n'a pu obtenir du glycol méthylénique ni avec la potasse ni avec la chaux ou l'oxyde de plomb, ni par la décomposition avec l'eau seule.

L'oxyde de méthyle monochloré $C^2H^2Cl. O. C^2H^3$ réagit facilement sur l'acétate de potasse sec, avec dégagement de chaleur.

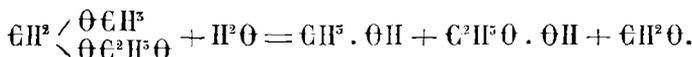
On a



liquide bouillant de 117 à 118°, décomposable par l'eau et les alcalis, à la façon de $C^2H^2Cl. O. C^2H^3$, en donnant de l'acide acétique, de l'alcool

1. Hofmann, *Berichte*, t. II, p. 600; t. III, p. 264. — Baumann, *Berichte*, t. VI, p. 1372.

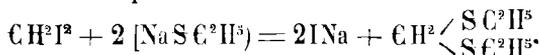
méthylque et de l'oxyde de méthylène condensé (tri) :



Avec l'ammoniaque on obtient de l'hexaméthylénamine.

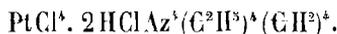
Thioglycol méthylénique, $\text{CH}^2 = (\text{SH})^2$.

On obtient le dérivé éthylyé de ce corps par l'action du biiodure de méthylène sur le mercaptan sodé :



Liquide à odeur désagréable; bout à 184° ; densité = 0,987 à 20° . L'acide nitrique le convertit en acide éthylsulfonique.

L'éthylamine chauffée en solution alcoolique avec l'iode de méthylène, à 100° , pendant quelques heures, donne, à côté de l'iodhydrate d'éthylamine, une base difficilement volatile. Après distillation de l'alcool, on traite la masse saline par la potasse, en chauffant au bain-marie pour chasser l'éthylamine; la nouvelle base vient se réunir à la surface du liquide sous la forme d'une couche huileuse, qu'on sépare au moyen de l'éther. Ses sels sont solubles, incristallisables; le chloroplatinate, peu soluble et amorphe, répond à la formule



Acide méthylendisulfonique, $\text{CH}^2 (\text{SO}^2 \text{H})^2$.

Il a été obtenu par Liebig, Wetherill et Strecker¹ dans l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'éther sulfurique $(\text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2)^2 \text{O}$.

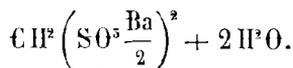
Le sulfate d'éthyle, formé par l'action à basse température de l'acide sulfurique anhydre sur l'éther, se décompose par l'eau bouillante. Le liquide, neutralisé par le carbonate de baryte, filtré et concentré, donne des feuilletts cristallins de méthylène disulfonate de baryte; les eaux mères, additionnées d'alcool, fournissent un nouveau dépôt de ce corps, que l'on purifie par solution dans l'eau et précipitation par l'alcool.

On renverse un ballon rempli d'acide sulfurique anhydre dans une éprouvette contenant de l'éther, et on laisse la réaction s'effectuer lentement entre les deux corps. Lorsqu'elle est terminée, on agite le liquide avec de l'eau; il se sépare une couche éthérée (solution éthérée de sulfate d'éthyle). Les deux liquides bouillis avec de l'eau fournissent de l'acide méthylendisulfonique.

En mélangeant volumes égaux de cyanure de méthyle et d'acide sulfurique fumant et en refroidissant, pour éviter que la chaleur dégagée

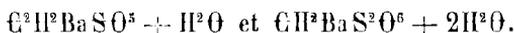
¹ 1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XIII, p. 35; t. LXVI, p. 122; t. C, p. 199.

ne volatilise du cyanure, puis, en chauffant, on constate un dégagement d'acide carbonique, en même temps qu'il distille de l'acide acétique. Lorsque l'effervescence s'est calmée, il reste une masse transparente, épaisse, soluble dans l'eau, qui, étendue d'eau et saturée par le carbonate de baryte, puis filtrée bouillante, dépose de beaux feuilletts rectangulaires nacrés :

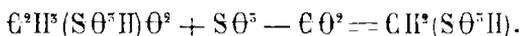


Il est préférable de distiller un mélange de 2 volumes d'acétamide et de 3 volumes d'acide sulfurique fumant jusqu'à ce qu'il commence à se dégager de l'acide sulfureux; le résidu dissous dans l'eau est neutralisé par le carbonate de baryte.

Parmi les conditions de production de cet acide, citons encore : 1° l'action du chlorhydrate sulfurique $\text{S}^{\text{O}}^5 \text{C}^{\text{H}}$ sur l'acide acétique. La réaction est énergique et l'on doit refroidir; on chauffe ensuite à 140° pendant quelque temps. Le résidu devenu brun, dissous dans l'eau et neutralisé par le carbonate de baryte, fournit les deux sels de baryte



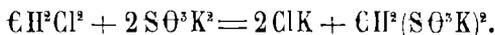
Le premier correspond à l'acide sulfacétique $\text{C}^{\text{H}}^2 (\text{S}^{\text{O}}^5 \text{H}) \text{C}^{\text{O}} \text{O} \text{H}$, et l'autre à l'acide méthylendisulfonique $\text{C}^{\text{H}}^2 (\text{S}^{\text{O}}^5 \text{H})^2$. Ces deux acides sont entre eux dans une relation exprimée par l'égalité



2° L'acide lactique sirupeux, chauffé avec l'acide sulfurique fumant, donne de l'acide méthylendisulfonique.

3° On chauffe du chloroforme avec une solution assez concentrée de sulfite de potasse à 180°, pendant 24 heures, jusqu'à ce que tout le chloroforme soit dissous; à l'ouverture du tube refroidi, il se dégage un peu de chlorure de méthyle, et il se sépare des cristaux de disulfométhylénate de potasse $\text{C}^{\text{H}}^2 (\text{S}^{\text{O}}^5 \text{K})^2 + 2 \text{H}^2 \text{O}$.

Il est probable que le chloroforme est d'abord ramené par l'acide sulfureux à l'état de $\text{C}^{\text{H}}^2 \text{Cl}^2$, qui donne



Avec l'iodoforme, cette réaction est encore plus aisée¹.

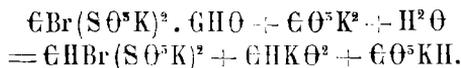
L'acide libre se présente sous la forme d'une masse cristalline radiée, déliquescente. Ses sels sont généralement solubles dans l'eau et cristallisables. Le sel de baryte, peu soluble, se présente avec la forme caractéristique de feuilletts nacrés blancs et brillants, décomposables au-dessus de 140°.

1. Strecker, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 92.

L'acide aldéhydebromodisulfonique ou son sel de potasse

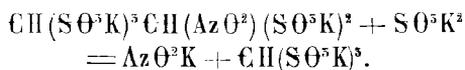


bouilli avec du carbonate de potasse, donne



La chloropicrine et le sulfite de potassium réagissent entre eux comme le chloroforme et le sulfite; $\text{C (Az O}^{\ominus}\text{)}\text{Cl}^{\ominus}$ se change d'abord en $\text{CH (Az O}^{\ominus}\text{)}\text{Cl}^{\ominus}$, qui donne, avec $2 \text{S O}^{\ominus}\text{K}^2$, $2 \text{ClK} + \text{CH (Az O}^{\ominus}\text{)} (\text{S O}^{\ominus}\text{K)}^2$, dérivé nitré du sel de potasse de l'acide méthylendisulfonique.

Ce sel nitré, chauffé à 180° avec du sulfite de potassium, fournit le composé

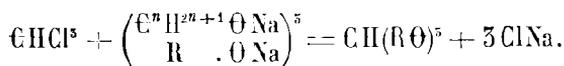


L'acide libre forme de longues aiguilles très solubles dans l'eau et l'alcool. On l'obtient encore en chauffant le sulfométhylate de potassium $\text{S O}^{\ominus}\text{KMe}$ avec 6 parties d'acide sulfurique fumant, à 100° .

On connaît un acide correspondant à $\text{CH}^2 (\text{S O}^{\ominus}\text{H)}^2$, dans lequel le sélénium remplace le soufre: $\text{CH}^2 (\text{Se O}^{\ominus}\text{H)}^2$. Il se forme par oxydation, au moyen de l'acide nitrique concentré, du composé $\text{CH}^2 (\text{Se OAz})^2$.

Glycérol méthylénique, $\text{CH}(\text{OH})^3$.

Ce dérivé trihydroxylé du formène n'est pas connu, mais on en a préparé les composés méthylés, éthylés, propylés, etc., $\text{CH}(\text{OR})^3$, en faisant réagir le chloroforme ou chlorhydrine de cet alcool sur les dérivés sodés des alcools correspondants. On a



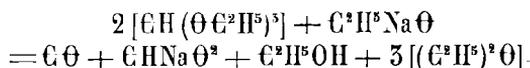
Le composé éthylé découvert il y a longtemps par Kay, et connu sous le nom d'éther de Kay ou de sous-formiate d'éthyle, se prépare le mieux en ajoutant peu à peu 7 parties de sodium à un mélange de 12 parties de chloroforme avec 17 parties d'alcool absolu additionné d'éther. Les produits employés doivent être bien secs. La réaction s'effectue dans un ballon muni du réfrigérant à reflux; lorsqu'elle est terminée, on verse le produit dans l'eau. La couche qui surnage (mélange d'éther ordinaire et de sous-formiate d'éthyle) est lavée à l'eau, puis rectifiée. On recueille ce qui passe entre 145° et 147° .

1. Williamson et Kay, *Ann. Chem. Pharm.*, t. 92, p. 346; Basset, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXII, p. 54; Wichelhaus et Ladenburg, t. CLII, p. 164; Deutsch, *Berichte*, t. XII, p. 415.

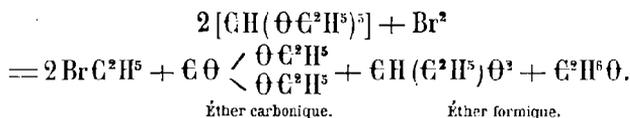
Ladenburg et Wichelhaus font tomber goutte à goutte un mélange d'alcool et de chloroforme sur une proportion équivalente de sodium placé sous une couche d'éther; on distille ensuite au bain-marie, puis au bain d'huile.

L'éther tribasique (éthylé) est liquide, incolore, d'une odeur aromatique; densité = 0,8964; un peu soluble dans l'eau, bouillant de 145 à 146°.

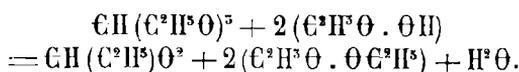
En ajoutant le sodium au mélange de chloroforme et d'alcool, comme on le fait dans la préparation du sous-formiate d'éthyle par la méthode de Basset, l'éther tribasique ne se trouve jamais en présence d'un excès d'éthylate de sodium. On évite ainsi une réaction secondaire qui tend à le décomposer :



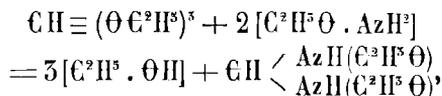
Le brome réagit à froid, avec élévation de température, et disparaît tant qu'on n'en a pas ajouté la moitié du poids de l'éther. Il se forme du bromure d'éthyle, de l'éther carbonique. On a



Sous l'influence de l'acide acétique, l'éther tribasique se dédouble en formiate d'éthyle :

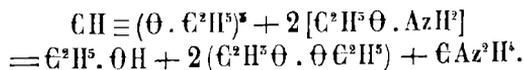


Chauffé en vase clos à 180°, pendant quelques heures, avec l'acétamide, il donne de l'alcool et des cristaux cubiques d'amidine formique acétylée :



composé que l'eau dédouble en acétate de la base $\text{C}^2\text{H} \begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH} \end{matrix}$.

Cette base se retrouve, du reste, dans les eaux mères alcalines au sein de laquelle se forment les cristaux du dérivé diacétique. Elle se produit alors par la réaction secondaire¹ :



¹ 1. Wichelhaus, *Berichte*, t. III, p. 2.

Éther triméthylrique, $\text{C}_3\text{H} \equiv (\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}^3)^3$. — Liquide mobile, incolore, d'odeur agréable, un peu soluble dans l'eau, facilement inflammable, bouillant de 101 à 102°; densité à 23° = 0,974; s'obtient avec $\text{C}_3\text{HCl}^3 + \text{C}_3\text{H}^3 \cdot \text{OH} + \text{Na}$. On le débarrasse difficilement de l'excès de chloroforme.

Éther tripropylique, $\text{C}_3\text{H} \equiv (\text{O} \cdot \text{C}^3\text{H}^3)^3$. — L'action du chloroforme sur $\text{Na} + \text{C}^3\text{H}^3 \cdot \text{OH}$ est moins énergique qu'avec les deux premiers alcools. En fractionnant, on obtient un liquide bouillant de 196 à 198°, insoluble dans l'eau; densité = 0,879.

Éther triisobutylique, $\text{C}_3\text{H} \equiv (\text{O} \cdot \text{C}^4\text{H}^3)^3$. — On active la réaction en chauffant au bain-marie. En fractionnant, on obtient un produit qui bout entre 220 et 222°; incolore, insoluble dans l'eau; densité = 0,861, brûlant avec une flamme éclairante.

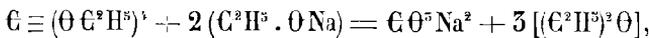
Éther triisoamylique, $\text{C}_3\text{H} \equiv (\text{O} \cdot \text{C}^5\text{H}^3)^3$. — Liquide incolore, oléagineux, insoluble dans l'eau; densité 0,864, brûlant avec une flamme éclairante, bouillant de 265 à 267°.

Érythrol méthylénique, $\text{C}(\text{O} \cdot \text{H})^4$.

Il n'est pas connu. Basset a préparé le dérivé éthylique en ajoutant peu à peu 24 grammes de sodium, par portions de 1/2 gramme, à un mélange de 40 grammes de chloropicrine et de 300 grammes d'alcool absolu maintenu à l'ébullition sur un bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On a



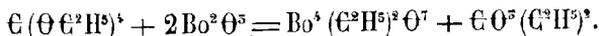
Il se produit en même temps un peu de carbonate de soude et d'éther par une réaction secondaire :



ainsi que de l'ammoniaque, formée par l'action de l'hydrogène sur le groupe AzO^2 .

On peut aussi, avec avantage, faire couler peu à peu une solution alcoolique d'éthylate de sodium dans une solution alcoolique de chloropicrine, en remuant et en chauffant légèrement au début. On chasse l'alcool au bain-marie; le résidu est traité par l'eau; la couche huileuse qui se sépare est lavée, séchée et fractionnée, ce qui donne un liquide incolore, oléagineux, bouillant entre 158 et 159°, d'odeur aromatique spéciale; densité = 0,925.

L'acide borique anhydre, chauffé avec l'éther tétréthylé, le convertit en carbonate d'éthyle :



Éther tétroxypropylique, $\text{C}(\text{O C}^3\text{H}^7)^4$. — S'obtient assez facilement par la réaction de l'alcool propylique sodé sur la chloropicrine. Le produit, lavé à l'eau et séché avec du chlorure de calcium, commence à bouillir à 150° et passe en grande partie entre 215 et 225° . Il se forme en même temps du carbonate de propyle qu'on sépare par rectification.

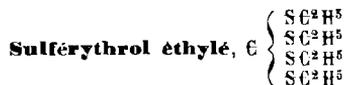
Liquide bouillant à $224^\circ,2$ (corrigé); densité = $0,914$ à 8° ; odeur rappelant celle de l'éther tétroxyéthylque.

Éther tétroxyisobutylique, $\text{C}(\text{O C}^4\text{H}^9)^4$. — Se prépare comme l'éther précédent avec l'isobutylate de sodium et la chloropicrine.

Liquide bouillant à $244^\circ,9$ (corrigé); densité = $0,900$ à 8° .

Il se forme en même temps un peu de carbonate d'isobutyle.

On n'a pas pu obtenir par cette méthode l'éther tétroxyméthylque; ce dernier se dédouble probablement en acide carbonique et en oxyde de méthyle.



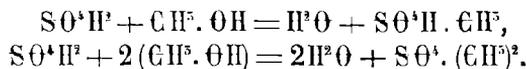
Le mercaptan sodé $\text{SNa C}^2\text{H}^5$, obtenu par l'action du sodium sur une solution étherée de mercaptan ou encore par l'action de l'éthylate de sodium sur le mercaptan, réagit sur le perchlorure de carbone en solution alcoolique :



Le sulférythrol éthylé constitue une huile à odeur désagréable; densité = $1,01$. Il se décompose par la distillation, mais peut être entraîné par la vapeur d'eau. L'acide nitrique le change en acide éthylsulfonique $\text{C}^2\text{H}^5(\text{S O}^3\text{H})^4$.

Dérivés sulfonés de l'alcool méthylique et du mercaptan méthylique.

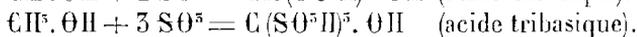
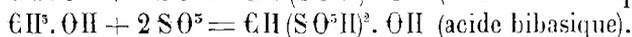
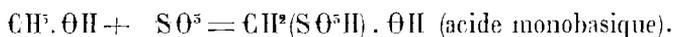
L'alcool méthylique et l'acide sulfurique monohydraté réagissent l'un sur l'autre, d'après les équations



Il y a substitution du méthyle à l'hydrogène basique de l'acide. Avec l'acide sulfurique fumant ou anhydre, les phénomènes sont d'un autre ordre et se rapprochent de ce qui se passe avec les composés aromatiques. S O^3 s'ajoute une ou plusieurs fois à l'alcool, en donnant des dérivés sulfonés acides, qui fonctionnent comme renfermant le groupe

1. Claësson, *Bull. Soc. chim.*, (2), t. XXV, p. 183.

$\text{S}^{\ominus}\text{H}$ substitué à H :



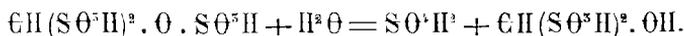
La préparation de ces acides, qui, une fois formés, sont très stables, comme tous les dérivés sulfonés, exige quelques précautions.

1° *Acide oxyméthylmonosulfonique*, $\text{CH}_3(\text{SO}^{\ominus}\text{H}) \cdot \text{OH}$. — Dans une solution d'acide méthylsulfurique $\text{SO}^{\ominus}\text{HMe}$, étendue de beaucoup d'acide sulfurique monohydraté, on fait arriver lentement des vapeurs d'anhydride sulfurique en refroidissant bien. Lorsqu'on a distillé 2 molécules de SO^{\ominus} pour 1 molécule d'acide méthylsulfurique, on étend d'eau, on fait bouillir pendant quelques heures; on neutralise par le carbonate de plomb. Le liquide filtré est précipité par l'hydrogène sulfuré, puis neutralisé par le carbonate de potasse. La solution, fortement concentrée, fournit des cristaux que l'on purifie par recristallisation. Cet acide et ses sels sont très stables; l'ébullition avec l'eau et les acides concentrés ne le décompose pas. Le sel de potasse se sépare en beaux cristaux rhombiques anhydres, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Le sel de baryte est soluble et cristallisable.

2° *Acide oxyméthyldisulfonique*, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{SO}^{\ominus}\text{H})_2 \cdot \text{OH}$. — On dirige lentement des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur de l'alcool méthylique fortement refroidi par un mélange de glace et de sel. Malgré ces précautions, l'action est énergique et l'on ne peut éviter le noircissement de la liqueur et la formation d'acide sulfureux, surtout au début. Lorsque le liquide contient un excès d'acide anhydre et répand des fumées à l'air, on l'étend d'eau et l'on procède comme dans la préparation de l'acide monosulfonique. Le sel de potasse très coloré, qui cristallise, est blanchi par des lavages avec de l'alcool à 40 pour 100 et recristallisé dans l'eau. L'acide et ses sels, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{SO}^{\ominus}\text{H})_2 \cdot \text{OH}$, sont aussi stables en présence de l'eau et des acides que le dérivé monosulfoné.

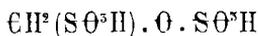
Le sel de baryte obtenu par double décomposition avec le sel de potasse et le chlorure de baryum est peu soluble.

Si, au lieu de faire bouillir après addition d'eau à l'alcool saturé d'anhydride sulfurique, on neutralise immédiatement par le carbonate de plomb, on peut constater que le liquide précipité par l'hydrogène sulfuré fournit par l'ébullition beaucoup d'acide sulfurique libre. Il s'est donc formé tout d'abord un acide $\text{C}_2\text{H}_5(\text{SO}^{\ominus}\text{H})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}^{\ominus}\text{H}$, que l'ébullition dédouble, d'après l'équation

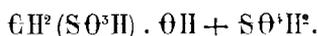


De même, dans la préparation de l'acide monosulfuré, on aurait

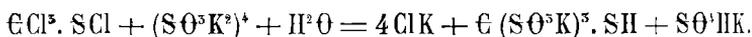
d'abord



donnant, avec H^2O ,

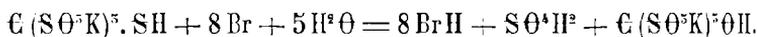


3° *Acide oxyméthyltrisulfonique*, $\text{C}(\text{S}^{\text{O}^3}\text{H})^3\text{O} \cdot \text{H}$. — Le sulfite de potasse réagit sur le mercaptan méthylique perchloré $\text{C}^{\text{H}^2}\text{Cl}^3 \cdot \text{S}^{\text{O}^3}\text{H}$, en donnant un sel potassique de formule $\text{C}(\text{S}^{\text{O}^3}\text{K})^3 \cdot \text{SH}$, d'après l'équation



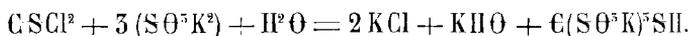
Si l'on ajoute goutte à goutte du brome à la solution aqueuse chaude de ce sel, jusqu'à production de coloration jaune, il se dépose par refroidissement un sel peu soluble, cristallisé en aiguilles, dont la composition répond à la formule $\text{C}(\text{S}^{\text{O}^3}\text{K})^3 \cdot \text{O} \cdot \text{H} + \text{H}^2\text{O}$.

On a donc

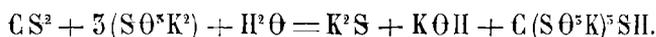


Le sel potassique cristallise en prismes réfringents, monocliniques; il est soluble à 21° dans 81 parties d'eau. Pour isoler l'acide, on précipite par l'acétate basique de plomb; le sel de plomb est lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré, et le liquide est concentré dans le vide. Le résidu sirupeux se prend en masse cristalline. Le sel barytique est très peu soluble à froid et se sépare par double décomposition en feuilletés nacrés.

4° *Acide sulfométhyltrisulfonique*, $\text{C}(\text{S}^{\text{O}^3}\text{H})^3 \cdot \text{SH}$. — A une solution concentrée de sulfite de potasse on ajoute peu à peu, en refroidissant, du mercaptan méthylique perchloré; il se sépare un magma cristallin, que l'on purifie par plusieurs cristallisations. On obtient ainsi de beaux cristaux tricliniques, durs et brillants, solubles dans 52 parties d'eau à 12°, répondant à la formule $\text{C}(\text{S}^{\text{O}^3}\text{K})^3 \cdot \text{SH}$. Le même sel prend naissance par l'action du sulfochlorure de carbone sur le sulfite de potasse:



En chauffant un mélange de sulfure de carbone, de sulfite neutre de potassium et d'alcool, pendant plusieurs jours, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on a



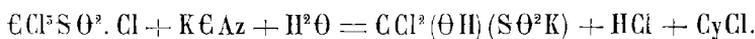
L'acide est séparé par l'hydrogène sulfuré de son sel de plomb obtenu par précipitation du sel potassique avec l'acétate basique de plomb. Il constitue un sirop épais, déliquescent. Ses solutions aqueuses, même très étendues, prennent avec le perchlorure de fer une coloration bleue

intense; elles sont peu stables et laissent constater de l'acide sulfurique libre au bout de peu de temps.

5° *Acide sulfométhyltrisulfonique*, $\text{CH}(\text{SO}^2\text{H})^3$. SH. — Le précipité fourni par l'acétate basique de plomb dans la solution du sel potassique de l'acide sulfométhyltrisulfonique, étant bouilli avec de l'acide acétique étendu, donne une solution qui dépose en refroidissant de fines aiguilles d'un sel de plomb $\text{CH}(\text{SO}^2 \left[\frac{\text{Pb}}{2} \right])^3 \cdot \text{S} \frac{\text{Pb}}{2} + 4 \text{H}^2\text{O}$. Celui-ci, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une liqueur qui, neutralisée par le carbonate de potasse et évaporée, laisse cristalliser un sel de potasse $\text{CH}(\text{SO}^2\text{K})^3$. SH + 1/2 H²O.

L'acide libre se colore aussi en bleu par le perchlorure de fer.

6° *Acide dichloroxyméthylsulfonique*, $\text{C}\text{Cl}^2(\text{OH}) \cdot (\text{SO}^2\text{H})$. — Se forme par l'action d'une solution de cyanure de potassium sur le chlorure de l'acide trichlorméthylsulfonique :



Le sel ainsi formé est en tables rhombiques; l'acide cristallise en aiguilles déliquescentes, très peu stables.

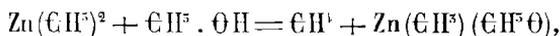
Composés méthylométalliques.

Zinc-méthyle, $\text{Zn}(\text{CH}^3)^2$. — Liquide incolore, mobile, transparent, très réfringent; d'une odeur caractéristique, pénétrante et insupportable; bouillant à 46°; densité à 10°,5 = 1,586.

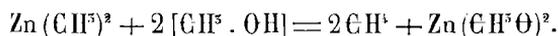
Il s'enflamme immédiatement au contact de l'air et brûle avec une flamme bleu-verdâtre, en donnant des fumées blanches d'oxyde de zinc. Au contact de l'oxygène pur il s'enflamme avec explosion; mélangé en petites quantités, à l'état de vapeur, avec des gaz combustibles, il leur communique la propriété d'être spontanément inflammables.

Versé dans l'eau, il se décompose avec une violence explosive et production de lumière. Si l'on modère la réaction pour éviter l'incandescence, les produits se composent uniquement de formène et d'hydrate de zinc.

Par l'action ménagée de l'air, il se forme une masse blanche cristalline, douée d'une odeur camphrée, dont la composition correspond à la formule $\text{Zn}(\text{CH}^3)(\text{CH}^3\text{O})$. Cette même substance se forme lorsqu'on ajoute une dose limitée d'alcool méthylique au zinc-méthyle :



tandis qu'avec un excès d'alcool méthylique on obtient



Le composé $\text{Zn}(\text{CH}^3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}^3$ se dédouble par l'eau en alcool méthy-

lique, formène et hydrate de zinc ; le composé $Zn(CH^2O)^2$ donne avec l'eau de l'alcool méthylique et de l'hydrate de zinc.

Frankland obtint d'abord le zinc-méthyle en chauffant de 150 à 160° de l'iodure de méthyle avec un excès de zinc grenailé, jusqu'à transformation totale de l'iodure. Le tube était étiré en pointe longue, capillaire et épaisse. En brisant l'extrémité de cette pointe, les gaz formés en même temps se dégagent. Le contenu liquide est distillé ensuite à une température modérée, dans une atmosphère d'hydrogène sec. A cet effet, immédiatement après l'issue des gaz, l'extrémité recourbée de l'effilure est fixée au moyen d'un bouchon en liège sec dans la tubulure d'un récipient traversé par un courant d'hydrogène sec, produit par un appareil Deville. On sépare à la lampe l'appareil à hydrogène du récipient et en refroidissant celui-ci on distille le liquide assez volatil contenu dans le tube à réaction, après quoi on ferme le récipient à la lampe.

L'opération peut se faire en grand dans un digesteur en cuivre à parois épaisses, fermé par un couvercle en bronze épais, assujéti au moyen de boulons, les joints étant rendus complètement étanches au moyen d'une rondelle en plomb comprimée entre le couvercle et le bord supérieur du cylindre. Un robinet muni d'un tube de dégagement permet l'issue des gaz. En faisant réagir une solution éthérée d'iodure de méthyle sur le zinc, à 100°, la transformation est complète au bout de 6 heures, mais il est impossible d'obtenir par distillation fractionnée du zinc-méthyle pur et exempt d'éther. Le liquide qui passe entre 48 et 51°, et qui représente la majeure partie des produits de la réaction, offre la composition et la densité de vapeur d'un mélange moléculaire de zinc-méthyle et d'éther.

Boutlerow¹ s'est procuré des quantités notables de zinc-méthyle en opérant comme il suit :

Dans un grand digesteur cylindrique en fer battu, il introduit 1 kilogramme d'iodure de méthyle et assez de zinc granulé, fraîchement décapé et sec, pour que le métal dépasse de 8 centimètres la surface du liquide, le tout occupant environ la moitié de la capacité du digesteur. L'appareil bien fermé est chauffé à la vapeur à 100° pendant 24 heures. On refroidit ensuite fortement le vase et, en ouvrant lentement la pince d'occlusion, on laisse échapper les gaz, puis on ferme de nouveau et on continue à chauffer pendant cinq jours ; la réaction étant terminée, on distille avec précaution le zinc-méthyle dans un récipient préalablement rempli d'acide carbonique sec.

Ladenburg² a utilisé la méthode proposée par Beilstein pour préparer le zinc-éthyle.

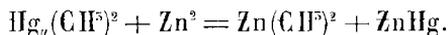
1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXLIV, p. 2.

2. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXIII, p. 147.

Un ballon en verre communique avec un réfrigérant à reflux terminé par un tube recourbé plongeant dans le mercure; on y introduit préalablement 120 parties d'iodure de méthyle, 90 parties de copeaux de zinc secs, 100 parties d'amalgame de sodium à 1 pour 100 et quelques gouttes d'éther acétique; on chauffe d'abord à 45°, puis à 90°, pendant 36 à 48 heures, jusqu'à ce que le liquide se prenne en masse; à ce moment on distille au bain d'huile, en disposant le réfrigérant en sens inverse.

Gladstone et Tribe proposent de faire réagir l'iodure de méthyle sur leur couple zinc-cuivre obtenu en mélangeant à chaud des copeaux de zinc avec du cuivre très divisé, provenant de la réduction de l'oxydure par l'hydrogène¹.

Le zinc-méthyle se forme encore par l'action du zinc sur le mercur-méthyle. Dans un tube à parois épaisses, on introduit du zinc en graille fine bien séchée, on ajoute assez de mercur-méthyle pour couvrir la moitié du zinc; on ferme le tube en étirant à pointe fine et on le chauffe au bain d'huile horizontal, à 120°. Après 24 heures, la réaction est terminée; avant de rectifier, il convient néanmoins de s'assurer si tout le mercure est précipité. Le produit ainsi obtenu bout à 46°. Cette expérience peut se faire sur une plus grande échelle dans un digesteur en fer. On a²



Mercur-méthyle, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)^2$. — Frankland obtint le premier une combinaison méthylomercurique, en exposant à la lumière solaire de l'iodure de méthyle en présence du mercure métallique. Le liquide se colore d'abord en rouge, par suite de la mise liberté d'un peu d'iode; au bout de quelques heures cette teinte disparaît, en même temps qu'il se dépose un peu d'iodure mercurique jaune. Après plusieurs jours d'exposition au soleil, on peut constater une diminution notable du volume du métal et la formation d'un dépôt cristallin blanc contre les parois du vase; enfin, après une semaine environ, le liquide se prend en une masse cristalline incolore. Celle-ci traitée par l'éther se dissout, tandis que le mercure en excès et le peu d'iodure mercurique formé se séparent. La solution éthérée abandonnée à l'évaporation dépose des cristaux en feuillets incolores, micacés, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et l'iodure de méthyle et surtout dans l'alcool méthylique, d'une odeur faible, mais spéciale et désagréable et d'une saveur persistante et pénible. A 100°, le produit possède une tension notable et se laisse facilement entraîner par un courant d'air. A

1. *Chemical Society Journal*, t. XXXV, p. 569.

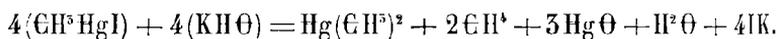
2. Frankland et Von Dappa, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXX, p. 118.

143°, il fond et se sublime sans décomposition en feuillets minces. La composition de ce corps répond à la formule $\text{Hg}\text{C}\text{H}^{\text{I}}$; il représente donc un produit d'addition¹.

L'iodure de mercure monométhyle étant mélangé entièrement dans un mortier avec du cyanure de potassium pulvérisé, et le mélange étant introduit par petites portions dans des ballons et soumis à la distillation, on obtient, à côté de produits gazeux et solides, un liquide lourd qui, lavé à l'eau, séché sur le chlorure de calcium et rectifié, se présente sous la forme d'un produit incolore, très réfringent, presque insoluble dans l'eau, d'une odeur faible un peu sucrée, très inflammable et brûlant avec une flamme éclairante, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant entre 93 et 96°, d'une densité de 3,069. Sa composition correspond à la formule $\text{Hg}(\text{C}\text{H}^{\text{I}})^2$ pour 2 volumes de vapeur; il représente, par conséquent, le mercurdiméthyle formé d'après l'équation



Le cyanogène reste condensé sous forme de paracyanogène brun. On peut remplacer dans cette expérience, mais avec désavantage, le cyanure de potassium par de l'hydrate de potasse ou de chaux; il se dégage alors beaucoup de gaz :



Un procédé plus avantageux pour préparer le mercurméthyle est fondé sur l'action de l'amalgame de sodium sur l'iodure de méthyle, en présence d'un peu d'éther acétique. A la température ordinaire, l'iodure de méthyle n'agit pas sensiblement sur l'amalgame de sodium, même après une digestion prolongée; mais vient-on à ajouter quelques gouttes d'éther acétique, l'amalgame commence à s'attaquer et il se développe une réaction assez vive, accompagnée de production de chaleur et d'un faible dégagement de gaz. La réaction s'effectue dans un ballon muni d'un petit réfrigérant à reflux; on emploie un mélange de 10 parties d'iodure et de 1 partie d'éther acétique, en ayant soin de remuer et de refroidir alternativement le ballon pour éviter une action trop énergique. On reconnaît que la réaction touche à sa fin, lorsque la température baisse et que quelques gouttes du liquide clair bouillies avec de l'acide azotique ne donnent plus que des traces d'iode. Quand la quantité d'iodure de sodium formé est assez grande pour constituer avec le liquide étheré une masse pâteuse, s'opposant au contact de l'iodure alcoolique avec l'amalgame, il est bon de distiller au bain-marie la portion la plus notable pour la remettre en contact avec de l'amalgame frais. L'action étant terminée, on ajoute de l'eau et on distille au

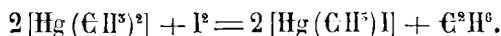
1. Frankland, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXV, p. 361.

bain d'huile à une température qui n'a pas besoin de dépasser 110°.

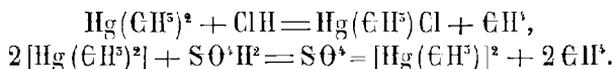
La portion éthérée qui a passé avec l'eau étant séparée par décantation, on l'agite avec une solution alcoolique de potasse pour détruire l'acétate d'éthyle, on lave à l'eau et on sèche sur du chlorure de calcium.

Le mercurdiméthyle ainsi obtenu est un corps saturé, qui n'offre aucune tendance à former des produits d'addition avec le chlore, le brome, l'oxygène.

Quand on laisse tomber de l'iode ou du brome dans ce liquide, on entend à chaque contact un bruissement semblable à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau ; il se dégage du gaz méthyle et l'on obtient l'iodure ou le bromure de mercurmonométhyle :



L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentrés dégagent du formène et donnent les sels correspondants du mercurmonométhyle, à l'état de cristaux :



Avec l'acide acétique cristallisable, à 150°, on forme l'acétate de mercurmonométhyle et du formène.

L'iodure de mercurmonométhyle se prête à des doubles décompositions, au moyen desquelles on peut également obtenir les autres sels ; il suffit de le faire réagir sur le sel d'argent de l'acide correspondant.

Aluminium-méthyle, $\text{Al} (\text{C} \text{H}^5)^3$. — D'après les observations de M. Cahours¹, l'aluminium, qui à froid n'exerce aucune action sur l'iodure de méthyle, l'attaque entre 100 et 150°. Au début, il se manifeste des vapeurs blanches épaisses, le métal disparaît graduellement et l'on obtient finalement, en distillant dans l'hydrogène, un liquide fumant à l'air, renfermant de l'aluminium, de l'iode et les éléments du méthyle. Ce produit brûle à l'air et décompose l'eau d'une manière subite, en donnant naissance à du formène. Il n'a pas été analysé, mais il est probable qu'il offre une composition analogue de celle du composé formé avec l'iodure d'éthyle dans les mêmes conditions.

Buckton et W. Odling² ont étudié de plus près le dérivé méthylé de l'aluminium.

Ils le préparent en chauffant pendant plusieurs heures en tube scellé le mercurdiméthyle avec de l'aluminium en feuilles, à 100°. Le produit obtenu est rectifié sur de l'aluminium dans un courant d'hydrogène ; il se présente sous la forme d'un liquide incolore, se solidifiant

1. *Ann. de Phys. et de Chim.*, (5), t. LVIII, p. 22.

2. *Ann. de Chim. et de Pharm.* Supplément, t. IV, p. 109.

un peu au-dessus de 0° en une masse cristalline, bouillant vers 150°, s'enflammant au contact de l'air et brûlant avec dépôt d'alumine noircie par du noir de fumée. La densité de vapeur de ce corps varie avec la température. Prise entre 220 et 240°, elle a été trouvée de 2,8; de 160 à 165° elle est de 3,9-4,1 et dans le voisinage du point d'ébullition elle se rapproche de 4,4. Il semble d'après cela que le produit liquide correspond à la formule $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^6$ et que, sous l'influence de la chaleur, cette molécule se scinde en deux autres, de formule $\text{Al}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$.

Composés stannométhyliques. — Dans ses relations avec le résidu méthyle, l'étain joue le rôle d'élément tétravalent, comme cela arrive du reste pour l'ensemble des combinaisons de ce genre.

On a obtenu : 1° le dérivé tétraméthylique $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, qui fonctionne comme corps complet, impropre à s'associer de nouvelles unités chimiques; 2° les groupements non isolés $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$, $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$, qui ne sont connus qu'en combinaison avec le nombre d'unités chimiques convenables pour amener la saturation.

Frankland¹ constata le premier la possibilité d'obtenir un composé stannométhylique par l'action de l'étain sur l'iodure de méthyle, sous l'influence de la lumière solaire ou de la chaleur. Sans pousser plus loin ses investigations, il envisagea le produit ainsi formé comme l'analogue de l'iodure de stannodiéthyloxy $[\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}]_2$, préparé dans des conditions semblables.

L'étude des composés stannométhyliques est principalement due à MM. Cahours et Riche², Cahours³, Ladenburg⁴.

Lorsqu'on chauffe au bain d'huile entre 150 et 160°, dans des tubes scellés, de l'iodure de méthyle et des feuilles d'étain pur, le métal disparaît complètement au bout de douze à quinze heures, si l'on emploie 2 1/2 à 3 parties d'iodure pour 1 partie d'étain.

On obtient par le refroidissement un liquide brun, au fond duquel se déposent parfois de magnifiques cristaux jaune de soufre.

Ce liquide brut, étant soumis à la distillation fractionnée, commence à bouillir vers 50° (il distille alors une petite quantité d'iodure de méthyle inaltéré), puis la température s'élève graduellement, les dernières portions passent vers 250°. La majeure partie distille entre 180 et 250°. Il reste de l'iodure rouge d'étain.

Le produit de cette première opération, étant abandonné au repos, laisse déposer une quantité considérable de cristaux jaunes. Le liquide surnageant, étant rectifié, passe de 180 à 250°, en laissant déposer de l'iodure d'étain. Par le repos du second liquide distillé, on obtient

1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXXV, p. 346.

2. *Comptes rendus*, t. XXXVI, p. 1001.

3. *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. LVIII, p. 000.

4. *Annalen der Chem. und Pharm.*, Suppl., p. 74.

de nouveaux cristaux. On sépare encore le liquide surnageant et on le rectifie, en recueillant à part ce qui passe entre 180 et 200°; la partie la moins volatile distillant au-dessus de 200° fournit beaucoup de cristaux. Les dépôts cristallins comprimés entre des doubles de papier sont dissous dans un mélange d'alcool et d'éther et la solution filtrée est abandonnée sous une cloche au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, en évitant l'action de la lumière. On obtient ainsi des prismes rhomboïdaux obliques, volumineux et très nets, fusibles vers 30° en un liquide jaune, qui cristallise par refroidissement en beaux prismes rhomboïdaux, bouillant régulièrement à 228°.

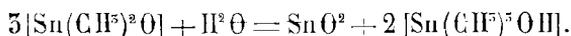
Le corps ainsi préparé représente l'iodure de stanndiméthyle $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$, formé par simple addition d'iodure de méthyle (2 molécules) à l'étain (1 atome).

Sa densité à 22° est de 2,872.

L'iodure stanndiméthylque est soluble dans l'eau, surtout à chaud; très soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone et l'éther. Une dissolution alcoolique de cet iodure est décomposée par le sulfate, l'azotate, l'acétate, etc., d'argent, avec formation d'iodure d'argent et de sels correspondants d'oxyde de stanndiméthyle.

L'ammoniaque décompose la dissolution de ces cristaux et fournit un précipité d'oxyde blanc, amorphe, insoluble dans un excès de réactif, que les acides minéraux et organiques transforment facilement en sels cristallisables.

L'oxyde $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ précipité par un excès d'ammoniaque, lavé à l'eau alcoolisée et à l'eau et séché dans le vide ou à l'étuve, se précipite sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les dissolutions alcalines. Distillé sur un excès de potasse caustique, il se décompose en stannate de potasse qui reste dans la cornue et en oxyde de stantriméthyle $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ qui se volatilise, entraîné par la vapeur d'eau :



Les principaux sels étudiés, obtenus directement ou par double décomposition entre un sel d'argent et l'iodure stanndiméthylque sont :

Le *chlorure*, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$. Soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Prismes fusibles à 90°; bout de 188 à 190°.

Le *bromure*, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$. Soluble dans l'eau et l'alcool. Prismes isomorphes avec ceux du chlorure; il bout sans décomposition de 208 à 210°.

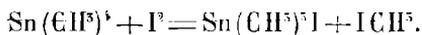
Le *sulfate*, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$. Prismes transparents; assez soluble dans l'eau, surtout à chaud, très peu soluble dans l'alcool, décomposable par la chaleur.

Le *formiate*, $\text{Sn}(\text{CH}^3)_2[\text{C}\text{H}\text{O}^2]^2$. Prismes transparents, solubles dans l'eau et l'alcool, sublimables avec décomposition partielle.

L'*acétate*, $\text{Sn}(\text{CH}^3)_2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$. En tout semblable au formiate.

Le produit bouillant entre 180 et 200°, obtenu dans la préparation de l'iodure de stannodiméthyle, rectifié à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'il ne se trouble plus par dépôt de cristaux d'iodure stannique rouge, fournit finalement un liquide incolore, limpide, mobile, d'une odeur piquante de moutarde, ne se solidifiant pas dans un mélange de glace et de sel, mais faisant immédiatement prise dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. Ce produit représente l'*iodure stannotriméthylrique*, $\text{Sn}(\text{CH}^3)_3\text{I}$. Il bout à 188-190° (Cahours), à 170° (Ladenburg). Sa densité à 18° est égale à 2,155 (Cahours), 2,1096 (Ladenburg).

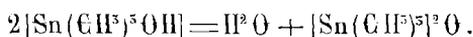
Il prend encore naissance, en même temps que le stannotétraméthyle (voir plus loin), dans l'action de l'iodure de méthyle sur un alliage d'étain et de sodium à 14 p. 100 de sodium ; mais le procédé de préparation le plus avantageux consiste à ajouter petit à petit une molécule d'iode à une molécule de stannotétraméthyle contenu dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Au début l'iode disparaît rapidement, avec élévation de température ; à la fin il convient de chauffer pour achever la réaction. Le liquide fractionné se scinde en iodure de méthyle et en iodure de stannotriméthyle :



L'iodure triméthylrique est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

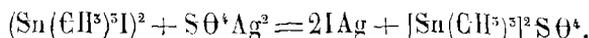
La potasse le décompose en donnant de l'iodure alcalin et l'oxyde correspondant qui se dissout dans un excès d'alcali ; la liqueur étant distillée, la vapeur d'eau entraîne l'oxyde, qui se sépare sous la forme d'une huile incolore, se concrétant par refroidissement en beaux prismes solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, $\text{Sn}(\text{CH}^3)_3\text{O}$, volatils sans décomposition. Les solutions de cet oxyde ont une réaction fortement alcaline.

Maintenu pendant quelque temps à une température voisine de son point d'ébullition, il se dédouble en oxyde anhydre et en eau :

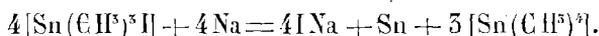


Il s'unit aux acides, qu'il sature en formant des sels solubles, cristallisables, volatils pour la plupart sans décomposition, d'une odeur piquante, isomorphes avec les sels correspondants de l'oxyde de stannotriméthyle. On les prépare directement ou par double décomposition entre l'iodure et un sel d'argent.

EXEMPLE :



L'iodure triméthylque traité par le sodium dans le rapport de Na à $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$ donne lieu à une réaction assez vive au début. On opère dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux, en ajoutant le métal alcalin par petits fragments ; on termine en maintenant pendant longtemps le matras à 140° , puis on distille au bain d'huile et l'on obtient du stannotétraméthyle, qui passe entre 78 et 82° , tandis qu'il reste de l'iodure de sodium et de l'étain. La réaction est formulée par l'équation



Dans l'action de l'iodure triméthylque sur l'éthylate de soude sec¹ on obtient un liquide bouillant vers 65° , qui représente le composé $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}^2\text{H}_5\Theta$. Celui-ci, distillé à plusieurs reprises sur du sodium, se change en stannotétraméthyle.

Le *stannotétraméthyle*, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, est liquide, incolore, d'une odeur éthérée, insoluble dans l'eau ; il bout vers 78° ; densité à $0^\circ = 1,5138$. Il brûle avec une flamme éclairante en déposant de l'étain. Mélangé à une solution alcoolique de nitrate d'argent, il réduit celui-ci et donne lieu à une séparation d'argent métallique.

M. Cahours l'avait obtenu impur en chauffant à 150° en tube scellé un mélange d'iodure de méthyle et d'un alliage d'étain et de sodium à 20 p. 100 de sodium, traitant le produit de la réaction par l'éther et évaporant au bain-marie dans une atmosphère d'acide carbonique.

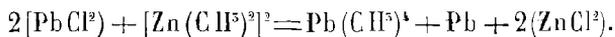
Ladenburg mélange l'alliage d'étain et de sodium (à 14 p. 100 de sodium) avec les $3/4$ de son poids d'iodure de méthyle, chauffe d'abord au bain-marie, puis au bain d'huile à 120° , dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux, enfin distille au bain de sable. Il obtient 30 p. 100 du poids de l'iodure de méthyle en composés stannométhylques, que des distillations fractionnées partagent facilement en deux liquides : l'un, bouillant à 78° , constitue le stannotétraméthyle ; l'autre, passant vers $168-170^\circ$, est l'iodure triméthylque.

Les efforts tentés en vue d'isoler l'un des résidus incomplets $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ou de former des composés monométhylques tels que $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{F}$, n'ont pas abouti.

Plombométhyle, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. — Le plomb, généralement bivalent, se révèle comme tétravalent vis-à-vis des radicaux alcooliques.

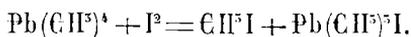
1. L'éthylate de sodium séché à 150° est introduit dans un petit matras muni d'un réfrigérant à reflux ; on y laisse tomber goutte à goutte l'iodure triméthylque, puis on chauffe à 150° et l'on distille ensuite le produit.

Cahours¹ a obtenu le plombotétraméthyle soit en faisant agir l'iode méthylé sur un alliage de 5 parties de plomb et de 1 partie de sodium, épuisant le résidu par l'éther et distillant au bain-marie la solution éthérée dans un courant d'acide carbonique; soit par la méthode de Frankland et Buckton, par l'action réciproque du zinc-méthyle et du chlorure de plomb. Ce dernier procédé est plus avantageux; il permet d'obtenir un produit plus pur et plus abondant. On a



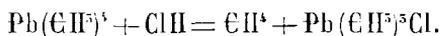
Le plombotétraméthyle obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes est liquide, incolore, mobile, d'une odeur forte et spéciale, rappelant celle des framboises; il bout à 110°; la distillation en présence de l'air ne l'altère pas.

Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il se comporte comme un corps complet, incapable de s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc. Sous l'influence des éléments halogènes, il perd du méthyle, qui s'unit au chlore ou à l'iode en même temps que la molécule se complète par addition d'une quantité équivalente de l'un de ces éléments :



Des résultats semblables s'observent lorsqu'on fait agir sur ce corps, à l'aide d'une douce chaleur, les acides chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique; il se dégage du formène et l'on obtient finalement un chlorure, un bromure ou un sulfate qui cristallisent facilement.

On a, par exemple,

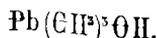


Le *chlorure*, $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{Cl}$, est assez soluble à chaud dans l'eau et dans l'alcool, d'où il cristallise en prismes incolores, déliés, sublimes.

Le *bromure* ressemble beaucoup au chlorure et se prépare comme lui.

L'*iodure*, préparé par l'action de l'iode sur le plombotétraméthyle, cristallise en longues aiguilles incolores, sublimes.

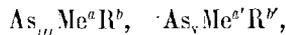
Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Distillé sur de la potasse, il fournit une huile à odeur de moutarde, se concrétant en aiguilles prismatiques, douées de propriétés alcalines prononcées et représentant l'hydrate d'oxyde



1. *Annales de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXII, p. 285.

La densité de vapeur (9,52 à 9,66) du plombméthyle, ainsi que ses réactions, conduisent forcément à la formule¹ $\text{Pb}(\text{CII}^5)^2$.

Combinaisons arsenométhyliques. — Nous avons vu, t. III, p. 275, que les principales combinaisons arsenométhyliques se rattachent soit au type AsR^3 , soit au type AzR^5 , et que l'on peut passer de l'un à l'autre par addition ou par soustraction d'unités chimiques. En désignant le méthyle (CII^5) par Me et par R un radical électronégatif quelconque monovalent, tel que Cl, Br, I, ΘH , $\frac{\Theta}{2}$, AzO^5 , etc., on peut représenter les diverses combinaisons arsenométhyliques par les deux formules



a, b, a', b' étant entiers et

$$a + b = 3, \quad a' + b' = 5,$$

formules auxquelles il faut ajouter celle du cacodyle libre AsMe^3 , résidu incomplet, mono ou trivalent suivant les conditions dans lesquelles il est placé.

I. TYPE $\text{As}_{a+b} \text{M}^a \text{R}^b$ ($a + b = 3$).

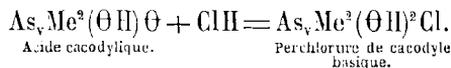
1° COMPOSÉS MONOMÉTHYLIQUES. — *Bichlorure monométhylique* $\text{As}_{a+b} (\text{CII}^5) \text{Cl}^2$. — Liquide mobile, dense, incolore, réfringent, bouillant vers 135°, non fumant à l'air, indécomposable par l'eau, qui le dissout en partie. Ses vapeurs irritent très fortement les muqueuses et sont dangereuses à respirer.

Il se forme :

1° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide cacodylique :



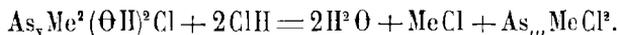
On dirige pendant longtemps un courant d'acide chlorhydrique sec sur de l'acide cacodylique. Il se forme tout d'abord un composé du type $\text{As}_v \text{Me}^3 \text{R}^5$, d'après l'équation



Plus tard ce corps se liquéfie en dégageant de la chaleur ; il se sépare de l'eau, en même temps qu'il se volatilise du chlorure de méthyle jusqu'au moment où se séparent des gouttes oléagineuses. Si l'on distille dans un courant d'acide chlorhydrique, il ne reste rien dans la cornue et le produit distillé se compose uniquement d'eau et de bichlorure monométhylique, que l'on sépare par décantation. On n'a plus qu'à laver

1. Boulewer, *Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 594.

avec un lait de chaux, sécher sur le chlorure de calcium et rectifier :



2° Par la décomposition du trichlorure diméthylque, sous l'influence de la chaleur, à 50° :



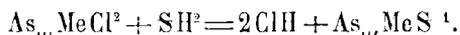
3° Par la décomposition du perchlorure basique de cacodyle sous l'influence de la chaleur. La réaction n'est pas nette et ne fournit que peu de produits.

L'oxyde d'argent humide transforme le bichlorure monométhylque en acide arsenmonométhylque (voir plus loin).

Le bichlorure monométhylque, traité par le chlore en excès en présence du sulfure de carbone et à une température ne dépassant pas — 10°, fournit des cristaux volumineux, qui représentent très probablement le tétrachlorure As_vMeCl^4 ; il est impossible d'isoler ces cristaux ; dès que la température s'approche de 0°, ils se décomposent en chlorure de méthyle et en chlorure d'arsenic :



Sulfure monométhylque, $\text{As}_{,,,}\text{MeS}$. — En dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré sur le bichlorure monométhylque placé sous l'eau, on voit se séparer une masse incolore, demi-fluide et visqueuse qui se solidifie au bout de quelque temps. L'eau ne retient que de l'acide chlorhydrique. On a

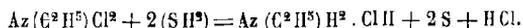


Le produit brut est dissous dans un mélange d'alcool et de sulfure de carbone, d'où il se sépare après évaporation rapide du sulfure de carbone en feuillets brillants. On peut aussi purifier par cristallisation dans l'alcool bouillant, qui en dissout peu il est vrai.

Le sulfure AsMeS est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther, très soluble dans le sulfure de carbone. Il fond vers 110° et reste longtemps en surfusion ; inaltérable à l'air ; d'une odeur rappelant l'*Asa foetida*. La chaleur le décompose avec production de sulfure d'arsenic.

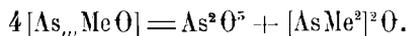
Oxyde monométhylque, $\text{As}_{,,,}\text{Me}\Theta$. — Cristaux d'apparence cubique, à éclat cireux, subissant, dès qu'on les retire du sulfure de carbone où ils se sont déposés, une transformation moléculaire qui les convertit en une masse blanche, poreclanée. Inaltérable à l'air, odeur d'*Asa foetida*.

1. Cette action n'est pas comparable à celle exercée par SH^2 sur l'éthylamine bichlorée, qui donne



Assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone ; fusible vers 95°, en restant longtemps en surfusion après refroidissement ; décomposable par la distillation.

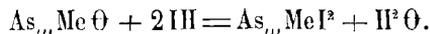
Bouilli avec de la potasse, il se dédouble en acide arsénieux et en oxyde de cacodyle :



Sa solution aqueuse concentrée donne avec ClH un précipité de chlorure en gouttes oléagineuses, avec BrH un précipité de bromure, avec l'acide iodhydrique un précipité jaune d'iode, avec l'acide sulfhydrique un précipité blanc de sulfure. Le chlore, le brome et l'iode précipitent les solutions dans le sulfure de carbone, les précipités se détruisent spontanément. Il est facilement oxydé par l'acide nitrique, l'oxyde de mercure et l'oxyde d'argent. Bien qu'il n'agisse pas sur les couleurs végétales, ses tendances sont plutôt basiques qu'acides.

Pour préparer l'oxyde monométhylque, on sature le bichlorure sous l'eau par le carbonate de potasse employé en léger excès. L'acide carbonique qui se dégage entraînant des vapeurs de bichlorure, il convient de se préserver des émanations. La masse est épuisée par l'alcool absolu et la solution est évaporée à sec dans un courant d'acide carbonique au bain-marie. Le résidu, qui ne tarde pas à se figer, est épuisé par le sulfure de carbone. Celui-ci abandonne l'oxyde en cristaux, par évaporation spontanée.

Iodure monométhylque, AsMeI^2 . — On ajoute un excès d'acide iodhydrique à une solution alcoolique de l'oxyde :



La liqueur abandonnée à l'évaporation spontanée dépose de longues aiguilles jaunes, brillantes, inaltérables à l'air, fusibles à 25° et volatiles sans décomposition au-dessus de 200° ; un peu solubles dans l'eau ; assez solubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

L'acide chlorhydrique le convertit en chlorure et l'hydrogène sulfuré en sulfure.

2° COMPOSÉS DIMÉTHYLIQUES. — *Cacodyle* ou *alkarsine*. — Le point de départ de tous les composés de ce groupe, ainsi que de ceux du précédent, est le cacodyle brut ou liqueur fumante arsenicale de Cadet (alkarsine) ; elle est en grande partie formée d'oxyde diméthylque $[\text{AsMe}^2]^2\text{O}$ mélangé à un peu d'arsendiméthyle $[\text{AsMe}^2]^2$. On le prépare le mieux d'après le procédé de Bunsen, qui consiste à chauffer au bain de sable, dans une cornue en verre non lutée, un mélange intime d'acide arsénieux et d'acétate de potasse sec¹. On emploie parties égales des

1. Avec l'acétate de soude préalablement fondu les rendements sont beaucoup moins bons.

deux corps, en ayant soin d'élever graduellement la température. Il est bon de refroidir les vapeurs au sortir du récipient, dans un tube condenseur, afin d'éviter l'entraînement de proportions notables d'oxyde diméthylé. Il se dégage, en effet, beaucoup d'acide carbonique et du formène ; aussi est-il nécessaire d'évacuer au dehors les gaz non condensables. On trouve trois couches dans le récipient. La couche inférieure est formée par un dépôt d'arsenic métallique que surnage un liquide oléagineux brun (cacodyle). La couche supérieure est aqueuse et contient de l'acétone et de l'acide acétique. Le liquide oléagineux est inflammable à l'air ; on doit le décanter au moyen d'un siphon dont la longue branche plonge dans l'eau d'un flacon. On lave avec de l'eau bouillie et l'on distille sur de la potasse caustique dans un courant d'hydrogène. Cette dernière opération est pénible et nécessite des soins.

Chlorure d'arsendiméthyle, $\text{As}_{111}\text{Me}^2\text{Cl}$. — En distillant l'oxyde de cacodyle brut avec de l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorure



Mais dans ces conditions il est difficile de l'avoir pur et exempt d'oxychlorure, qu'une distillation répétée avec l'acide chlorhydrique ne détruit pas complètement. On arrive à de meilleurs résultats en préparant d'abord le chloromercurate d'oxyde de cacodyle $[\text{AsMe}^2]^2\Theta \cdot 2\text{HgCl}^2$, que l'on distille ensuite avec de l'acide chlorhydrique très concentré. On verse sur l'alkarsine brute plusieurs fois son volume d'acide chlorhydrique fumant, puis on ajoute un excès de sublimé corrosif en poudre. Le produit tout entier se prend en une bouillie épaisse, à laquelle on incorpore assez d'acide chlorhydrique fumant pour lui donner une certaine fluidité. On distille ; le liquide qui passe est traité par le chlorure de calcium et la chaux vive et rectifié dans une atmosphère d'acide carbonique. Les rendements sont très favorables.

Le chlorure de cacodyle est liquide, incolore et transparent ; il ne se solidifie pas à -48° ; il est insoluble dans l'eau et plus lourd que l'eau, insoluble dans l'éther, soluble en toutes proportions dans l'alcool ; il bout un peu au-dessus de 100° ; ses vapeurs s'enflamment spontanément au contact de l'air ; chauffé en vase clos en présence de l'oxygène, il fait explosion. Il s'enflamme au contact du chlore gazeux et brûle en déposant beaucoup de charbon. Il ne répand pas de fumées à l'air. Son odeur est forte, pénétrante et suffocante ; ses effets ne peuvent être comparés qu'à ceux de l'acroléine.

L'acide nitrique concentré en détermine l'inflammation, avec explosion. Les sels d'argent lui enlèvent tout son chlore, tandis que les alcalis caustiques, la chaux et la baryte sont inactifs. Une solution

alcoolique de potasse le décompose ; les acides sulfurique et phosphorique en dégagent de l'acide chlorhydrique.

Bromure d'arsendiméthyle, AsMe^3Br . — Liquide dont les propriétés se rapprochent beaucoup de celles du chlorure et qui se prépare d'une manière analogue, en distillant le chloromercurate d'oxyde avec de l'acide bromhydrique concentré. L'eau le convertit à chaud en oxybromure fumant à l'air.

Fluorure d'arsendiméthyle, AsMe^3Fl . — Liquide incolore, à odeur forte et irritante, insoluble dans l'eau et partiellement décomposable par elle ; très voisin du chlorure par l'ensemble de ses propriétés ; il se prépare d'une manière analogue.

Iodure d'arsendiméthyle, AsMe^3I . — Si l'on distille l'oxyde de cacodyle avec l'acide iodhydrique concentré, il se sépare dans le récipient, au-dessous de la couche aqueuse, un liquide jaune, oléagineux, déposant par refroidissement des croûtes et des tables cristallines. On plonge le récipient dans un mélange réfrigérant, on sépare l'iodure qui reste seul liquide et on le distille encore une fois avec de l'acide iodhydrique concentré. Le produit ainsi obtenu est laissé pendant plusieurs jours en contact avec de la chaux vive et du chlorure de calcium, dans un tube scellé, rempli d'acide carbonique ; enfin, on rectifie dans une atmosphère d'acide carbonique, en recueillant les deux premiers tiers.

L'iodure d'arsendiméthyle est un liquide assez mobile, jaunâtre, d'une odeur forte et repoussante, non congelable à -10° ; son point d'ébullition est notablement supérieur à 100° ; cependant on peut le distiller avec la vapeur d'eau ; ses vapeurs sont jaunes. Il est plus dense que le chlorure de calcium, moins dense que l'hydrate de potasse. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, combustible.

Oxyde d'arsendiméthyle, $(\text{AsMe}^3)^2\text{O}$. — Il forme la majeure partie de l'alkarsine ou liqueur de Cadet, engendrée d'après l'équation



il représente de l'acide arsénieux, dans lequel on a remplacé O^3 par Me^3 . Pour l'obtenir tout à fait pur, le meilleur procédé est celui de Bayer. En versant une solution concentrée de potasse dans du chlorure diméthylé placé sous l'eau, il se développe beaucoup de chaleur et il se sépare du chlorure de potassium. Le produit étant distillé, il passe avec la vapeur d'eau une huile qui, séchée et rectifiée dans une atmosphère d'acide carbonique, constitue l'oxyde de cacodyle sensiblement pur. Ce corps se forme aussi par la réduction de l'acide cacodylique.

Liquide mobile, incolore, non fumant à l'air, d'une odeur vive et pénétrante qui attaque fortement les yeux. Il bout entre 120 et 130° et se solidifie en cristaux à -25° ; il est peu soluble dans l'eau.

Il s'oxyde lentement au contact de l'air humide, en se changeant en acide cacodylique $\text{AsMe}^2\text{O} \cdot \text{OH}$.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique le transforment directement et immédiatement en chlorure, bromure, iodure d'arsendiméthyle.

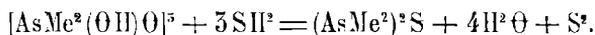
Il s'unit directement au sublimé corrosif, en solution alcoolique, pour donner le composé $[\text{AsMe}^2]_2\text{O} \cdot 2\text{HgCl}^2$, soluble dans 28 parties d'eau bouillante et cristallisant en tables rhombiques.

Sulfure d'arsendiméthyle, $(\text{AsMe}^2)_2\text{S}$. — On peut le préparer en distillant un mélange de chlorure de cacodyle et d'une solution de sulfhydrate de sulfure de baryum. Dès que l'ébullition est établie, le sulfure d'arsendiméthyle passe entraîné par les vapeurs d'eau; il ne reste dans la cornue que du chlorure de baryum. Le monosulfure de baryum ne convient pas pour cette expérience, vu que le chlorure de cacodyle contient toujours plus ou moins d'oxyde qui n'est pas attaqué par le sulfure de baryum, mais seulement par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure séparé de la plus grande partie de l'eau est séché sur du chlorure de calcium et du carbonate de plomb, enfin distillé dans un tube fermé rempli d'acide carbonique.

On peut aussi obtenir du sulfure en précipitant, par le sulfure de baryum, le liquide aqueux chargé d'acide acétique, qui surnage le cacodyle brut dans la préparation décrite plus haut. L'oxyde de cacodyle qui se trouve dissous dans l'eau acide en quantités appréciables se change en sulfure insoluble.

Enfin, l'hydrogène sulfuré, mis en présence d'une solution aqueuse d'acide cacodylique, réduit celui-ci avec dépôt de soufre et le ramène à l'état de sulfure :



Liquide incolore, non fumant à l'air, d'une odeur très pénétrante et repoussante, rappelant celle du mercaptan et du cacodyle, non solidifiable à -40° ; bout bien au-dessus de 100° , mais se laisse distiller avec les vapeurs d'eau; décomposable par la chaleur; facilement inflammable. Il est insoluble dans l'eau, à laquelle il communique néanmoins une odeur très forte; miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Il s'unit directement au soufre et au sélénium, en donnant des produits cristallisés.

Les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, en dégagent de l'hydrogène sulfuré en donnant les sels correspondants: chlorure, sulfate, phosphate.

Avec l'oxygène de l'air, il fournit un mélange de bisulfure et de bioxyde.

Séléniure d'arsendiméthyle, $[As_{3,3}, Me^2]^2 Se$. — Se forme dans les mêmes conditions que le sulfure, si l'on remplace le sulfure de baryum par du séléniure de sodium.

Liquide jaune, transparent, doué d'une odeur forte et désagréable; non fumant à l'air; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il est décomposable par la chaleur, mais se laisse entraîner par la vapeur d'eau; il brûle avec une belle flamme bleue; fait double décomposition avec les sels métalliques, avec production d'un séléniure métallique et d'un sel correspondant d'oxyde de cacodyle.

Cyanure d'arsendiméthyle, $As_{3,3}, Me^2 Cy$. — Bunsen l'a préparé en distillant un mélange d'acide cyanhydrique concentré avec de l'oxyde diméthylque. Ce procédé très dangereux ne fournit pas de produit pur. Il vaut mieux ajouter l'oxyde de cacodyle à une solution concentrée de cyanure de mercure. Il se sépare du mercure, et il se forme du cyanure de cacodyle, ainsi qu'un produit d'oxydation de l'oxyde de cacodyle. En distillant, les vapeurs d'eau n'entraînent que du cyanure, sans trace d'acide prussique. Celui-ci se réunit au fond de l'eau en un liquide jaune, qui se change au bout de quelque temps en beaux cristaux prismatiques. On purifie le produit par distillation et par cristallisations partielles, suivies de décantations de la partie restée liquide; cette opération ne peut se faire que dans un tube à deux branches, fermé et rempli d'acide carbonique.

Au-dessus de 55° le cyanure est liquide, incolore, très réfringent; vers $52^{\circ},5$, il se solidifie en un assemblage de beaux cristaux prismatiques, doués d'un éclat adamantin. Le point d'ébullition paraît voisin de 140° . Peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il paraît dépasser comme agent toxique l'énergie de l'acide prussique.

Les acides faibles sont sans action sur lui, tandis que les acides énergiques le décomposent à la manière des cyanures métalliques solubles.

Les sels d'argent donnent un précipité de cyanure d'argent; le nitrate mercurieux est réduit; avec le sublimé, il se précipite du chloromercure d'oxyde de cacodyle.

Chloromercurate d'oxyde de cacodyle, $2(HgCl^2) \cdot O[AsMe^2]^2$. — Se prépare en versant une solution alcoolique de sublimé dans une solution alcoolique d'oxyde de cacodyle. Il se forme immédiatement un volumineux précipité blanc, que l'on exprime et que l'on purifie par cristallisations répétées dans l'eau bouillante. Il convient de ne pas employer un excès de sublimé qui détruirait le produit, et de s'arrêter dans les additions avant la disparition entière de l'odeur de l'oxyde de cacodyle.

Il se présente sous forme d'écailles cristallines blanches et brillantes; solubles dans l'eau bouillante ($3,47$ pour 100 d'eau); solubles, surtout à chaud, dans l'alcool; sans odeur, de saveur métallique.

La potasse en précipite d'abord de l'oxyde jaune de mercure, mais ce dernier, agissant comme oxydant vis-à-vis de l'oxyde de cacodyle devenu libre, se trouve bientôt réduit.

Avec l'acide iodhydrique, il se précipite de l'iodure de mercure; en distillant le liquide aqueux, il passe de l'iodure de cacodyle.

Bromomercurate d'oxyde de cacodyle, $2(\text{Hg Br}^2) \cdot \text{O}[\text{AsMe}^3]^2$ — En tout semblable au corps précédent et se préparant comme lui.

Oxychlorure de cacodyle, $6[\text{AsMe}^2\text{Cl}] \cdot \text{O}(\text{AsMe}^3)^2$. — S'obtient en traitant le chlorure par l'eau, ou mieux en distillant l'oxyde de cacodyle avec l'acide chlorhydrique étendu. Le produit brut est distillé avec de l'eau et de la craie, séché sur le chlorure de calcium et rectifié dans un tube fermé rempli d'acide carbonique. Liquide incolore, fumant à l'air, bouillant vers 109° , d'une odeur moins forte que celle du chlorure; très voisin de ce corps pour le reste des caractères.

Oxybromure de cacodyle, $6[\text{AsMe}^2\text{Br}] \cdot \text{O}(\text{AsMe}^3)^2$. — Ressemble beaucoup à l'oxychlorure, se prépare d'une façon analogue. Il est jaune, se décolore à chaud et reprend sa couleur par refroidissement.

Oxyiodure de cacodyle. — Nous avons vu qu'en distillant l'oxyde avec de l'acide iodhydrique concentré, l'huile obtenue fournit des croûtes cristallines et des cristaux que l'on peut séparer par décantation de l'iodure resté liquide. Ces cristaux sont purifiés par solution et recristallisation dans l'alcool absolu. Leur oxydabilité n'a pas permis d'en faire l'analyse, mais comme on peut les reproduire par union directe de l'oxyde et de l'iodure, il n'est pas douteux qu'ils ne représentent un oxyiodure.

Chlorure double de cuivre et de cacodyle, $\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot 2[\text{AsMe}^2\text{Cl}]$. — Se forme lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'oxyde de cacodyle à une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité blanc volumineux qui se sépare est trituré dans un mortier, lavé à l'acide chlorhydrique concentré pour éloigner le sous-chlorure de cuivre, puis avec de l'acide plus étendu et enfin avec de l'eau à l'abri de l'air. Poudre cristalline blanche.

Chloroplatinate de cacodyle. — Précipité rouge brique obtenu par l'action d'une solution de chlorure platinique sur le chlorure de cacodyle. Bouilli avec de l'eau, il se dissout en donnant une solution incolore qui n'offre plus aucun des caractères du platine ou du cacodyle. Cette solution concentrée laisse déposer de longues aiguilles cristallines incolores qui répondent à la formule $[(\text{AsMe}^2)^2\text{O PtCl}^2 + \text{H}^2\text{O}]$. Ces cristaux perdent une molécule d'eau à 164° et deviennent jaunes. On peut y remplacer le chlore, par voie de double décomposition, par du brome, de l'iode et des résidus d'acides tels que AzO^5 , SO^4 , etc. Toutes les combinaisons ainsi obtenues sont cristallisables et contiennent une molécule d'eau.

Cacodyle ou *arsendiméthyle*, $\text{AsMe}^2 \cdot \text{AsMe}^3$. — Il s'isole facilement par l'action du chlorure de cacodyle sur les métaux qui décomposent l'eau en présence des acides (zinc, fer, étain) :



L'emploi du zinc est le plus avantageux. Entre 90 et 100° le métal se dissout sans qu'il y ait dégagement de gaz, et lorsque l'action est terminée, le tout se prend en une masse saline imbibée d'un liquide; en traitant par l'eau, on dissout le chlorure de zinc, en laissant le cacodyle sous la forme d'un liquide huileux.

Cette opération, en apparence simple, exige cependant des soins tout particuliers, à cause de la grande inflammabilité du produit de la réaction. Le zinc doit être en lames minces bien découpées et séchées, coupées en lanières contournées.

Le chlorure de cacodyle exempt d'oxyde est séché et débarrassé d'acide chlorhydrique par un contact prolongé avec de la chaux vive et du chlorure de calcium. On se sert, à cet effet, d'un tube effilé à ses deux extrémités, contenant du chlorure de calcium et de la chaux dans une partie renflée. Les deux pointes étant ouvertes, on remplace l'air par de l'acide carbonique sec, puis on aspire le liquide par l'une des pointes qui est recourbée, en mettant l'autre extrémité en communication avec une petite pompe à vide; les deux pointes sont ensuite fermées à la lampe.

La réduction et la distillation s'effectuent dans un second tube également rempli préalablement d'acide carbonique sec et offrant deux renflements. L'un d'eux contient le liquide et les corps sur lesquels il doit réagir; l'autre sert de récipient.

Après avoir introduit le zinc, on aspire le chlorure sec, on ferme les pointes à la lampe et l'on chauffe pendant trois heures au bain-marie à 100°. Lorsque l'action est terminée, le contenu est transformé en une masse saline blanche, fusible à 110°-120°. La pointe inférieure du second renflement étant ouverte sous l'eau bouillie, on expulse par la chaleur une partie du gaz intérieur et par refroidissement on laisse rentrer de l'eau; on ferme à nouveau et, en inclinant convenablement l'appareil, on fait arriver l'eau en contact avec le produit de la réaction. Le chlorure de zinc se dissout et le cacodyle se sépare sous forme d'une huile dense que l'on dessèche pour la remettre en contact avec du nouveau zinc; enfin on distille. Le produit ainsi obtenu est limpide, incolore, mobile et réfringent; il se solidifie à — 6° en une masse de cristaux prismatiques brillants. Il bout vers 170°. Son odeur rappelle celle de l'oxyde. Il s'enflamme spontanément au contact de l'air.

Une oxydation ménagée le convertit en oxyde, puis en acide cacodylique.

Versé dans le gaz chlore, il prend feu ; mis en contact avec l'eau de chlore, il se change en chlorure ; il s'unit directement au soufre pour donner le sulfure, ainsi qu'au brome et à l'iode.

Avec les iodures alcooliques, on a ¹

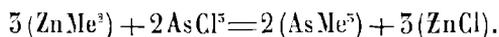


5° *Composés triméthyliques.* — Il ne peut en exister qu'un seul du type $\text{As}_{,,,}\text{Me}^a\text{R}^b$ ($a=3$; $b=0$) : c'est la triméthylarsine $\text{As}_{,,,}\text{Me}^3$.

Il se forme, en même temps que du cacodyle, comme produit secondaire de l'action de l'iodure de méthyle sur l'arséniure de sodium (Cabours et Riche), action qui donne surtout l'iodure tétraméthyle AsMe^4I , si l'on a employé une dose suffisante d'iodure de méthyle.

L'arsenic en poudre chauffé avec 2 fois son poids d'iodure de méthyle, en tube scellé, à 170°, pendant vingt-quatre heures, donne une combinaison contenant $\text{AsI}^5.\text{AzMe}^4\text{I}$; celle-ci distillée avec de la potasse caustique en morceaux fournit beaucoup de triméthylarsine. Il en est de même des combinaisons $\text{ZnI}^3.2\text{AzMe}^4\text{I}$ et $\text{CdI}^3.2\text{AzMe}^4\text{I}$, que l'on obtient en chauffant l'iodure de méthyle avec les alliages d'arsenic et de zinc ou de cadmium.

Le même produit prend naissance lorsqu'on distille l'iodure d'arsen-tétraméthyle avec de la potasse ; ou encore par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'arsenic :



Cette réaction est énergique ².

La triméthylarsine est liquide, incolore, insoluble dans l'eau, bouillant au-dessous de 100°. Elle se comporte comme un corps incomplet, bivalent ; s'unit directement à l'oxygène, au soufre, au chlore, au brome, à l'iode et aux iodures alcooliques, en donnant des composés du type $\text{As}_{,}\text{Me}^a\text{R}^b$ ($a' + b' = 5$).

II. TYPE $\text{As}_{,}\text{Me}^a\text{R}^b$ ($a' + b' = 5$).

1° *Combinaisons monométhyliques, $\text{As}_{,}\text{MeR}^4$.* — *Tétrachlorure monométhylique, $\text{As}_{,}\text{MeCl}^4$.* — A 10° au-dessous de zéro le bichlorure AsMeCl^2 absorbe du chlore et se change en une masse cristalline qui se dédouble vers 0° en chlorure d'arsenic et en chlorure de méthyle.

Acide arsenmonométhylique, $\text{AsMe}.\text{O}_{,,}$. $(\text{OH})^2$. — Le bichlorure monométhylique étant traité sous l'eau par de l'oxyde d'argent fraîchement précipité donne lieu à la séparation d'abord de chlorure d'argent, puis

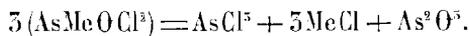
1. Bunsen, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XLII, p. 25.

2. Hofmann, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 851.

d'argent réduit. On ajoute l'oxyde tant qu'il y a action, en évitant toutefois un trop grand excès. Le liquide filtré est additionné d'hydrate barytique qui précipite un sel double blanc argentobarytique, que l'on décompose par un excès d'hydrate; on filtre et on sépare l'excès de baryte par l'acide carbonique; on filtre et on évapore à sec au bain-marie. Le résidu est repris par un peu d'eau et la liqueur est précipitée par l'alcool. On peut aussi chauffer avec de l'oxyde de mercure la solution aqueuse de l'oxyde monométhylrique $AsMeO$ ou la liqueur alcoolique distillée lors de la préparation de cet oxyde; le sel mercurieux obtenu est décomposé par la baryte et l'opération est terminée comme ci-dessus. Ce sel de baryte peut être obtenu anhydre ou hydraté. Sa solution donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallin nacré de sel d'argent.

Pour isoler l'acide, on décompose le sel barytique par une dose exacte d'acide sulfurique, ce qui est assez délicat, le liquide ne n'éclaircissant pas bien tant qu'il ne renferme pas un léger excès d'acide sulfurique. La liqueur filtrée, et évaporée au bain-marie, fournit une masse cristalline feuilletée, qu'on purifie par solution dans l'alcool absolu, d'où le corps se sépare en larges feuillets anhydres. Cet acide est bibasique, ses sels ont une composition représentée par la formule générale $AsMeO(OM)^2$. Acide fort, décomposant les carbonates, saveur acide agréable; très soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool absolu que l'acide cacodylique. Tous les sels cristallisent ou constituent des précipités insolubles. Le sel de baryte se distingue du sel barytique de l'acide cacodylique par son insolubilité complète dans l'alcool absolu.

A l'acide arsenmonométhylrique semble correspondre un *chlorure* As_2MeOCl^3 ; en effet, en dirigeant du chlore dans une solution de l'oxyde $AsMeO$ dans le sulfure de carbone, il se sépare une masse amorphe, incolore, qui se décompose facilement en chlorure de méthyle, chlorure d'arsenic et acide arsénieux :



2° *Combinaisons diméthylriques*, $As_2Me^2R^5$. — *Trichlorure*, $As_2Me^2Cl^5$. — Le chlorure de cacodyle $AsMe^2Cl$ s'enflamme au contact du chlore gazeux; mais si l'on dirige lentement du chlore, comme l'a fait Bayer, à la surface d'une solution de ce chlorure dans le sulfure de carbone, en refroidissant la liqueur, il se sépare une grande quantité de feuillets cristallins, qu'on purifie aisément en les lavant au sulfure de carbone.

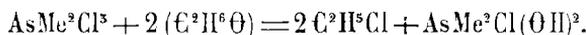
Le même produit s'obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cacodylique :



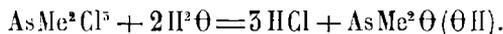
A du chlorure de phosphore immergé sous l'éther on ajoute par petites portions de l'acide cacodylique en poudre; de l'acide chlorhydrique se dégage en abondance. On modère à volonté la réaction en refroidissant la masse; il se sépare bientôt des feuilletts cristallins dont la proportion augmente à mesure que le chlorure de phosphore disparaît; on lave le produit à l'éther anhydre pour le dissoudre; par évaporation spontanée, à l'abri de l'humidité, le trichlorure se sépare en prismes incolores.

On peut aussi faire réagir l'oxychlorure de phosphore sur l'acide cacodylique en présence de l'éther.

Le trichlorure est soluble dans l'éther anhydre. Il se sépare en lamelles par le refroidissement rapide de ses solutions saturées à chaud, et en beaux prismes transparents par refroidissement lent ou évaporation spontanée des mêmes liqueurs. Il est moins soluble dans le sulfure de carbone. Mis en contact avec l'alcool absolu, il se convertit en un sirop, avec élévation de température :



Avec l'eau, le trichlorure développe beaucoup de chaleur et se dissout en donnant de l'acide cacodylique :



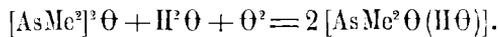
Vers 40 à 50°, le trichlorure se décompose d'après l'équation



Acide cacodylique, $\text{AsMe}^2 \cdot \Theta \cdot \Theta\text{H}$. — Il prend naissance par la combustion lente du cacodyle et de ses oxydes, sous l'influence de l'air et de l'eau. AsMe^2 se change ainsi peu à peu en un liquide sirupeux, épais, qui représente une combinaison d'oxyde de cacodyle et d'acide cacodylique; elle est soluble dans une petite quantité d'eau, mais se dédouble sous l'influence d'une plus forte proportion en oxyde de cacodyle qui se précipite et en acide qui reste en solution. Un dédoublement analogue se produit si l'on chauffe le sirop vers 150°; l'oxyde de cacodyle passe à la distillation. On peut diminuer de beaucoup la dose d'oxyde en chauffant le sirop vers 65° et en y dirigeant pendant plusieurs jours un courant continu d'air ou d'oxygène; on chauffe ensuite jusqu'à 140°. Le résidu est soumis à des cristallisations répétées dans l'alcool absolu. Cette méthode ne donne qu'un faible rendement et offre de plus l'inconvénient de gêner l'opérateur par l'entraînement de vapeurs d'oxyde sous l'influence du courant de gaz.

Il est beaucoup plus avantageux d'opérer l'oxydation de l'oxyde de cacodyle au moyen de l'oxyde de mercure. Les deux produits étant mis

en présence sous une couche d'eau, il se développe au bout de quelques instants assez de chaleur pour provoquer l'ébullition. On refroidit pour modérer. Lorsque l'odeur de l'oxyde a disparu et que le liquide s'est éclairci, on le sépare du mercure réduit, puis on y ajoute goutte à goutte de l'oxyde de cacodyle, pour achever la réduction de l'oxyde mercurique combiné à l'acide cacodylique, jusqu'à cessation de réduction. La masse qui reste après évaporation est purifiée par cristallisation dans l'alcool. Les rendements sont presque théoriques : 76 parties d'oxyde de cacodyle donnent, avec 218 parties d'oxyde mercurique, 88 parties d'acide (théorie 92,7). On a

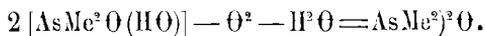


L'acide cacodylique se présente sous forme de volumineux prismes incolores, transparents, appartenant au système clinorhombique ; au contact de l'air humide ils tombent en déliquescence, mais ne s'altèrent pas dans l'air sec ; sans odeur, saveur et réaction faiblement acides. Fusibles sans décomposition vers 200° en un liquide oléagineux qui ne cristallise que vers 90°. Il se décompose au-dessus de 200°, est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

D'après Bunsen, Kürschner et Schmidt, l'acide cacodylique ne serait pas vénéneux ; selon Lebahn et H. Schulz, il constituerait, au contraire, un poison assez actif.

L'acide cacodylique présente une grande stabilité vis-à-vis des agents oxydants. L'acide nitrique fumant et nitreux, le mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique, l'acide chromique aqueux sont sans action sur lui, même à l'ébullition.

Les réducteurs faibles, tels que l'acide sulfureux, l'acide oxalique, le sulfate ferreux, l'hydrogène, sont également inactifs. L'acide phosphoreux chauffé avec une solution aqueuse d'acide cacodylique le ramène immédiatement à l'état d'oxyde de cacodyle :



Un mélange d'acide chlorhydrique et de protochlorure d'étain le convertit en chlorure de cacodyle AsMe^2Cl . L'ébullition avec le zinc métallique donne de l'oxyde de cacodyle et du cacodylate de zinc.

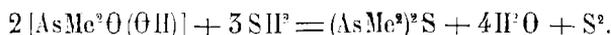
L'acide iodhydrique gazeux mis en contact avec l'acide sec donne de l'iodure de cacodyle, de l'eau et de l'iode libre :



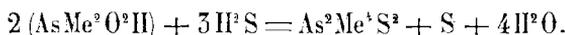
L'acide bromhydrique se comporte de même.

Avec l'hydrogène sulfuré, on obtient du sulfure de cacodyle et

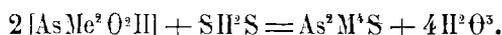
du soufre libre :



L'hydrogène sulfuré donne, dans une solution alcoolique concentrée d'acide cacodylique, un précipité blanc que l'alcool faible dédouble en soufre et en bisulfure de cacodyle :



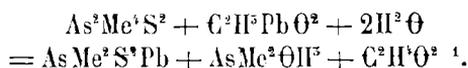
Avec une solution d'acide cacodylique dans l'alcool faible, il se produit en outre une proportion notable de sulfure :



L'action de l'hydrogène sulfuré sur les cacodylates conduit à la formation de sulfocacodylates, d'après l'équation

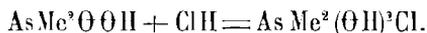


Ces sels, dont on n'a pas pu isoler l'acide correspondant, se forment encore par l'action du bisulfure de cacodyle, en solution alcoolique, sur des sels métalliques, peut-être d'après l'équation



PhH° , AsH° , AzH° sont sans action.

Le gaz chlorhydrique sec s'unit à l'acide sec en donnant



Le produit d'addition ainsi formé se solidifie par refroidissement en feuilletts cristallins; l'eau le dédouble en ses constituants. On prépare encore ce produit en dissolvant l'acide cacodylique dans l'acide chlorhydrique au maximum de concentration et en laissant évaporer à froid au-dessus de vases contenant de la chaux vive et de l'acide sulfurique. La bouillie cristalline qui se forme est exprimée à chaud entre des doubles de papier buvard et le produit solide est ensuite exposé au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique.

En remplaçant dans cette expérience l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique et en opérant de même, on obtient un liquide sirupeux, épais, incolore, inodore et neutre, décomposable par l'eau, $\text{AsMe}^{\circ}(\text{OH})^{\circ}\text{Br}$.

Dans les mêmes conditions, avec l'acide fluorhydrique on voit se former des prismes volumineux, transparents et décomposables par l'eau, $\text{AsMe}^{\circ}(\text{OH})^{\circ}\text{Fl}$.

Les produits qui résultent de l'action des hydracides sur l'acide caco-

1. Pb = 103,5.

dylique peuvent être envisagés comme des combinaisons moléculaires ou comme les monochlorhydrines d'un acide $\text{AsMe}^2(\text{OH})^5$ du type AsR^5 .

L'acide cacodylique est monobasique, ses sels sont généralement solubles et pour la plupart amorphes.

Cacodylate d'argent, $\text{AsMe}^2\text{O}(\text{OAg})$. — Sel anhydre; fines aiguilles solubles, décomposables au-dessus de 100° . Se prépare par union directe; il forme avec l'azotate d'argent un sel double.

Bisulfure de cacodyle, $[\text{AsMe}^2]^2\text{S}^2$. — On l'obtient facilement par combinaison directe du soufre avec le monosulfure bien sec. On introduit ce corps dans un flacon rempli d'acide carbonique et on ajoute 0,15 de son poids de fleurs de soufre séchées.

Le soufre se dissout à chaud; il donne un liquide jaunâtre, qui par refroidissement se prend en masse d'écaillés cristallines blanches, que l'on dissout dans l'alcool absolu chaud; puis on ajoute peu à peu assez d'alcool et d'eau pour que le liquide, ramené à 40° , commence à déposer des cristaux¹. Les rendements sont théoriques.

Par l'oxydation lente du sulfure $(\text{AsMe}^2)\text{S}^2$ au contact de l'air, il se forme un mélange solide d'acide cacodylique et de bisulfure, d'où on retire le dernier corps par l'éther, qui ne dissout que lui :



On peut enfin, comme il est dit plus haut, traiter l'acide cacodylique par l'hydrogène sulfuré, en employant soit une solution alcoolique, soit l'acide sec et en refroidissant.

Le bisulfure se présente sous forme de tables rhombiques transparentes; il est gras au toucher, inaltérable à l'air; odeur d'asa-fœtida. Il fond à 50° en un liquide incolore. La chaleur le décompose en soufre et en monosulfure. Il est très soluble dans l'alcool absolu et aqueux, moins soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau.

Les oxydants — acide azotique, peroxyde de plomb — le transforment en acide cacodylique, avec mise en liberté de soufre.

Le mercure le convertit en monosulfure.

^{3°} *Composés triméthyliques*, $\text{As}_3\text{Me}^3\text{R}^3$. — La triméthylarsine s'unit directement à O, S, Cl^2 , Br^2 , I^2 .

L'oxyde AsMe^3O se présente sous forme de cristaux déliquescents.

Le *biiodure* AsMe^3I^2 se dédouble facilement par la chaleur en iodure de méthyle et en iodure diméthylique :



^{4°} *Composés tétraméthyliques*, $\text{As}_4\text{Me}^4\text{R}$. — *Iodure*, $\text{As}_4\text{Me}^4\text{I}$. — Il

1. Cette précaution est utile, parce que le bisulfure se sépare au-dessus de 40° sous la forme d'une huile et ne peut être purifié par cristallisation.

prend naissance dans l'action de l'iodure de méthyle sur un alliage d'arsenic et de potassium et de sodium ; c'est le produit principal, si on emploie assez d'iodure méthylé ; il est accompagné de petites quantités de cacodyle et de triméthylarsine.

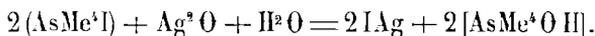
En chauffant à 170° un mélange d'arsenic en poudre et d'iodure de méthyle, on obtient un composé d'iodure d'arsenic et d'iodure tétraméthylé, que l'ébullition avec une solution de potasse dédouble en iodure de potassium, arsénite de potasse et iodure tétraméthylé. Avec l'iodure de méthyle et l'arséniure de zinc ou de cadmium, on obtient des combinaisons de ZnI^2 ou de CdI^2 avec $AsMe^4I$, composés que la potasse aqueuse bouillante dédouble d'une façon analogue.

L'iodure tétraméthylé se présente sous forme de cristaux tabulaires solubles dans l'eau. Lorsque à du zinc-méthyle, contenu dans une petite cornue préalablement remplie d'acide carbonique, on ajoute peu à peu des cristaux d'iodure tétraméthylé, il se produit une vive réaction, dans laquelle il se forme de la triméthylarsine et un composé moins volatil offrant la composition de la pentaméthylarsine $As_5(C_2H_5)^5$.

L'iode s'unit directement à l'iodure tétraméthylé, en donnant des cristaux bruns à reflets métalliques, que la chaleur décompose d'après l'équation

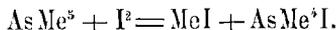


Une solution aqueuse de potasse n'attaque pas l'iodure tétraméthylé ; avec l'oxyde d'argent humide, il se forme une base cristallisable, très soluble, à réaction fortement alcaline, qui s'unit directement et facilement aux acides :

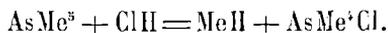


Le bromure $AsMe^4Br$ cristallise ; il est déliquescent. On l'obtient par l'action de l'acide bromhydrique sur la base.

5° *Composé pentaméthylé*, $AsMe^5$. — Obtenu comme il est dit plus haut. L'iode le décompose d'après l'équation



Avec l'acide chlorhydrique, on a



Formène.

Ces réactions prouvent que l'on a affaire à un corps saturé instable.

Composés antimoniométhylés ou stibméthylés.

Comme les composés arsenométhylés ou les méthylarsines, ils se partagent en deux types, dont l'un $Sb, Me^a R^b$ ($a + b = 5$) est saturé,

tandis que $\text{Sb}_{,,,}\text{Me}^a\text{R}^b$ ($a + b = 3$) est incomplet et fonctionne comme molécule bivalente. Dans l'un et l'autre type, on ne connaît pas de termes renfermant moins de 3 méthyles et correspondant aux dérivés de l'arsenmonométhyle ou de l'arsendiméthyle (cacodyle).

I. TYPE $\text{Sb}_{,,,}\text{Me}^a\text{R}^b$.

La *triméthylstibine*, ($b = 0$) $\text{Sb}_{,,,}\text{Me}^3$, en est le représentant unique. Landolt l'a préparée par la méthode employée par Lœwig et Schweiger pour obtenir la triéthylstibine. On commence par se procurer un alliage d'antimoine et de potassium à 12 pour 100 environ de métal alcalin, en chauffant lentement, dans un creuset couvert, un mélange intime de 5 parties de tartre et de 4 parties d'antimoine en poudre, jusqu'à carbonisation totale du bitartrate; on porte ensuite au rouge blanc que l'on maintient pendant une heure, puis on laisse refroidir lentement dans le fourneau. Après 24 heures, on trouve un culot cristallisé, à éclat métallique, qui décompose l'eau énergiquement. Cet alliage est rapidement pulvérisé dans un mortier sec, avec 2 à 3 parties de sable quartzeux fin. On remplit aux $2/3$, avec ce mélange, de petits ballons à col court de 50 à 40 grammes, munis d'un tube de dégagement qui se rend dans un petit récipient, et l'on humecte l'antimoniure avec l'iodure de méthyle. Il s'établit aussitôt une vive réaction, avec élévation de température, qui provoque la séparation de l'excès d'iodure de méthyle.

On distille ensuite la triméthylstibine formée, en élevant graduellement la température et en recueillant dans un récipient plein d'acide carbonique. Il est bon de laisser couler le produit dans un matras contenant de l'antimoniure de potassium, matras placé dans un flacon plein d'acide carbonique et de rectifier à nouveau, avec les mêmes précautions.

La triméthylstibine se prépare plus facilement en faisant réagir l'iodure de méthyle sur un alliage de 4 parties d'antimoine et 1 partie de sodium, pulvérisé finement, mélangé à son volume de sable quartzeux et divisé dans une série de petits ballons. Les ballons sont mis en communication avec un flacon à trois tubulures à moitié rempli d'eau et traversé par un courant d'acide carbonique. Il passe d'abord de l'iodure de méthyle, puis de la triméthylstibine; le mélange des deux corps qui se réunit sous l'eau ne tarde pas à se prendre en masse solide de tétraméthylstibium SbMe^3I ; ce produit, dissous par agitation dans l'eau du flacon, est séparé par décantation de l'excès d'iodure de méthyle. L'iodure tétraméthylé est retiré de la solution aqueuse par évaporation; il est bien séché, mélangé à son poids d'alliage d'antimoine et de potassium en poudre et introduit dans de petits ballons que l'on met en

communication avec une cornue servant de récipient, dans laquelle on a mis un peu d'alliage et qui est traversée par un courant d'acide carbonique. Le stibméthyle qui passe est redistillé dans des récipients pleins d'acide carbonique.

La triméthylstibine constitue un liquide limpide, incolore, dense, mobile, réfringent, d'une odeur spéciale rappelant l'oignon, non congelable à -30° ; elle bout à $80^{\circ},6$; sa densité à 15° est de 1,523; elle est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu, très soluble dans l'alcool absolu, le sulfure de carbone et l'éther, spontanément inflammable au contact de l'air; lorsqu'elle est en grande masse, elle développe au début d'épaisses fumées blanches. Mélangée en vapeur à l'hydrogène, elle lui communique la propriété d'être spontanément inflammable. Elle s'enflamme au contact du chlore et du brome.

Une solution alcoolique de triméthylstibine réduit le chlorure d'or, le sublimé et le nitrate d'argent, en séparant les métaux.

La triméthylstibine, agissant comme radical bivalent, s'unit directement à O, S, Cl², Br², I², etc., pour donner des composés du type $Sb_v Me^{a'} R^{b'}$ ($a' + b' = 5$).

II. TYPE $Sb_v Me^{a'} R^{b'}$ ($a' + b' = 5$).

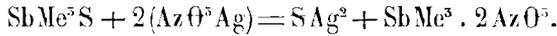
1° *Combinaisons triméthylsiques.* — *Oxyde*, $SbMe^5O$. — On l'obtient difficilement pur par l'oxydation lente, au contact de l'air, de la triméthylstibine; il vaut mieux précipiter par l'eau de baryte la solution aqueuse du sulfate $SbMe^5 = SO^3$, enlever l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, filtrer, évaporer et reprendre le résidu par l'alcool. Après évaporation de la solution alcoolique, l'oxyde reste sous la forme d'une masse cristalline radiée, translucide, de saveur amère, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse donne avec l'acide chlorhydrique un volumineux précipité cristallin, blanc, de $SbMe^5Cl^2$; avec les acides bromhydrique et iodhydrique, on obtient de même $SbMe^5Br^2$, $SbMe^5I^2$; l'hydrogène sulfuré fournit le sulfure $SbMe^5S$.

La solution aqueuse de l'oxyde triméthylsique précipite l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre, le nitrate mercurieux; elle ne précipite pas les solutions de sublimé, de chlorure platinique et de nitrate d'argent.

Par l'oxydation lente de la triméthylstibine il se forme, en même temps que l'oxyde $SbMe^5O$, une certaine quantité d'oxyde de diméthylstibine. En effet, la solution aqueuse du produit obtenu précipite en jaune par l'hydrogène sulfuré; le précipité a une composition correspondant à la formule $\begin{matrix} SbMe^2S \\ SbMe^2S \end{matrix} > S$. Ce précipité insoluble dans l'eau et

l'alcool, difficilement soluble dans l'éther, se dissout dans le sulfhydrate d'ammoniaque, d'où les acides le séparent de nouveau.

Sulfure, SbMe^5S . — S'obtient par combinaison directe de SbMe^5 avec S, ou par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution aqueuse et étendue de l'oxyde. Après évaporation il se sépare en petites écailles brillantes, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, d'une odeur rappelant le mercaptan et précipitant les solutions métalliques sous forme de sulfures métalliques :



Chlorure, SbMe^5Cl^2 . — Se forme par combinaison directe de SbMe^5 avec Cl^2 . On dirige un courant de chlore à la surface d'une solution de triméthylstibine dans le sulfure de carbone. On peut aussi traiter l'oxyde ou tout autre composé de triméthylstibine par l'acide chlorhydrique ou le mercure-méthyle par le beurre d'antimoine. Il se sépare de sa solution aqueuse en cristaux appartenant au système hexagonal. Sans odeur, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud ; l'acide sulfurique le décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Bromure, SbMe^5Br^2 . — Il se sépare sous la forme d'un précipité cristallin lorsqu'on ajoute du brome à une solution alcoolique de triméthylstibine ; peu soluble dans l'alcool et l'eau froide, assez soluble à chaud. Sa solution aqueuse saturée à chaud le dépose en cristaux isomorphes avec ceux du chlorure.

Iodure, SbMe^5I^2 . — En versant la triméthylstibine sur de l'iode on provoque l'inflammation ; en solutions alcooliques, il se forme un dépôt feutré, volumineux, composé de fines aiguilles blanches, facilement solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther ; on l'obtient aussi par la réaction de l'iodure de méthyle sur l'antimoine à 140° . En partageant en deux fractions égales une solution de chlorure, de bromure ou d'iodure de triméthylstibine, en convertissant le sel de l'une des moitiés en oxyde au moyen de l'oxyde d'argent, puis, après filtration, en ajoutant l'autre moitié et en évaporant à une douce chaleur, on obtient les composés suivants :

<i>Oxychlorure</i>	$\text{SbMe}^5\Theta + \text{SbMe}^5\text{Cl}^2$.	Octaèdres réguliers, brillants, solubles dans l'eau et l'alcool.
<i>Oxybromure</i>	$\text{SbMe}^5\Theta + \text{SbMe}^5\text{Br}^2$.	Semblable au premier.
<i>Oxyiodure</i>	$\text{SbMe}^5\Theta + \text{SbMe}^5\text{I}^2$.	Cristaux octaédriques jaunes, décomposables par la chaleur en solution aqueuse.
<i>Le nitrate</i>	$\text{SbMe}^5 = (\text{Az}\Theta^5)^2$.	Cristaux explosifs quand on les chauffe sur une lame de platine. On dissout l'oxyde dans l'acide azotique étendu, ou l'on précipite l'iodure par le nitrate d'argent.
<i>Le sulfate neutre</i> . $\text{SbMe}^5 = \text{S}\Theta^4$.		Forme par l'évaporation de ses solutions aqueuses des croûtes cristallines, blanches. On décompose l'iodure par le sulfate d'argent.

2° *Combinaisons tétraméthyliques.* — *Oxyde hydraté*, $\text{SbMe}^4(\text{OH})$. — Une solution aqueuse d'iodure tétraméthylique donne avec l'oxyde d'argent humide et fraîchement précipité un dépôt d'iodure d'argent; le liquide rapidement filtré et évaporé dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique laisse comme résidu une masse cristalline blanche, rappelant beaucoup par l'ensemble de ses caractères l'hydrate de potasse: toucher caustique, saveur fortement alcaline, déliquescence, attirant l'acide carbonique de l'air; très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Il déplace l'ammoniaque des sels ammoniacaux, précipite la chaux, la baryte et la strontiane de leurs solutions salines. Il déplace également les bases des sels de chrome, de magnésie, d'alumine, de fer, de magnésie, de cobalt, de zinc, de plomb, de cuivre, de mercure au minimum et au maximum, d'argent; quelques-uns des précipités formés sont solubles dans un excès de base: chrome, zinc.

Le sel d'étain donne un précipité volumineux blanc, devenant brun à chaud.

Le bichlorure de platine fournit un dépôt jaune très peu soluble.

La solution aqueuse de cette base bouillie avec du soufre prend une couleur jaune; les acides en précipitent alors du soufre et dégagent de l'hydrogène sulfuré.

L'iode se dissout dans les solutions d'hydrate d'oxyde de tétraméthylstibium et le convertit en iodure.

Les sels de l'oxyde de tétraméthylstibium sont généralement solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, doués d'une saveur amère et décomposables par la chaleur.

Sulfure, $(\text{SbMe}^4)^2\text{S}$. — Pour le préparer, on partage en deux moitiés une solution aqueuse ou alcoolique d'hydrate d'oxyde. L'une des parties est saturée par l'hydrogène sulfuré, puis additionnée de l'autre. Le liquide évaporé rapidement à l'abri de l'air laisse un résidu pulvérulent amorphe, coloré en vert. Le sulfure possède une odeur forte de mercaptan; il se dissout dans l'eau et l'alcool en donnant des liqueurs incolores qui précipitent en noir le nitrate d'argent; il est insoluble dans l'éther.

Assez volatil, il peut être entraîné partiellement par la vapeur d'eau.

Iodure, SbMe^4I . — Nous avons vu plus haut comment il se formait par l'union moléculaire de IMe avec SbMe^3 produits tous deux par distillation du mélange de l'iodure de méthyle avec l'antimoniure de potassium. On le sépare par solution dans l'eau de l'excès d'iodure de méthyle. La solution aqueuse évaporée au bain-marie le dépose sous forme de beaux et gros cristaux tabulaires, hexagonaux, solubles dans 3,5 par-

ties d'eau à 23°, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ce corps rappelle beaucoup par ses allures l'iodure de potassium.

Bromure, SbMe^3Br . — Se prépare aisément en précipitant une solution d'iodure par une solution chaude de bromure de mercure. On filtre pour séparer l'iodure mercurique et on concentre. Le sel se sépare en beaux cristaux solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Chlorure, SbMe^3Cl . — On précipite une solution d'iodure par une solution chaude de sublimé, on filtre et on évapore au bain-marie; la solution concentrée dépose par refroidissement des tables hexagonales, solubles dans l'alcool et l'eau, insolubles dans l'éther. Ce sel forme avec le chlorure de platine un composé double, cristallin, jaune, peu soluble dans l'eau, $(\text{SbMe}^3\text{Cl})^2 \cdot \text{PtCl}^4$.

Cyanure, SbMe^3Cy . — On n'a obtenu que le composé double d'iodure mercurique et de cyanure de tétraméthylstibium. Il se prépare en ajoutant 1 molécule de cyanure de mercure dissous à une solution aqueuse contenant 1 molécule d'iodure.

Sulfate, $(\text{SbMe}^3)^2\text{S O}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$. — On précipite l'iodure par une solution chaude de sulfate d'argent. Le liquide filtré et concentré au bain-marie laisse déposer le sulfate en cristaux hydratés, qui perdent entièrement leur eau à 100°. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Sulfate acide, $(\text{SbMe}^3)\text{H} \cdot \text{S O}^4$. — On ajoute 1 équivalent d'acide sulfurique à une solution de 1 équivalent de sulfate neutre et l'on concentre à cristallisation. Sel très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Azotate, $\text{SbMe}^3 \cdot \text{Az O}^5$. — S'obtient par double décomposition entre l'iodure et le nitrate d'argent en solution aqueuse. Le liquide évaporé dépose des cristaux anhydres, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Carbonate, $(\text{SbMe}^3)^2 \text{C O}^3$. — Une solution aqueuse d'iodure est traitée par le carbonate d'argent fraîchement précipité.

La solution filtrée et concentrée au bain-marie fournit un résidu indistinctement cristallin, déliquescent, à réaction acide, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le carbonate neutre absorbe l'acide carbonique et donne un bicarbonate cristallisable en aiguilles déliquescentes, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, à réaction alcaline.

Tétraméthylstibium, $(\text{SbMe}^3)^2$. — Le biiodure de triméthylstibine¹ réagit énergiquement sur le zinc-méthyle. On opère peu à peu le mélange des deux produits dans une cornue, le zinc-méthyle étant dissous dans l'éther; l'on chauffe ensuite à 100° au bain-marie pour chasser

1. Préparé par l'action de l'antimoine métallique sur l'iodure de méthyle, à 140°, réaction qui le donne sous forme de beaux cristaux.

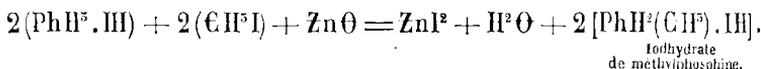
l'excès d'iodure de méthyle et l'éther qui a servi de dissolvant. En élevant davantage la température, on voit passer un liquide dense, peu coloré, que l'on rectifie dans une atmosphère de gaz de l'éclairage, après lavage à l'eau acidulée. Les portions qui passent entre 80 et 100° sont huileuses, peu odorantes, plus lourdes que l'eau et insolubles; elles ne s'enflamment pas à l'air et n'y répandent pas de fumées. Entre 80 et 86° il distille surtout de la triméthylstibine; l'analyse du produit qui passe de 86 à 96° conduit à peu près à la formule SbMe^3 ; de 96 à 100° le liquide répond plutôt à la formule¹ SbMe^5 . Ces résultats tendent à établir l'existence, à l'état libre, de radicaux stibméthylés plus riches en méthyle que la triméthylstibine.

Méthylphosphines.

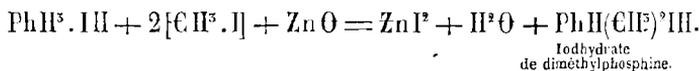
Les phosphines méthyliques correspondent, comme tous les composés analogues, aux deux types PhR^3 et PhR^5 , caractéristiques des valences du phosphore. Elles se rapprochent donc sensiblement des arsines et des stibines méthyliques. Nous y rencontrons également des termes monométhylés, diméthylés, tri et tétraméthylés. Mais, tandis que dans les arsines et les stibines le type se complète généralement par adjonction d'unités électronégatives, telles que Cl, Br, I, radicaux d'acides, etc., dans les phosphines mono et diméthylées le complément est fourni de préférence par des unités électropositives, telles que H, CH^3 . Ce n'est que dans le terme PhR^3 que nous retrouvons la faculté de s'associer à Cl, Br, I pour donner PhR^3Cl , etc.

En cela les phosphines se placent immédiatement à côté des amines, dont elles possèdent les caractères basiques. Ces différences tiennent aux affinités propres des éléments de la famille de l'azote pour l'hydrogène d'une part et pour les éléments halogènes d'autre part. Les affinités pour l'hydrogène vont en décroissant à mesure que le poids atomique augmente de Az à Sb; les affinités pour le chlore et ses analogues varient en sens inverse.

I. TYPE PhR^5 . — *Phosphine monométhylique* ², $\text{Ph}(\text{CH}^3)\text{H}^2$. — Elle se forme par l'action de l'iodure de méthyle sur l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, en présence de l'oxyde de zinc. On a



On obtient en même temps de l'iodhydrate de diméthylphosphine,



1. Buckton, *Zeitschrift Chem. Pharm.*, 1860, p. 615.

2. Hofmann, *Berichte*, t. IV, p. 605.

Les proportions qui conduisent aux meilleurs résultats sont : 2 molécules d'iodure de phosphonium PH_4^+I^- , 2 molécules d'iodure de méthyle et 1 molécule d'oxyde de zinc. Dans un tube de 100 à 150 centimètres cubes on introduit d'abord l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré ; on recouvre celui-ci avec l'oxyde de zinc, que l'on tasse légèrement avec une baguette ; enfin on verse la dose convenable d'iodure de méthyle : cette manière de procéder permet à l'opérateur de fermer le tube à la lampe, avant que l'iodure alcoolique ait eu le temps de filtrer à travers l'oxyde et de se mettre en contact avec l'iodure de phosphonium. Chaque tube peut recevoir sans inconvénient 70 à 80 grammes de mélange. On secoue le tube pour mélanger les corps et l'on chauffe pendant 6 à 8 heures à 100° au bain-marie, ou pendant 4 heures à 150° au bain d'air. Après refroidissement, les tubes sont ouverts à la lampe, opération qui est accompagnée d'une détonation plus ou moins forte et d'un dégagement d'hydrogène phosphoré et d'acide iodhydrique.

Le produit solide de la réaction est une combinaison cristalline d'iodure de zinc avec les iodhydrates de méthylphosphine et de diméthylphosphine. Il est facile de l'extraire en masse au moyen d'un crochet métallique. Le contenu de plusieurs tubes (500 grammes de matière environ) est introduit dans un ballon fermé par un bouchon à trois orifices. Au centre est fixé un entonnoir à robinet (entonnoir à brome) ; dans le second orifice pénètre un tube adducteur destiné à amener de l'hydrogène sec. Le troisième orifice porte un tube qui met le ballon en communication : 1° avec un flacon vide ; 2° avec un tube rempli de chaux vive ; 3° enfin avec un serpentín entouré d'un mélange de glace et de chlorure de calcium, donnant — 25° ; l'extrémité inférieure du serpentín plonge dans le col d'un ballon à distillation également refroidi, et dont le tube abducteur plonge au fond d'une éprouvette contenant une colonne de 6 à 8 centimètres de mercure. Cette éprouvette communique elle-même avec un flacon vide et enfin avec un flacon contenant de l'acide iodhydrique très concentré.

Le tout étant plein d'hydrogène, on laisse couler de l'eau sur les sels doubles. L'action est énergique ; chaque goutte qui tombe produit un crépitement semblable à celui de l'eau sur une surface chaude. L'iodhydrate de monométhylphosphine est seul décomposé en HI et $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{H}^2$ qui se dégage sous forme de gaz. Au bout de quelque temps, la méthylphosphine séchée par la chaux se condense dans le ballon distillatoire, sous la forme d'un liquide incolore transparent. Lorsque l'addition de nouvelles quantités d'eau ne dégage plus de gaz, on chauffe le contenu du grand ballon jusqu'à solution totale de la masse cristalline. Quelquefois il se produit à ce moment un nouveau dégagement tumultueux de gaz, et c'est pour ne pas laisser perdre ce qui ne pourrait se

liquéfier lorsque le courant est trop rapide, que l'on termine l'appareil avec une solution concentrée d'acide iodhydrique. La méthylphosphine se conserve à l'état liquide dans des vases scellés à la lampe ou sous forme d'iodhydrate solide. On peut aussi la faire couler du matras dans de l'éther fortement refroidi et employer cette solution aux réactions que l'on veut effectuer.

La méthylphosphine est un gaz incolore, transparent, d'une odeur excessivement forte et pénible, condensable par refroidissement ou par compression en un liquide limpide surnageant l'eau et bouillant à -14° dans un vase en platine sous une pression de 758,5 millimètres.

A 0° la liquéfaction s'opère de $1\frac{3}{4}$ à $2\frac{1}{2}$ atmosphères.

A 10° la liquéfaction s'opère de $2\frac{1}{2}$ à 4 atmosphères.

A 20° la liquéfaction s'opère de 4 à $4\frac{1}{2}$ atmosphères.

Elle est complètement insoluble dans l'eau ; lorsque celle-ci est aérée, une partie du gaz est absorbée, mais seulement par suite d'une oxydation accusée par la production de fumées blanches.

Le gaz est assez soluble dans l'alcool à la température ordinaire. A 0° 1 volume d'alcool à 95 pour 100 en dissout 20 volumes. A la température ordinaire, l'éther en absorbe bien plus, mais son pouvoir dissolvant augmente rapidement à mesure que la température s'abaisse ; à 0° 1 volume d'éther dissout 70 volumes de gaz.

La méthylphosphine s'oxyde spontanément par combustion lente au contact de l'air, en développant des fumées blanches ; elle s'enflamme et brûle si on élève la température ; le contact d'une baguette de verre hauffée au rouge sombre suffit pour amener la combustion vive.

Au contact du chlore, du brome, de l'acide nitrique, elle s'enflamme et brûle avec éclat.

La méthylphosphine s'unit directement aux acides, en donnant des sels bien caractérisés, que l'eau dédouble immédiatement en base et en acide. C'est sur ce fait que repose la méthode de séparation de la méthylphosphine d'avec la diméthylphosphine. Les sels possèdent la propriété très curieuse de décolorer les couleurs végétales à la manière du chlore, tandis que la méthylphosphine elle-même est inactive sous ce rapport.

Chlorhydrate, $\text{PhH}^2(\text{ClH})$. — L'acide chlorhydrique en solution très concentrée absorbe énergiquement la méthylphosphine, mais sans donner de cristaux. Un mélange des deux gaz ClH et $\text{PhH}^2(\text{ClH})$ se condense en beaux feuilletts prismatiques quatre pans, très volatils. La solution de méthylphosphine chlorhydrique précipite par le bichlorure de platine, en donnant des cristaux rouge-orangé.

Iodhydrate, PhH^2Me . III. — On dirige un courant de méthylphosphine dans une solution saturée d'acide iodhydrique ; le sel se dépose en

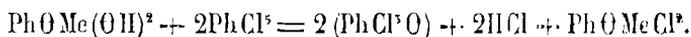
cristaux volumineux ou en feuillets. On lave à l'éther, on exprime et on sublime dans un courant d'hydrogène.

Le produit d'oxydation de la méthylphosphinè, sous l'influence de l'air et de l'acide nitrique, constitue un acide particulier (l'*acide monométhylphosphinique*, $\text{PhO}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})^2$). Pour le préparer, on dirige dans de l'acide azotique fumant le gaz résultant de l'action de l'eau sur le mélange brut de la réaction de CMe , PhH^3I et ZnO . Au début il y a production de petites détonations, dues à la présence de l'hydrogène phosphoré mélangé à la méthylphosphine. Le liquide est évaporé à plusieurs reprises au bain-marie pour expulser l'acide azotique; le résidu repris par l'eau est bouilli avec de l'oxyde de plomb; le dépôt insoluble de sels de plomb est dissous dans l'acide acétique, qui laisse du phosphate de plomb. La solution acétique est précipitée par l'hydrogène sulfuré, filtrée et évaporée au bain-marie. Il reste un liquide oléagineux, qui ne tarde pas à se figer en une masse cristalline, hygroscopique, mais non déliquescente, de saveur acidule agréable et de réaction acide, très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps fond à 105° , il est en grande partie volatil sans décomposition. Il est remarquable par sa grande stabilité: l'acide nitrique fumant, voire même l'eau régale, ne l'attaquent pas.

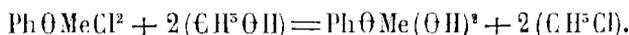
L'acide monométhylphosphinique est bibasique et donne deux séries de sels. Les sels acides $\text{PhOMeOH}\cdot\text{OM}$ se forment par l'action de l'acide sur les carbonates. Ils ont une réaction acide. Les sels neutres $\text{PhOMe}(\text{OM})^2$ s'obtiennent en saturant complètement l'acide par la base libre. Leur réaction est alcaline. Les sels alcalins sont solubles, les sels métalliques sont insolubles ou peu solubles.

Le perchlorure de phosphore agit énergiquement à la température ordinaire sur l'acide monométhylphosphinique. On mélange lentement, et par petites portions à la fois, 1 molécule d'acide et 2 molécules de perchlorure. On obtient de l'acide chlorhydrique gazeux et un liquide qui se scinde facilement par distillation fractionnée en oxychlorure de phosphore et en un composé cristallin blanc, fusible à 52° , bouillant à 165° , offrant la composition du chlorure correspondant à l'acide.

On a



L'eau le décompose avec énergie en acides chlorhydrique et monométhylphosphinique. Avec l'alcool méthylique on a

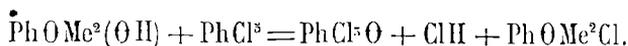


Avec l'ammoniaque ou l'aniline il se forme de l'amide ou de l'anilide méthylphosphiniques.

Diméthylphosphine, $\text{PhII}(\text{C H}^3)^2$. — La solution aqueuse chaude, obtenue après l'expulsion de la méthylphosphine par action de l'eau sur le produit brut de la réaction de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, de l'iodure de méthyle et de l'oxyde de zinc, étant abandonnée au refroidissement, se prend en une masse cristalline de belles aiguilles blanches d'iodure double de zinc et de diméthylphosphonium. On isole la base PhHMe^3 au moyen d'une lessive de soude, en se servant du même appareil que précédemment et en se contentant de refroidir avec de l'eau glacée. Il est nécessaire d'éviter tout accès de l'air, la diméthylphosphine étant très inflammable. On chauffe le liquide jusqu'à ébullition pour expulser les dernières traces de base. L'eau se condense dans le premier flacon et la diméthylphosphine dans le ballon à distillation. Elle constitue un liquide limpide, incolore, plus léger que l'eau et insoluble dans l'eau, bouillant vers 25° comme son isomère par compensation, l'éthylphosphine ; elle est beaucoup plus oxydable que le dérivé monométhylque. Au contact de l'air elle s'enflamme aussitôt. La moindre trace d'oxygène dans l'atmosphère qui la recouvre donne lieu au développement de fumées blanches ; aussi, même en prenant des précautions, a-t-on à redouter des explosions souvent violentes et dangereuses.

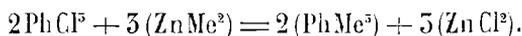
Elle s'unit aisément aux acides ; ses sels sont solubles. La solution chlorhydrique de diméthylphosphine, étant additionnée d'acide azotique fumant, s'échauffe jusqu'à entrer en ébullition ; il se dégage des vapeurs nitreuses. Le liquide, évaporé à plusieurs reprises avec l'acide chlorhydrique pour expulser l'acide azotique, évaporé autant que possible une dernière fois pour expulser l'acide chlorhydrique, repris par l'eau, saturé par l'oxyde d'argent, filtré de dessus le chlorure d'argent, précipité par l'hydrogène sulfuré, enfin évaporé au bain-marie, se prend en une masse cristalline blanche, brunissant légèrement à l'air, composée d'un *acide diméthylphosphinique*, $\text{PhO Me}^2(\text{OH})$. Celui-ci fond à 76° et se volatilise sans décomposition aucune à haute température. Cet acide est monobasique. Les sels $\text{PhO Me}^2(\text{OM})$ sont pour la plupart très solubles dans l'eau et se préparent directement par saturation de l'acide au moyen d'un oxyde ou d'un carbonate métallique.

Le *chlorure diméthylphosphinique*, $\text{PhO Me}^2\text{Cl}$, se prépare et se purifie absolument de la même manière que le chlorure monométhylphosphinique, en employant une molécule de perchlorure de phosphore pour une molécule d'acide :



Il forme de beaux cristaux, fusibles à 66° , bouillant à 204° . Son action sur l'eau est moins énergique que celle de PhO MeCl^2 , mais l'ensemble des réactions est du même ordre.

Triméthylphosphine, PhMe^3 . — Elle a été préparée par MM. Cahours et Hofmann¹ par l'action du trichlorure de phosphore sur le zinc méthyle :



La réaction entre ces deux corps est très violente; aussi, pour éviter les explosions dangereuses, doit-on opérer de la manière suivante :

Une cornue tubulée est fixée à un récipient qu'on relie à un tube large, courbé sous un angle de 130 degrés et faisant office de second récipient. La partie courbe de ce tube, qui renferme du trichlorure de phosphore, communique avec un grand cylindre plein d'acide carbonique sec fourni par un appareil. Dès que l'acide carbonique a remplacé l'air dans les diverses parties de l'appareil, on ouvre un tube de dégagement fixé au réservoir pour laisser échapper l'acide carbonique, dont on maintient l'afflux pendant toute la durée de l'opération. On remplit la cornue aux deux tiers avec une solution étherée de zinc-méthyle et l'on fixe à la tubulure de la cornue un entonnoir à robinet contenant du trichlorure de phosphore qu'on laisse couler goutte à goutte dans l'éther zinc-méthylé. Quelque lentement que l'on conduise l'opération et quelque soin que l'on prenne de bien refroidir, la réaction est tellement violente, que l'éther et une partie du zinc-méthyle passent dans le récipient et qu'une portion de la vapeur est chassée dans le tube, où elle est arrêtée et utilisée par le trichlorure qu'il contient. Les premières gouttes de trichlorure font entendre un sifflement de fer rouge plongé dans l'eau. L'opération est terminée dès que l'élévation de température n'est plus sensible.

On trouve alors dans la cornue, le récipient, le tube, et même dans le grand flacon, deux couches : l'une épaisse, pesante, de couleur jaune ; l'autre plus légère et incolore, mobile. Le fluide pesant est une combinaison de la triméthylphosphine avec le chlorure de zinc ; il se solidifie par le refroidissement et peut être isolé par décantation du liquide mobile (solution du trichlorure de phosphore dans l'éther). On place de l'hydrate de potasse sur le gâteau solide adhérent, au fond de la cornue et on laisse tomber goutte à goutte de l'eau dans l'appareil. La chaleur développée est suffisante pour volatiliser la base avec la vapeur d'eau ; il est nécessaire de condenser les vapeurs avec de la glace ; la base plus légère que l'eau et insoluble est décantée avec une pipette, séchée sur des fragments de potasse et rectifiée dans un courant très lent d'hydrogène sec.

En chauffant à 140°, en tube scellé, un mélange de sulfure de carbone et d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, on obtient de l'iodhydrate de

1. *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. LI, p. 55.

triéthylphosphine et de l'hydrogène sulfuré, ainsi qu'un iodosulfure de phosphore :



Avant Hofmann, M. P. Thénard avait préparé la triméthylphosphine, accompagnée d'autres dérivés méthylés du phosphore, en faisant réagir le chlorure de méthyle sur le phosphore de calcium. MM. Cahours et Hofmann ont obtenu des résultats analogues avec l'iodeure de méthyle réagissant sur le phosphore de sodium. Ces méthodes sont moins avantageuses que la première $[PhCl^3 + Zn(CH^3)^2]$.

La triméthylphosphine est un liquide incolore, transparent, très mobile, fortement réfringent, d'une odeur *impossible à décrire*, insoluble dans l'eau ; elle bout entre 40 et 42°. Au contact de l'air elle émet des fumées blanches et quelquefois s'enflamme. Le produit de l'oxydation lente qu'éprouve toujours la base quand elle a été transvasée au contact de l'air, se retrouve à la fin d'une distillation dans une atmosphère d'hydrogène sous forme de cristaux qui viennent tapisser le col de la cornue (oxyde de triméthylphosphine $PhMe^3O$).

La triméthylphosphine s'enflamme au contact du chlore gazeux ; avec le chlore, le brome et l'iode elle forme des composés cristallisés, si l'on a soin de modérer l'action.

De même le soufre et le sélénium s'unissent directement à la triméthylphosphine, avec dégagement notable de chaleur. Bien que neutre aux réactifs colorés lorsqu'elle est fraîchement préparée, la triméthylphosphine s'unit lentement aux acides, avec un grand dégagement de chaleur. La plupart des sels cristallisent, mais ils sont très solubles et très déliquescents.

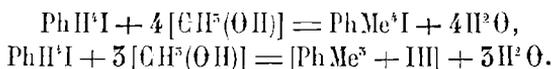
Comme toutes les phosphines tertiaires, la triméthylphosphine forme avec le sulfure de carbone une combinaison cristalline rouge pâle, caractéristique, $PhMe^3CS^2$. On ajoute, pour l'obtenir, du sulfure de carbone à une solution alcoolique de triméthylphosphine. En solution étherée elle se transforme au bout de 24 heures en sulfure de triméthylphosphine.

Ce composé est plus soluble, plus volatil et moins stable que le composé éthylique $PhEt^2CS^2$.

L'*iodure de tétraméthylphosphonium*, $PhMe^4I$, se prépare en ajoutant de l'iodeure de méthyle à une solution étherée de triméthylphosphine.

On l'obtient également, en même temps que la triméthylphosphine, en chauffant en vase clos pendant 6 à 8 heures, entre 160 et 180°, 1 molécule d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré avec 3 molécules d'alcool méthylique. On peut introduire dans un seul tube jusqu'à 25 grammes

d'iodhydrate et la dose correspondante de méthylalcool :



Le liquide refroidi se prend en masse cristalline. Il ne se forme pas trace d'hydrogène phosphoré. Au moyen d'alcool mélangé d'éther on partage le produit, par cristallisations répétées, en iodure tétraméthylé et en iodhydrate de triméthylphosphine. Ce procédé est avantageux pour la préparation de la triméthylphosphine et de l'iodure tétraméthylé.

L'iodure tétraméthylé cristallise facilement dans l'alcool et rappelle la naphthaline sublimée par son éclat argenté.

En traitant la solution de cet iodure par l'oxyde d'argent, on obtient une solution très caustique renfermant l'*oxyde hydraté* correspondant, PhMe^3OH .

En soumettant à la distillation la solution de cet hydrate fraîchement préparé, il passe d'abord de l'eau, puis à partir d'un certain degré de concentration il se dégage du formène avec effervescence. Le dégagement de gaz cesse avant que tout le liquide contenu dans la cornue soit distillé. En poussant la température, on voit passer un liquide visqueux, incolore, qui se solidifie dans le col de la cornue en une masse cristalline. Ce corps est identique avec le produit de l'action de l'air sur la triméthylphosphine. C'est l'oxyde de triméthylphosphine PhMe^3O . On a



L'oxyde est déliquescent, soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, moins soluble dans l'éther. La potasse caustique le sépare de sa solution aqueuse en gouttelettes huileuses.

Le *sulfure* PhMe^3S , obtenu par l'union directe du soufre avec la triméthylphosphine, cristallise d'une solution aqueuse concentrée en beaux prismes à quatre pans, fusibles à 105° .

On introduit, pour le préparer, de la fleur de soufre, par petites portions, dans une solution éthérée de triméthylphosphine.

A chaque addition il y a une effervescence et le soufre disparaît. Lorsque cet effet cesse de se produire, on évapore l'éther, on reprend par l'eau et on filtre pour séparer l'excès de soufre. La solution aqueuse ne précipite pas les sels de plomb, d'argent ou de mercure, tandis que la solution alcoolique donne des sulfures métalliques et de l'oxyde. Avec le sodium on a du sulfure de sodium et de la triméthylphosphine.

Le *séléniure* PhMe^3Se se prépare comme le sulfure ; il cristallise facilement de sa solution aqueuse, son point de fusion est 84° .

La *phosphine diméthylée* ou *cacodyle phosphorique*, 2PhMe^2 , prend naissance, en même temps que la triméthylphosphine, par l'action du

chlorure ou de l'iode de méthyle sur les phosphures métalliques, phosphures de calcium ou de sodium. C'est un liquide infect, spontanément inflammable, incolore, visqueux, bouillant à 250°, insoluble dans l'eau.

Méthylamines.

On connaît à l'état de liberté les trois dérivés de l'ammoniaque : primaire AzMe^{I} , secondaire AzMe^{II} , tertiaire AzMe^{III} ; et en combinaison avec O, H, I, Br, Cl, etc., le dérivé correspondant à l'ammonium AzMe^{I} .

Méthylamine, AzMe^{I} . — La méthylamine est un gaz non permanent qui se condense à quelques degrés au-dessous de 0° en un liquide mobile, ne se solidifiant pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Son odeur est fortement ammoniacale et ne rappelle celle de la marée un peu avancée que lorsqu'il n'est pas tout à fait pur. C'est un des gaz les plus solubles : à 12°, 5 un volume d'eau en dissout 1155,9 volumes ; à 25° l'eau n'en prend plus que 959 fois son volume ; dans l'air très humide il condense la vapeur d'eau.

C. Camille¹, Lorin² et C. Vincent³ ont signalé la présence de la méthylamine dans l'esprit de bois brut. D'après ce dernier, l'acide pyrolineux brut saturé par l'hydrate de chaux avant la distillation de l'esprit de bois, puis distillé partiellement, fournit un alcool méthylique brut, dont les premières portions contiennent beaucoup d'ammoniaque et des traces seulement de méthylamine. En effet, en saturant ce liquide par l'acide sulfurique, on obtient une masse cristalline non déliquescente, insoluble dans l'alcool.

Si, au lieu de recueillir immédiatement l'alcool brut alcalin, on le rectifie dans un appareil muni d'une colonne, on condense un produit dont les premières parties sont rendues fortement alcalines par de la méthylamine accompagnée de peu d'ammoniaque. Cet alcool, redistillé plusieurs fois dans le même appareil, ne contient plus que des traces d'ammoniaque, mais renferme des quantités notables de méthylamine, de di et de triméthylamine⁴.

Il résulte de là que les méthylamines ne se sont pas formées directement dans la carbonisation du bois, mais ont pris naissance pendant les rectifications. M. Vincent pense que c'est aux dépens de l'acétone. On

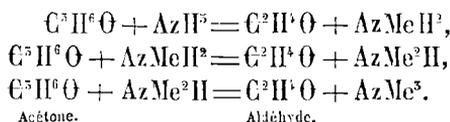
1. *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 898.

2. *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 16.

3. *Annales de Chim. et de Phys.*, (5), t. I, p. 444.

4. En se servant des 15 premiers litres d'alcool recueillis à la 4^e distillation dans un appareil à colonne de 1000 litres, étendant d'eau, saturant par l'acide sulfurique, évaporant à une consistance de 220 Baumé, puis traitant par la potasse à 30°, les gaz alcalins dégagés, refroidis à 0°, laissent déposer un mélange liquide de di et de triméthylamine ; la partie non condensée étant dissoute dans l'eau et la solution étant saturée par l'acide oxalique, il reste après évaporation un oxalate presque entièrement soluble dans l'alcool absolu (oxalate de méthylamine).

aurait :

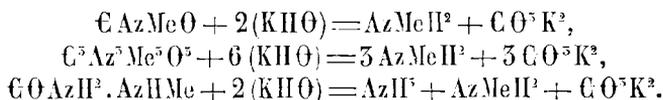


Il appuie cette opinion par l'expérience directe, l'acétone chauffée avec de l'ammoniaque donnant de l'aldéhyde et des méthylamines.

Reichardt¹ avait extrait des feuilles et des semences du *Mercurialis annua* une base volatile à laquelle il donna le nom de *mercurialine*. Schmidt² a démontré son identité avec la méthylamine.

On a encore signalé la présence de cette base dans l'huile animale de Dippel (Anderson); dans la saumure de harengs, où elle est accompagnée de triméthylamine (Tollens).

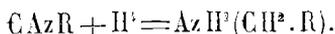
La méthylamine fut découverte et préparée synthétiquement en 1850 par M. Wurtz, en chauffant avec de la potasse caustique concentrée soit l'éther méthylecyanique, soit l'éther méthylecyanurique, soit encore la méthylurée :



Le gaz alcalin qui se dégage est recueilli dans de l'acide chlorhydrique; la masse saline évaporée à sec est traitée par l'alcool absolu, qui laisse le chlorhydrate d'ammoniaque qui peut s'y trouver mélangé, et dissout le chlorhydrate de méthylamine. Celui-ci, parfaitement desséché, est mélangé avec deux fois son poids de chaux vive, le mélange est introduit dans un long tube fermé par un bout dont il occupe la moitié, l'autre moitié étant remplie avec des fragments de potasse caustique; un tube de dégagement se rend sur le mercure et permet de recueillir le gaz.

La méthode générale de Hofmann peut également servir à préparer la méthylamine. On fait réagir l'iode, le bromure ou le chlorure de méthyle sur l'ammoniaque en solution alcoolique, à 100°, en vase clos. Généralement il se forme des mélanges d'amines primaire, secondaire, tertiaire et du dérivé tétraméthylé uni à I, Br, Cl. (Pour les détails et la séparation, voir t. III, p. 242, et t. IV, *Éthylamines*.)

Mendius³ a établi que l'hydrogénation des cyanures à radicaux alcooliques constitue une méthode générale de préparation des amines primaires :

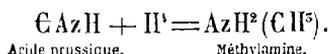


1. *Zeitsch. Chem. Pharm.*, 1863, p. 150.

2. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXCIII, p. 73.

3. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXI, p. 129.

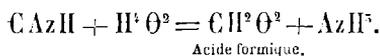
Avec $R = H$ on a



Dans un flacon de Woolf à trois tubulures, aux trois quarts rempli de zinc grenailé, on verse, au moyen d'un entonnoir, un mélange d'acide cyanhydrique étendu d'eau et d'acide sulfurique; à l'une des tubulures est fixé un siphon pour le soutirage du liquide lorsque la réaction est terminée; enfin un tube de dégagement donne issue au gaz hydrogène en excès. Le liquide décanté est distillé à la moitié de son volume; la solution prussique recueillie, additionnée d'acide sulfurique, peut servir à une nouvelle opération, tandis que le résidu dépose une grande partie du sulfate de zinc, qu'on lave avec de l'alcool. Le reste du zinc tenu en dissolution est précipité par l'hydrogène sulfuré, après addition d'acétate de soude; enfin on ajoute au liquide filtré de la soude caustique et on distille la méthylamine mise en liberté.

Si, au lieu d'acide sulfurique aqueux, on emploie une solution alcoolique d'acide prussique et d'acide chlorhydrique, on précipite la majeure partie du zinc par le carbonate de soude et le reste par l'hydrogène sulfuré en présence de l'acétate de soude. Comme le carbonate de zinc peut entraîner une partie de la base sous forme de sel double, il est bon de le redissoudre dans l'acide sulfurique, de séparer la majeure partie du métal par cristallisation et le reste par l'hydrogène sulfuré en présence de l'acétate; on termine comme plus haut.

La méthylamine séparée par la soude est recueillie dans l'acide chlorhydrique; la solution de chlorure est évaporée et le résidu est repris par l'alcool absolu qui laisse le sel ammoniac; ce traitement est répété plusieurs fois. Dans l'expérience faite avec l'acide cyanhydrique, 1/5 seulement de la masse saline de chlorhydrates est formée par du sel ammoniac provenant de la réaction

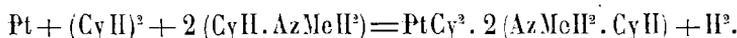


On n'obtient du reste guère plus de 10 p. 100 de la quantité théorique, les pertes étant principalement dues à l'entraînement de l'acide prussique par l'excès d'hydrogène.

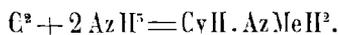
Debus¹ opère l'hydrogénation de l'acide prussique par l'hydrogène libre, sous l'influence du noir de platine. On introduit dans une cornue tubulée un mélange de 15 grammes de cyanure de potassium, 15 grammes d'acide sulfurique et 150 grammes d'eau; le liquide est traversé par un courant d'hydrogène. Au sortir de la cornue l'hydrogène saturé de vapeurs prussiques passe: 1° dans un flacon vide; 2° à travers une colonne de chlorure de calcium fondu préalablement en petits frag-

1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXVIII, p. 200.

ments ; 3° à travers un tube rempli de noir de platine ; 4° enfin dans un appareil à boules rempli d'acide sulfurique étendu. Le tube à noir de platine s'échauffe notablement de lui-même ; il est bon de le maintenir à 100° au moyen d'un bain de paraffine. Le mélange dans la cornue est porté lentement à l'ébullition, que l'on maintient quelque temps. Outre le sulfate de méthylamine formé dans le tube à boules, une partie de la base reste fixée sur le platine sous forme de platinocyanure de méthylamine produit d'après l'équation



Dans l'action de l'ammoniaque sur le charbon chauffé au rouge il se forme à côté du cyanhydrate d'ammoniaque, produit principal, de petites quantités de cyanhydrate de méthylamine¹ :



M. Berthelot² a montré que l'alcool méthylique chauffé avec du sel ammoniac à 300°, en tube scellé, fournit des méthylamines. En remplaçant le chlorhydrate par l'iodhydrate d'ammoniaque, on peut abaisser à 100° la température de la réaction. Suivant M. Ch. Girard³, on transforme complètement le chlorhydrate d'ammoniaque en bases méthyliques en le chauffant pendant 10 à 12 heures entre 260 et 270° avec un excès d'alcool méthylique et une petite quantité d'acide chlorhydrique. La réaction est tellement nette, qu'elle permet de préparer industriellement les différentes bases méthyliques.

On peut faire réagir à 100° en vase clos du nitrate de méthyle sur une solution alcoolique d'ammoniaque ou mieux sur une solution d'ammoniaque dans l'alcool méthylique⁴.

Ce procédé est avantageux. On chauffe à 100° pendant 5 heures molécules égales de nitrate méthylique et d'ammoniaque en solution méthylique. Il se forme surtout de la méthylamine, en même temps qu'un peu de diméthylamine, des traces de triméthylamine et du nitrate de tétraméthylammonium ; on trouve aussi du nitrate d'ammoniaque. Le liquide légèrement alcalin est neutralisé par un peu d'acide sulfurique, chauffé au bain-marie pour chasser l'alcool méthylique. Le mélange des nitrates est décomposé par la potasse ; les bases condensées dans l'eau sont saturées par l'acide chlorhydrique ; les chlorhydrates évaporés et séchés à 110° sont épuisés par l'alcool absolu que laisse le sel ammoniac. (Voir plus loin la *Séparation des bases.*)

1. Debus, *loc. cit.*

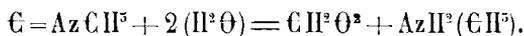
2. *Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 801.

3. *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXIV, p. 421.

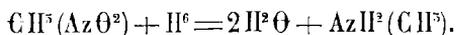
4. Juncadella, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 542 ; Davillier et Boisine, *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XXIII, p. 321.

Léa¹ emploie un mélange de 14 volumes d'azotate de méthyle et de 15 volumes d'une solution aqueuse saturée d'ammoniaque. Au bout de 6 jours la réaction est complète. Il se forme à la fois de la méthylamine, de la di et de la triméthylamine. Pour séparer la méthylamine, on distille avec de la potasse, on sature exactement par l'acide oxalique, on évapore au bain-marie et on traite à chaud par l'alcool à 42°; on filtre et on concentre. Les cristaux sont purifiés par cristallisation dans l'alcool absolu.

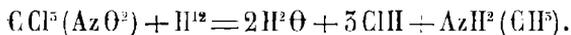
Parmi les réactions susceptibles de fournir la méthylamine, rappelons encore les suivantes, déjà indiquées à l'occasion des méthodes de synthèse des amines (t. III, p. 246): Dédoublément par les acides étendus de la méthylcarbylamine,



Réduction du nitroformène avec l'étain et l'acide chlorhydrique,



Réduction du nitroformène trichloré (chloropicrine) par le fer et l'acide acétique,



Certains alcaloïdes naturels fournissent également de la méthylamine lorsqu'on les soumet à l'action de divers réactifs:

La caféine, traitée par le chlore ou distillée avec de la potasse caustique; la morphine, la codéine, la narcotine, la créatine, la sarcosine, distillées avec la potasse caustique;

Le glycol, chauffé avec de la baryte.

La méthylamine se trouve parmi les produits alcalins provenant de la distillation des vinasses de betteraves².

La méthylamine possède les propriétés basiques de l'ammoniaque; elle réagit sur un grand nombre de dissolutions métalliques, dont elle précipite les oxydes; quelquefois un excès de réactif redissout le précipité.

Les sels de magnésic, de manganèse, de fer, de bismuth, de chrome, d'urane, d'étain, sont précipités comme par l'ammoniaque.

Les sels de zinc sont précipités; le précipité se dissout dans un grand excès de réactif.

Les sels de cuivre donnent un précipité blanc-bleuâtre, soluble en bleu foncé dans un excès.

Les sels de cadmium donnent un précipité blanc insoluble dans un excès d'alcali; il en est de même des sels de nickel et de cobalt:

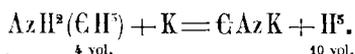
Acétate de plomb, trouble léger;

1. *Rép. Chimie pure*, t. IV, p. 445.

2. Du villier et Buisine, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. XXIII, p. 289.

- Nitrate de plomb, précipité blanc insoluble ;
 Nitrate mercurieux, précipité noir ;
 Sublimé corrosif, précipité blanc insoluble ;
 Nitrate d'argent, précipité d'oxyde soluble dans un excès ;
 Chlorure d'argent, se dissout dans la méthylamine ;
 Chlorure d'or, précipité jaune-brunâtre, soluble en rouge-orangé dans un excès ;
 Chlorure platinique concentré, dépôt cristallin en paillettes jaune-orangé ;
 Sels céreux, de glucinium, de zircon, précipités blancs, insolubles dans un excès ;
 Sels d'alumine, précipité blanc, soluble dans un excès ;
 Chlorure antimonieux, précipité rouge-brun ;
 Chlorure de molybdène, précipité rouge ;
 Chlorure de ruthénium, précipité brun insoluble ;
 Chlorure de palladium, précipité couleur de chair, cristallin.

Le potassium attaque la méthylamine sèche et gazeuse ; au début, lorsque la chaleur est modérée, le volume du gaz augmente peu et le résidu renferme probablement un composé analogue à l'amidure de potassium $\text{Az}(\text{C}\text{H}^5)\text{KH}$. Lorsque la température s'élève, ce composé intermédiaire se transforme en hydrogène et en cyanure de potassium ; on a finalement



En traversant un tube en porcelaine long et étroit, rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge, la méthylamine se décompose d'après l'équation



Le chlore décompose la solution de méthylamine en donnant du chlorhydrate de la base et des gouttelettes huileuses représentant probablement la méthylamine bichlorée $(\text{AzCl}^2(\text{C}\text{H}^5))$.

Avec le brome on obtient du bromhydrate de méthylamine et un composé bromé, soluble en partie dans la liqueur chargée de bromhydrate. L'iode donne immédiatement une poudre rouge-grenat de méthylamine biiodée $\text{AzI}^2(\text{C}\text{H}^5)$, insoluble ; la liqueur surnageante, peu colorée si on a évité l'emploi d'un excès d'iode, contient $\text{IH} \cdot \text{AzMeH}^2$.

Chlorhydrate de méthylamine, $\text{ClH} \cdot \text{AzMeH}^2$. — Sel déliquescent, fusible au-dessus de 100° , volatil à température élevée ; très soluble dans l'eau ; soluble dans l'alcool absolu bouillant, d'où il se dépose en belles et larges feuilles.

Chloroplatinate, $\text{PtCl}^4 \cdot 2(\text{AzMeH}^2 \cdot \text{ClH})$. — Belles écailles ou tables

hexagonales d'un jaune d'or, solubles dans l'eau bouillante et cristallisant par le refroidissement; 100 parties d'eau à 13°,5 en dissolvent 1,97 à 2,14 parties; insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther.

Chloraurate, $\text{AuCl}^3 \cdot \text{AzMeH}^2 \cdot \text{ClH}$. — Magnifiques aiguilles d'un jaune d'or, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Se sépare par refroidissement d'une solution concentrée et chaude.

Chloromercurate, $\text{HgCl}^2 \cdot 2 (\text{AzMeH}^2 \cdot \text{ClH})$. — Cristaux volumineux solubles.

Bromhydrate, $\text{BrH} \cdot \text{AzMeH}^2$. — Grandes lames brillantes, déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Iodhydrate, $\text{IH} \cdot \text{AzMeH}^2$. — Lames incolores, brunissant à l'air, déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Azotate, $\text{AzO}^5\text{H} \cdot \text{AzMeH}^2$. — Beaux prismes droits rhomboïdaux, déliquescents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sulfate, $\text{SO}^4\text{H}^2 (\text{AzMeH}^2)^2$. — Sel difficilement cristallisable en aiguilles, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu. Sa solution évaporée avec du cyanate de potasse donne de la méthylamine.

Carbonate. — Sel déliquescent, fortement alcalin et volatil.

Oxalate, $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 \cdot \text{AzMeH}^2$. — Sel très soluble dans l'eau, cristallisant difficilement; la distillation sèche le change aisément en méthylloxamide.

L'*oxalate acide* cristallise plus facilement que le sel neutre, il se dépose de sa dissolution alcoolique sous forme de petites lamelles. Chauffé à 160°, il perd de l'eau et se change en acide méthylloxamique.

La méthylamine en solution aqueuse concentrée s'unit directement et avec dégagement de chaleur au protochlorure de platine et le transforme en une poudre vert de chrome, $\text{PtCl}^2 \cdot (\text{AzMeH}^2)^2$.

Méthylamine bichlorée, AzCl^2Me . — Liquide jaune d'or, à odeur forte, provoquant le larmolement, bouillant entre 59 et 60°; indécomposable par l'eau, à froid et à chaud.

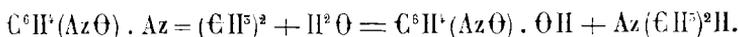
Pour la préparer, on introduit 100 grammes de chlorhydrate de méthylamine, par portions successives de 25 grammes, dans un ballon de 2 à 5 litres, communiquant avec un réfrigérant de Liebig et contenant 250 grammes de chlorure de chaux délayé dans de l'eau, de manière à former une bouillie épaisse. Après chaque addition de sel de méthylamine on distille tant qu'il passe des gouttes huileuses. Le produit brut de ces distillations est bouilli à nouveau avec 250 grammes de chlorure. On lave à l'eau, on agite avec de l'acide sulfurique étendu à 50 p. 100, on lave à la soude étendue, puis à l'eau; enfin on sèche avec le chlorure de calcium et on rectifie en fractionnant¹.

Diméthylamine, AzMe^2H . — Liquide bouillant entre 8 et 9°, d'une odeur forte, rappelant celle de l'ammoniaque, très soluble dans l'eau.

1. Tcherniac, *Berichte*, t. IX, p. 145; Köhler, *Berichte*, t. XII, p. 771.

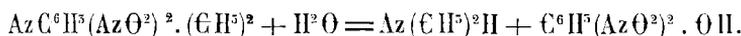
La production de la diméthylamine est une opération très laborieuse, puisque, dans toutes les réactions qui pourraient la produire, cette base ne se forme qu'en très petite quantité¹.

La nitrosodiméthylaniline, $C^6H^4(AzO) \cdot Az(C^6H^5)^2$, bouillie avec une lessive de soude, se dédouble nettement en nitrosophénol et en diméthylamine² :



On chauffe à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, un mélange de 90 parties d'eau avec 10 parties de lessive de soude d'une densité de 1,25 et on y ajoute peu à peu, par petites quantités, 2 parties de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, en attendant chaque fois, avant de faire de nouvelles additions, que la base, qui se sépare en gouttes oléagineuses, se soit en grande partie dissoute. On continue l'ébullition jusqu'à ce que la couleur vert-jaunâtre foncé ait été remplacée par une teinte jaune-rougeâtre. La diméthylamine s'échappe avec la vapeur d'eau et se condense dans l'eau; au contact de l'éther oxalique, elle fournit de l'éther diméthylloxamique pur. Cette méthode permet d'obtenir la diméthylamine pure en grande quantité.

Selon Mertens³ la binitrodiméthylaniline (obtenue en mélangeant 10 parties de diméthylaniline, 110 parties d'acide nitrique, 110 parties d'eau et abandonnant pendant 6 heures), fusible à 87°, se dédouble nettement par la potasse en diméthylamine pure et en dinitrophénol potassique :



MM. Du villier et Buisine proposent, comme source la plus avantageuse de la diméthylamine, le produit connu dans le commerce sous le nom de *triméthylamine* et dont la moitié environ serait formée de diméthylamine; celle-ci est accompagnée des deux autres bases méthylées, d'éthylamine, de propylamine et de butylamine.

1. MM. Du villier et Buisine ont constaté les faits suivants :

Dans l'action du nitrate de méthyle sur l'ammoniaque on obtient surtout de la monométhylamine, un peu de nitrate de tétraméthylammonium, très peu de diméthylamine et seulement une trace de triméthylamine.

Avec le nitrate de méthyle et la monométhylamine, il se forme surtout du nitrate de tétraméthylammonium et seulement une petite quantité de triméthylamine.

L'action du bromure de méthyle sur la méthylamine est tout à fait semblable à celle du nitrate.

L'action de l'iodeure de méthyle sur la méthylamine ou sur l'ammoniaque donne surtout de l'iodeure de tétraméthylammonium; avec l'ammoniaque, on a en outre de la monométhylamine et une petite quantité de diméthylamine.

Avec le bromure de méthyle et l'ammoniaque, il se forme comme produit dominant de la monométhylamine, un peu de diméthylamine et des traces de triméthylamine et de bromure de tétraméthylammonium.

2. Bayer et Caro, *Berichte*, t. VII, p. 965.

3. *Berichte*, t. X, p. 995.

On sature le produit commercial par l'acide sulfurique, on le concentre à consistance sirupeuse, on le traite par plusieurs fois son volume d'alcool absolu qui précipite le sulfate monométhylé; après un jour de repos, on filtre. La solution alcoolique des sulfates est distillée et le résidu est décomposé par la soude.

Les bases sont reçues dans l'eau et la solution aqueuse est traitée par l'éther oxalique (méthode Hofmann), que l'on ajoute peu à peu en proportions correspondantes à l'alcalinité de la liqueur, en calculant comme s'il n'y avait que des monamines, en agitant vivement et en maintenant dans la glace. Le précipité qui se forme est principalement composé de dibutyl et de dipropyloxamides; on les sépare par l'eau chaude, qui dissout surtout la première.

L'eau mère, d'où se sont précipitées les oxamides, est décomposée par la potasse, les bases (diamines et triamines) mises ou restées en liberté sont distillées, séchées en passant sur de la potasse en morceaux et condensées dans l'alcool absolu; la solution alcoolique est titrée. On pèse une quantité d'éther oxalique correspondante, calculée comme s'il n'y avait que des diamines; celui-ci est refroidi avec de la glace, puis on y verse peu à peu, en remuant, l'alcool contenant les alcalis; le lendemain on chasse l'alcool par distillation, ainsi que les triamines qui n'ont pas réagi¹.

Le résidu est sirupeux, neutre et soluble dans l'eau; il est constitué par les éthers oxamiques des diamines, avec traces d'éthers oxamiques de monamines. On saponifie ces éthers à 50° par un lait de chaux; on filtre, et, en concentrant, on sépare par cristallisations successives du



monopropyloxamate de chaux $\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{.Ca}\overset{\text{O}}{\parallel}$, du monéthylloxamate de



chaux $\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{.Ca}\overset{\text{O}}{\parallel}$ + 2H²Θ, formés aux dépens de la propylamine

et de l'éthylamine (2 p. 100 environ).

Les eaux mères sirupeuses retiennent du diméthylloxamate de chaux, qui, décomposé par la potasse, fournit de la diméthylamine pure.

La soi-disant triméthylamine commerciale résulte de la décomposition pyrogénée des vinasses de betteraves; on s'explique donc facilement la présence d'une série de bases, les réactions de cet ordre n'offrant jamais le caractère de netteté qui leur avait été d'abord attribué.

1. La triméthylamine commerciale ne renferme, d'après MM. Du villier et Buisine, que 5 à 10 p. 100 de triméthylamine réelle.

La diméthylamine donne les réactions suivantes avec les sels métalliques¹ :

Sels de magnésium.	En solutions neutres et acides, précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de glucinium, zirconium.	Précipités blancs, insolubles dans un excès.
Sels d'aluminium.	Précipité gélatineux, soluble dans un excès.
Sels de fer minimum.	Précipité blanc pâle, insoluble dans un excès.
Sels de fer maximum.	Précipité brun ocreux, insoluble dans un excès.
Sels de chrome (sesquioxyde).	Précipité verdâtre, insoluble dans un excès.
Sels de manganèse.	Précipité blanc, insoluble dans un excès, se colorant à l'air.
Sels de cobalt.	Précipité bleu-gris, insoluble dans un excès.
Sels de nickel.	Précipité vert-pomme insoluble dans un excès.
Sels d'uranium (sesquioxyde).	Précipité jaune, insoluble dans un excès.
Sels de zinc.	Précipité blanc, soluble dans un excès.
Sels de cadmium.	Précipité blanc, insoluble dans un excès.
Sels d'étain (protoxyde).	Précipité blanc, insoluble dans un excès.
Sels d'étain (bioxyde).	Précipité blanc, soluble dans un excès.
Sels d'antimoine (Sb ² O ³).	Précipité blanc, soluble dans un excès.
Sels de bismuth.	Précipité blanc, insoluble dans un excès.
Sels de plomb.	Précipité blanc, insoluble dans un excès.
Sels de cuivre.	Précipité bleu, insoluble dans un excès.
Sels de mercure (minimum).	Précipité noir, insoluble dans un excès.
Sels de mercure (maximum).	Précipité blanc, insoluble dans un excès.
Sels d'argent.	Précipité gris foncé, soluble dans un excès.
Sels de palladium.	Précipité brun, soluble dans un excès.
Sels d'or.	Précipité jaune, soluble dans un excès.
Sels de platine.	Précipité jaune-orangé, soluble dans l'eau.

Le chloroplatinate de diméthylamine cristallise en longues et belles aiguilles solubles dans l'eau. Les sels de cette base sont encore peu étudiés.

Diméthylhydrazine, (C.H³)₂. Az . Az H². — Elle se forme par la réduction de la nitrosodiméthylamine. On chauffe doucement du chlorhydrate de diméthylamine avec un excès de nitrite de potasse en solution concentrée, légèrement acidulée. La réaction commence entre 60 et 70° sans dégagement de gaz; le composé nitrosé se réunit en grande partie sous la forme d'une huile à la surface du liquide aqueux; ce qui reste en dissolution est distillé avec la vapeur d'eau et séparé du liquide aqueux condensé par addition de nitrite de potasse solide. Ce produit, séché sur du chlorure de calcium et rectifié, constitue une huile jaunâtre, d'une odeur spéciale, piquante. Il est réduit par le zinc en poudre et l'acide acétique, en solution aqueuse et avec le concours de la chaleur, en employant un réfrigérant à reflux. On continue jusqu'à ce que l'odeur forte du dérivé nitrosé ait disparu. Le liquide filtré pour enlever l'excès de zinc en poudre est additionné de potasse caustique et distillé. Les vapeurs sont condensées dans l'acide chlorhydrique.

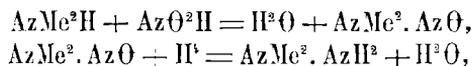
Il passe d'abord un peu d'ammoniaque et de diméthylamine. Le liquide

1. Vincent, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 99.

salin, concentré à sirop, finit par se prendre en une masse cristalline très hygroscopique de chlorhydrate $\text{Me}^3\text{Az} \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{HCl}$.

Le chloroplatinate se précipite en poudre cristalline jaune, par addition de chlorure de platine à une solution alcoolique du chlorhydrate $(\text{Me}^3\text{Az} \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{HCl})^2 \cdot \text{PtCl}^4$; il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

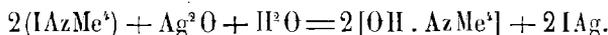
La base libre formée d'après les réactions



constitue un liquide très volatil, d'une odeur ammoniacale; elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les sels à hydracides sont volatils sans décomposition. Elle réduit la liqueur de Fehling comme les hydrazines aromatiques, et ne se distingue guère de celles-ci que par une plus grande résistance aux alcalis et aux agents oxydants¹.

Triméthylamine, AzMe^3 . — La triméthylamine, découverte par Hofmann, prend naissance en proportions variables, mais toujours relativement faibles, dans toutes les réactions de double échange qui peuvent engendrer des méthylamines : action du nitrate de méthyle, de l'iodure et du bromure de méthyle sur l'ammoniaque ou sur la mono ou la diméthylamine. Nous avons également vu qu'elle n'entre que pour une fraction minime dans la triméthylamine commerciale. Le procédé le plus avantageux, d'après MM. Du villier et Buisine, est fondé sur la transformation de l'iodure ou du nitrate de tétraméthylammonium, sels qui se forment en proportions notables par l'action de l'iodure ou du nitrate de méthyle sur l'ammoniaque ou sur la méthylamine.

L'iodure ou le bromure sont décomposés en solution aqueuse par l'oxyde d'argent humide. On a



On soumet ensuite à la distillation sèche, dans un appareil spacieux, la solution convenablement concentrée à l'abri de l'air de l'hydrate de tétraméthylammonium :



Le produit distillé, saturé par l'acide chlorhydrique, est évaporé pour chasser l'alcool méthylique formé; enfin le chlorhydrate, décomposé par la soude, donne la triméthylamine pure.

A-t-on entre les mains du nitrate de tétraméthylammonium, on traite sa solution chaude et concentrée par une solution saturée à chaud de chlorure de baryum, employée en léger excès. Par le refroidissement,

1. Fischer (Em.), *Berichte*, t. VIII, p. 1587.

presque tout le nitrate de baryte se sépare; l'eau mère concentrée est additionnée d'alcool, qui précipite le reste du nitrate de baryte. La solution de chlorure est transformée en hydrate d'oxyde au moyen de l'oxyde d'argent, et l'on continue comme ci-dessus.

La présence de cet alcali, confondu au début avec la propylamine, son isomère, a été signalée dans diverses parties de l'organisme végétal ou animal : feuilles du *Chenopodium vulvaria*; fleurs du *Cratægus oxyacantha*; sang de veau, urine humaine. Il apparaît comme produit d'altération des matières azotées organiques : saumure de harengs, putréfaction de la levûre de bière, de la farine.

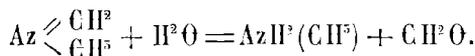
La triméthylamine est liquide, incolore, d'une odeur forte, rappelant celle de l'ammoniaque et de la morue altérée; elle bout presque à la même température que la diméthylamine, 9°,3, se mélange à l'eau presque en toutes proportions, en donnant des solutions à réactions fortement alcalines.

D'après M. C. Vincent¹ elle donne avec les sels métalliques les réactions suivantes :

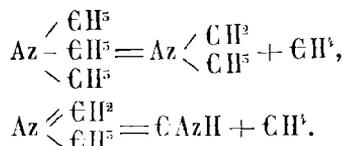
Sels de magnésium.	En solution neutre, précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de glucinium.	En solution très acide, pas de précipité.
Sels d'aluminium.	Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de zirconium.	Précipité gélatineux, soluble dans un excès de réactif.
Sels de cérium (protoxyde).	Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels cérosécérique.	Précipité blanc rosé, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de fer (protoxyde).	Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de fer (maximum).	Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de chrome.	Précipité gris ou vert, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de manganèse.	Précipité blanc brunissant à l'air, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de cobalt.	Précipité bleu-gris, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de nickel.	Précipité vert-pomme, insoluble dans un excès de réactif.
Sels d'uranium (sesquioxyde).	Précipité jaune, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de zinc.	Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de cadmium.	Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels d'étain (protoxyde).	Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels d'étain (bioxyde).	Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.
Sels d'antimoine (Sb ³ O ³).	Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de bismuth.	Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de plomb (tous les sels excepté l'acétate).	Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de cuivre.	Précipité bleu clair, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de mercure (Hg ² Θ).	Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de mercure (Hg Θ).	Précipité jaune, insoluble dans un excès de réactif.
Sels d'argent.	Précipité gris foncé, soluble dans un excès de réactif.
ClAg est insoluble dans la triméthylamine.	
Sels de palladium.	Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.
Sels d'or.	Précipité jaune clair, soluble dans un excès de réactif.
Sels de platine.	Précipité jaune de chloroplatinate, soluble dans l'eau, surtout à chaud et cristallisant.

1. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 494.

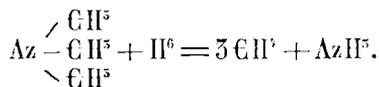
Lorsqu'on dirige à travers un tube chauffé au rouge sombre un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de triméthylamine, on voit se condenser dans le récipient refroidi une base cristallisable (44 p. 100 environ de la triméthylamine employée) qui offre la composition et le mode de dédoublement de la méthylène-méthylamine $\text{C}^2\text{H}^3\text{Az}$ ou $\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^3 \end{smallmatrix}$; l'acide chlorhydrique étendu la transforme en méthylamine et en aldéhyde formique :



On obtient en même temps de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et des carbures d'hydrogène. La réaction s'effectue probablement en plusieurs phases, résumées par les équations



La présence de l'ammoniaque s'explique par l'action de l'hydrogène sur la triméthylamine¹ :



D'après la densité de vapeur, la formule AzC^2H^3 doit être doublée.

Le corps en question serait donc une diamine $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3 - \text{AzMe} \\ | \\ \text{C}^2\text{H}^3 - \text{AzMe} \end{matrix}$.

La triméthylamine se combine au sulfure de carbone, $[\text{AzMe}^3.\text{CS}^2]$.

Ses combinaisons avec les acides sont généralement solubles et cristallisables. Le chloroplatinate cristallise en octaèdres très peu solubles dans l'alcool (100 cent. cubes d'alcool absolu dissolvent à l'ébullition 0,0295 de chloroplatinate). L'alun de triméthylamine cristallise en octaèdres isomorphes avec ceux de l'alun ordinaire, il fond à 100°.

Composés tétraméthyliques, AzMe⁴. — Les produits de cet ordre se forment facilement par addition des éthers méthyliques à la triméthylamine.

Dans l'action du nitrate de méthyle sur la méthylamine, on obtient surtout du nitrate tétraméthylique, $\text{AzO}^3.\text{AzMe}^4$.

De même, dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'ammoniaque ou

1. Romeny, *Berichte*, t. IX, p. 835.

sur la méthylamine, on voit surtout apparaître l'iodure de tétraméthylammonium. Le radical AzMe^4 n'est pas isolable, on ne le connaît que par ses combinaisons.

Iodure, AzMe^4I . — Prismes quadratiques, d'une densité de 1,841; peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud; presque insoluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther, de saveur amère, peu soluble dans une liqueur alcaline.

Hydrate de tétraméthylammonium, $\text{AzMe}^4\cdot\text{OH}$. — Base très soluble, à réaction fortement alcaline, attirant l'acide carbonique de l'air et dont la solution abandonnée au-dessus de l'acide sulfurique se dessèche en une masse cristalline déliquescente. On l'obtient en traitant l'iodure en solution aqueuse par l'oxyde d'argent humide.

Cet hydrate fait, à la manière de la potasse, double décomposition avec les acides hydratés et les hydracides, en donnant des sels cristallisables et solubles. Le *nitrate* surtout fournit de belles et longues aiguilles brillantes. Le *chloroplatinate* cristallise en beaux octaèdres jaune-orangé foncé.

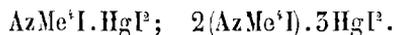
L'hydrate d'oxyde tétraméthylque se boursoufle fortement sous l'influence de la chaleur et passe à la distillation sans production de gaz; on condense dans le récipient un liquide fortement alcalin, mélange d'alcool méthylque et de triméthylamine¹ :



Periodures. — En ajoutant à une solution d'iodure dans l'alcool étendu une solution alcoolique d'iode dans le rapport de AzMe^4I à I^2 , on obtient le composé AzMe^4I^3 ; en employant seulement 2 atomes d'iode, il se produit un mélange de deux periodures AzMe^4I^3 et AzMe^4I^2 , que l'on sépare par cristallisation. Les cristaux du triiodure appartiennent au système rhombique; leur couleur est violet foncé; ils sont plus solubles dans l'alcool que ceux du *pentaïodure*, qui cristallise en formes du système monoclinique, avec une couleur vert-grisâtre, à éclat métallique. L'oxyde d'argent humide ne convertit pas ces corps en peroxydes tétraméthylques; il se forme : IAg ; IO^5 . AzMe^4 et AzMe^4OH^2 .

Les periodures se comportent en général vis-à-vis des réactifs comme le ferait un mélange de AzMe^4I avec I^2 et I^1 . En ajoutant de l'ammoniaque caustique à une solution alcoolique saturée à chaud de AzMe^4I^3 , on obtient un composé explosif, répondant probablement à la formule² $\text{AzMe}^4\text{I}^3\cdot\text{AzIII}^2$.

On a signalé l'existence de deux iodomercurates cristallisables :

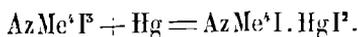


1. Hofmann, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXIX, p. 17.

2. Weltzien, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XCIX, p. 1.

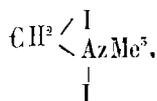
3. Stahlsmidt, *Ann. Poggend.*, t. CXIX, p. 421.

Ils prennent naissance par l'action du mercure sur une solution alcoolique bouillante des periodures précédents :

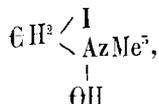


Avec AzMe^4I^2 on forme le second iodomercurate. Ces deux produits s'obtiennent encore¹ par addition de I^2Hg à AzMe^4I .

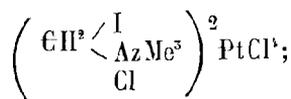
Dérivé méthylénique. — Le biiodure de méthylène s'unit à la triméthylamine, en donnant un corps cristallisable en aiguilles appartenant au type ammonium :



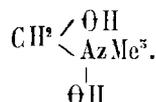
Au moyen de l'oxyde d'argent humide, à froid, on forme d'abord la base hydroxylée



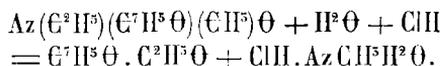
à laquelle correspond un chloroplatinate cristallisé en lames,



par l'ébullition avec l'oxyde d'argent on remplace le second atome d'iode par OH, pour former



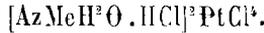
Méthylhydroxylamine, AzMeH^2O . — Lossen et Zanni l'ont obtenu par une voie détournée. L'éther méthylique de l'acide éthylbenzhydroxamique $[\text{AzEt}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})\text{MeO}]$ se dédouble par l'acide chlorhydrique en éther éthylbenzoïque et en chlorhydrate de méthylhydroxylamine :



Le chlorhydrate cristallise par évaporation de ses solutions aqueuses, ou par refroidissement de ses solutions alcooliques saturées à chaud, en prismes plats, déliquescents; il réduit la solution cupropotassique et fournit un chloroplatinate cristallisable en gros prismes rouge-orangé, très

1. Risse, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 223.

solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther¹,



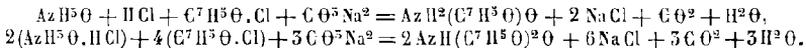
Méthylure de bore, BoMe^5 .

Gaz incolore, d'une odeur spéciale, forte et insupportable, attaquant les muqueuses. Densité, 1,95137; il se condense à 10° sous une pression de 3 atmosphères en un liquide incolore et mobile. Peu soluble dans l'alcool et l'éther. Spontanément inflammable à l'air, il brûle avec une flamme verte éclatante, accompagnée d'une séparation abondante de noir de fumée. Ce gaz peut du reste éprouver deux sortes de combustions, la combustion vive précédente et une espèce de combustion lente, accusée par une flamme bleue sans élévation très notable de température et à laquelle il convient d'attribuer l'odeur forte et spéciale de bore-méthyle. La combustion bleue s'établit lorsque le gaz s'échappe lentement dans l'air par l'orifice d'un tube.

Le méthylure de bore n'a aucune tendance basique et n'est absorbé ni par l'acide sulfurique concentré, ni par l'acide iodhydrique. L'ammoniaque caustique le dissout au contraire rapidement, ainsi que les solutions d'alcalis fixes. L'ammoniaque et le bore-méthyle se combinent à volumes égaux, en donnant un corps cristallin blanc, volatil, $\text{AzH}^5 \cdot \text{BoMe}^5$, soluble dans l'éther, cristallisant dans ce liquide en belles arborescences, d'une saveur caustique et amère, fusible à 56°, bouillant vers 210°. La densité de vapeur de $\text{AzH}^5 \cdot \text{BoMe}^5$ correspond à 4 volumes, probablement par suite d'une décomposition totale.

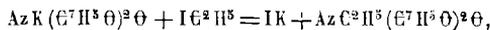
Une solution de potasse caustique saturée par le méthylure de bore, évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, laisse une masse

1. Le chlorure de benzoyle réagissant sur une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence d'une quantité de carbonate de soude suffisante pour neutraliser le chlore des deux corps mis en présence, donne des produits de substitution benzoïque :

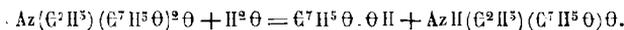


Ces deux corps sont acides et se séparent facilement l'un de l'autre, le second étant insoluble. On obtient encore dans la même réaction un troisième composé neutre, $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^3\text{O}$.

L'acide $\text{AzH}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{O}$ (acide dibenzhydroxamique) étant converti en sel de potassium $\text{AzK}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{O}$ et celui-ci étant mis en présence de l'iode d'éthyle en solution étherée, on obtient le dérivé éthyli



que l'ébullition avec la potasse dédouble en acide benzoïque et en acide éthybenhydroxamique :



L'éther méthylique de cet acide s'obtient en faisant réagir une molécule d'iode de méthyle sur une molécule d'acide, en présence d'une solution alcoolique concentrée de potasse contenant une molécule de potasse. C'est par le dédoublement de cet éther que se forme l'hydroxylamine méthyliée.

gommeuse incristallisable, que l'on obtient également par l'action de la potasse sur un excès de la combinaison ammoniacale; elle répond probablement à la formule $K^2O \cdot [Bo(C_2H_5)^3]_2$ ou $KHO \cdot BoMe^3$.

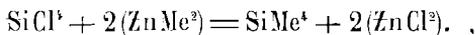
En absorbant le méthylure de bore avec des solutions de soude, de baryte, ou avec un lait de chaux, on forme des produits analogues, solubles et à réactions alcalines. Il est remarquable qu'en s'unissant aux alcalis le méthylure de bore perd sa grande affinité pour l'oxygène; les borométhylures n'absorbent l'oxygène que très lentement.

Pour préparer le bore-méthyle, on mélange dans un petit flacon environ 60 grammes d'éther éthylborique avec son volume d'une solution éthérée de zinc-méthyle assez chargée pour être spontanément inflammable. Le flacon fermé par un bouchon est abandonné pendant quelques heures à lui-même dans de l'eau à 0°. Il est ensuite mis en communication : 1° avec un flacon entouré d'un mélange réfrigérant; 2° avec un second flacon contenant 15 grammes d'une solution ammoniacale concentrée; on remplace l'air de l'appareil par de l'azote et on provoque le dégagement de méthylure de bore en chauffant doucement; l'éther et le zinc-méthyle non absorbés se condensent dans le premier flacon, tandis que le méthylure de bore s'unit à l'ammoniaque. La combinaison ammoniacale est enfin décomposée par l'acide sulfurique étendu, dans une atmosphère d'azote, et le gaz est recueilli sur le mercure après qu'on en a perdu assez pour chasser l'azote.

Silicium-méthyle, $SiMe^4$.

Liquide incolore, moins dense que l'eau, bouillant à 50-31°, brûlant avec une flamme éclairante en déposant de la silice.

MM. Friedel et Crafts l'ont obtenu par l'action du chlorure de silicium sur le zinc-méthyle :



On chauffe environ 10 heures à 200°, soit dans des tubes, soit dans un digesteur. Avant d'ouvrir, pour laisser échapper les produits gazeux qui se forment toujours secondairement, on refroidit avec l'eau glacée. On distille en refroidissant bien; le liquide séparé est lavé à la potasse caustique et rectifié.

Il est important d'employer le chlorure de silicium et le zinc-méthyle en quantités équivalentes, afin d'éviter une action trop énergique de la potasse, capable de volatiliser une partie du produit.

1. *Bulletin de la Société chimique*, t. III, p. 356.

CHAPITRE III

DÉRIVÉS DU FORMÈNE PAR SUBSTITUTION DE O,, A H², GROUPES FORMIQUE ET CARBONIQUE

1^o GROUPE FORMIQUE.

Acide formique, C H² O².

Envisagé comme dérivé du formène, l'acide formique a une constitution représentée par la formule $C \begin{cases} O'' \\ H \\ OH. \end{cases}$

L'histoire complète de ce corps a été faite au t. II, p. 503.

Il nous reste à parler des dérivés directs de cet acide.

I. *Substitutions dans le groupe OH.*

1^o Formiates métalliques.

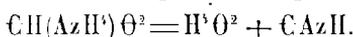
Formule générale, $C \begin{cases} O'' \\ H \\ OM \end{cases}$. — Ils sont généralement solubles dans

l'eau. Chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, ils dégagent de l'oxyde de carbone. Les formiates alcalins réduisent les sels d'argent et de mercure; la réduction est plus active en liqueur acide. On les prépare soit par l'action de l'acide formique sur l'oxyde ou sur le carbonate correspondants, soit par double décomposition entre le formiate de plomb et le sulfate de la base.

Formiate d'ammoniaque, $C \begin{cases} O'' \\ H \\ \Theta AzH^3 \end{cases}$. — Se prépare en saturant l'acide

par de l'ammoniaque. Cristallise en tables rhomboïdales presque rectangulaires. Il est anhydre et un peu déliquescent; il fond vers 120° et se décompose par la chaleur en donnant, comme produits principaux, de l'eau et de la formamide, avec des traces seulement d'acide prussique.

Ce qui passe de 155° à 195° est absolument exempt de ce corps; de 195° à 220° seulement, on recueille un liquide épais, qui accuse aux réactifs des traces de cyanure d'hydrogène; au début, vers 155°, on constate la production d'ammoniaque libre. Ces observations d'Andreasch¹, contredisent celles de Pelouze, qui représente la décomposition sèche du formiate d'ammoniaque, à 180°, par l'équation



Il est probable que, sous l'influence d'une surchauffe, les vapeurs de formamide peuvent se dédoubler en eau et en acide prussique :



Formiate de potasse, $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{OK} \end{array} \right.$. — Cristaux anhydres, prismes ou octaè-

dres à base rhombe; déliquescents; ils décrépitent par la chaleur et fondent à 150°. Il cristallise difficilement et ne se dissout que peu dans l'alcool.

Bineau² a préparé un biformiate de potasse en dissolvant du formiate neutre dans l'acide formique concentré et chaud. Il se dépose par refroidissement des aiguilles cristallines; l'eau mère évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et de la potasse fournit une masse cristalline sans odeur, fortement acide, déliquescente et très soluble, répondant à la formule C HK O^3 . $\text{C H}^2\text{O}^3$. Selon Heintz³, le biformiate de potasse n'existerait pas.

Formiate de soude, $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{O Na} \end{array} \right.$ + H^2O (efflorescent) et plus souvent

$\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{O Na} \end{array} \right.$. — Le sel anhydre se sépare en prismes rhomboïdaux, surmon-

tés par des octaèdres, inaltérables à l'air sec, solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Fond à 200°, et se décompose au rouge sombre en donnant de l'hydrogène et de l'oxalate, $2(\text{CHNaO}^2) = \text{C}^2\text{Na}^2\text{O}^3 + \text{H}^2$.

Le biformiate de soude se préparerait, d'après Bineau, de la même façon que le sel acide de potasse, auquel il ressemblerait en tous points. Suivant Heintz, ce sel n'existe pas.

Formiate de lithine, $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{OLi} \end{array} \right.$ + H^2O . — Beaux prismes romboïdaux;

inaltérables à l'air, perdant leur eau de cristallisation à 100°.

1. *Berichte*, t. XII, p. 972.

2. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XIX, p. 291.

3. *Poggend. Ann.*, t. XCVIII, p. 462.

Formiate de mangnésie, $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{O} \frac{\text{Mg}}{2} \end{array} \right. + \text{H}^2\text{O}$. — Prismes rhomboï-

daux, microscopiques, solubles dans 13 parties d'eau; légèrement efflorescent, insoluble dans l'alcool.

Formiate de chaux, $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{O} \frac{\text{Ca}}{2} \end{array} \right.$. — Soluble dans 8 ou 10 parties d'eau;

crystallise difficilement en cristaux anhydres, rhombiques; insoluble dans l'alcool et l'éther; fournit de l'esprit de bois à la distillation.

Formiate de strontiane, $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{O} \frac{\text{Sr}}{2} \end{array} \right. + \text{H}^2\text{O}$. — Prismes rhomboïdaux,

transparents, perdant leur eau à 100°, assez solubles dans l'eau.

Les cristaux présentent l'hémiédrie non superposable¹; dans les uns, la facette hémiédrique est disposée à droite, dans les autres elle se trouve à gauche. Chaque variété fournit par recristallisation à peu près quantités égales des deux espèces de cristaux. L'asymétrie cristallographique n'est pas liée à l'apparition du pouvoir rotatoire. Une solution légèrement sursaturée de formiate de strontiane, étant additionnée d'un cristal droit, ne fournit jusqu'à la fin que des cristaux droits; une semblable solution mise en contact avec un cristal gauche donne uniquement des cristaux gauches.

Formiate de baryte, $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{O} \frac{\text{Ba}}{2} \end{array} \right.$. — Grands prismes orthorhombiques

brillants; solubles dans 4 à 5 parties d'eau, insolubles dans l'alcool, anhydres, inaltérables à l'air.

Formiate de zinc, $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{O} \frac{\text{Zn}}{2} \end{array} \right. + \text{H}^2\text{O}$. — Prismes clinorhombiques;

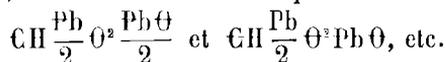
solubles dans 24 parties d'eau à 19°, insolubles dans l'alcool.

Formiate de plomb, $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{O} \frac{\text{Pb}}{2} \end{array} \right.$. — Aiguilles brillantes; peu solubles

à froid dans l'eau (65 parties à 16°), plus solubles à chaud (55 parties

1. Pasteur, *Ann. de Phys. et de Chim.*, (3), t. XXXI, p. 93.

à 100°), insolubles dans l'alcool. Par l'ébullition du sel neutre avec de l'oxyde de plomb, il se forme des sels basiques



Formiate mercurieux, $\text{C} \begin{cases} \text{O}'' \\ \text{H}'' \\ \text{O} \frac{\text{Hg}^2}{2} \end{cases}$. — Paillettes nacrées, grasses au

toucher, solubles dans 520 parties d'eau à 17°, décomposables par la chaleur. S'obtient en dissolvant l'oxyde mercurique dans l'acide formique étendu et chaud; l'oxyde mercurique est ramené promptement à l'état d'oxyde mercurieux, avec dégagement d'acide carbonique.

Formiate d'argent, $\text{C} \begin{cases} \text{O}'' \\ \text{H}'' \\ \text{OAg} \end{cases}$. — Paillettes blanches, déposant de

l'argent métallique par l'ébullition avec l'eau.

Éthers formiques.

Éther méthylformique, CHMeO^2 . — Il fut préparé en 1855 par MM. Dumas et Péligot¹ en distillant un mélange de parties égales en poids de sulfate de méthyle et de formiate de soude sec. En chauffant légèrement, on détermine la réaction : la température s'élève d'elle-même et il passe un liquide très volatil, que l'on condense dans un récipient bien refroidi. Le produit est redistillé sur du formiate de soude, puis seul au bain-marie.

Volhard² prescrit la méthode suivante : On fait couler peu à peu 150 parties d'alcool méthylique récemment saturé d'acide chlorhydrique dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un récipient bien refroidi, contenant 100 parties de formiate de chaux. La réaction assez vive qui se produit étant terminée, on reverse dans le ballon le liquide qui a passé, et, après courte digestion, on redistille au bain-marie. On lave le liquide avec de l'eau saturée de sel marin et contenant un peu de carbonate de soude, on le verse sur un excès de chlorure de calcium anhydre en poudre³, puis on distille au bain-marie, en mettant de côté les premières parties contenant du chlore.

Après avoir comparé les diverses méthodes de préparation du formiate de méthyle, MM. Bardy et Bordet⁴ se sont arrêtés au procédé suivant : Dans un ballon contenant du formiate de soude séché à 140° et pulvé-

1. *Annales de Chim. et de Phys.*, t. LVIII, p. 48.

2. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXVI, p. 128.

3. L'éther s'unit peu à peu au chlorure de calcium avec dégagement de chaleur, en formant une masse solide.

4. *Annales de Chim. et de Phys.*, (5), t. XVI, p. 561.

risé, on introduit, d'un seul coup et en agitant, un mélange d'alcool méthylique et d'acide chlorhydrique aqueux; les trois corps sont réunis en proportions équivalentes, avec un léger excès d'alcool méthylique. Le ballon communique avec un serpentin ascendant, entouré d'eau froide qu'on ne renouvelle pas; celui-ci est en relation avec un second serpentin descendant, soigneusement refroidi. Le ballon est progressivement chauffé au bain-marie jusqu'à l'ébullition, que l'on maintient quelque temps. Lorsque l'eau du premier réfrigérant atteint 45°, l'opération est terminée. Le liquide condensé, agité avec quelques gouttes de soude et rectifié au bain-marie est du formiate pur. 2 kilogrammes de sel donnent ainsi 1610 grammes d'éther pur (théorie 1764).

Cet éther, saponifié aisément par une quantité équivalente de soude caustique à 50°, que l'on ajoute peu à peu en refroidissant, fournit de l'alcool méthylique pur.

L'éther méthylformique est liquide, incolore, bout à 50°,4 sous une pression de 712 millimètres, entre 51°,6 et 52°,4 sous une pression de 764,8 millimètres; densité à 0° = 0,9928.

En dirigeant du chlore sec dans l'éther méthylformique placé dans un ballon bien refroidi, muni d'un reflux, le gaz est énergiquement absorbé. On peut isoler par fractionnement une petite quantité d'un produit bouillant vers 100° et qui paraît être le formiate de méthyle monochloré¹ $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{O}^2$.

L'absorption du chlore par l'éther, d'abord très active, surtout sous l'influence de la lumière, se ralentit peu à peu, et il faut dix à quinze jours pour saturer complètement 20 à 25 grammes d'éther. Le liquide ainsi obtenu passe en grande partie entre 176 et 190°. Par rectifications successives on parvient à isoler facilement un liquide bouillant de 180 à 185°, d'une densité de 1,724 à 12°, d'une odeur forte et suffocante.

Sa composition répond à la formule $\text{C}\text{Cl}(\text{C}\text{Cl}^2)\text{O}^2$ de l'éther méthylformique perchloré. Il représente un polymétamère de l'oxychlorure de carbone :



A une température de 520 à 550°, il se dédouble, en effet, d'après l'équation précédente².

Éther éthylformique, CH_2EtO^2 . — Cet éther a été préparé par Liebig en distillant un mélange de 6 parties d'alcool à 90 pour 100, 7 parties de formiate de soude et 100 parties d'acide sulfurique.

On verse peu à peu l'acide dans le mélange d'alcool et de formiate, en refroidissant, puis on distille. Le produit distillé est mélangé par

1. Henry, *Berichte*, t. IV, p. 742.

2. Cahours, *Annales de Chim. et de Phys.*, (3), t. XIX, p. 342.

portions avec son volume d'un lait de chaux refroidi à 0°; l'éther qui surnage est décanté et séché sur le chlorure de calcium.

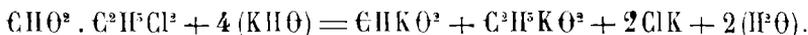
M. Lorin fait réagir l'acide formique à l'état naissant sur l'alcool. A cet effet, il ajoute à de la glycérine saturée¹ de l'acide oxalique et de l'alcool en proportions à peu près équivalentes. La décomposition de l'acide oxalique en acide carbonique et acide formique s'effectue également d'après l'équation



L'acide formique naissant réagit sur l'alcool; on ramène les vapeurs dans la cornue et on ne distille que quelque temps après que la décomposition est complète; l'éther formique contient une petite quantité d'éther oxalique. Cette méthode s'applique en général à la préparation des éthers formiques; il suffit de remplacer l'alcool ordinaire par d'autres alcools.

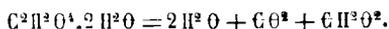
L'éther formique est liquide, d'une odeur forte et agréable, rappelant celle des noyaux de pêche. Il bout à 54°,5 sous une pression de 750 millimètres; densité à 0° = 0,9356; soluble dans 9 parties d'eau à 18°; la solution aqueuse se saponifie facilement. Le phénomène est plus rapide sous l'influence des alcalis et de l'ammoniaque caustique.

L'éther formique, exposé à un courant de chlore sec à la température ordinaire, ne commence à dégager une quantité assez sensible d'acide chlorhydrique qu'après deux heures environ d'action; pendant tout le temps de l'expérience, malgré que l'acide chlorhydrique se dégage par torrents, la température ne s'élève pas. Au début, il se sépare de l'éther chlorhydrique et de l'acide formique. Lorsque l'action commence à se ralentir, on élève légèrement la température. Après 36 à 40 heures, pour 100 grammes de matière, l'action s'arrête. On distille lentement sans dépasser 90°. Ce qui reste dans la cornue est versé dans l'eau et la partie non dissoute est séchée dans une cloche au-dessus de l'acide sulfurique et de la chaux. On obtient ainsi un liquide limpide, d'une odeur aromatique, soluble dans l'alcool et l'éther, décomposable par la chaleur, d'une densité de 1,261 à 16°, et dont la composition correspond à la formule $C^2H^2O^2 \cdot C^2H^2Cl^2$. Avec les alcalis il se dédouble facilement, d'après l'équation

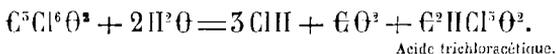


En épuisant l'action du chlore, sous l'influence de la lumière solaire, Cloëz a obtenu l'éther formique perchloré, $CClO^2 \cdot C^2Cl^2$. Liquide inco-

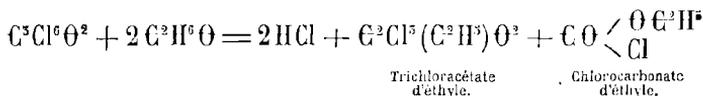
1. Par glycérine saturée on entend une glycérine avec laquelle on a décomposé assez d'acide oxalique, en distillant à chaque fois sans addition d'eau, pour que le rendement en acide formique à 56 pour 100 soit exactement celui qui correspond à la nouvelle dose d'acide oxalique cristallisé que l'on ajoute :



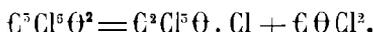
lore, d'une odeur suffocante, bouillant vers 200° avec décomposition partielle; densité = 1,705 à 18°. Sous l'influence de l'eau ou de l'humidité, il se transforme d'après l'équation



Avec l'alcool on a



Au rouge, l'éther formique perchloré se dédouble en chlorure d'acétyle trichloré et en oxychlorure de carbone :



Il est identique avec l'acétate de méthyle perchloré ¹.

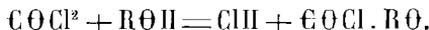
Éther propylformique, $C^3H^7O^2 \cdot C^2H^6$. — Liquide bouillant à 83°. Densité = 0,9188 à 0°.

Éther isobutylique, $C^4H^9O^2 \cdot C^2H^6$. — Liquide bouillant à 98°.5. Densité = 0,8845 à 0°.

Éther isoamylique, $C^5H^{11}O^2 \cdot C^2H^6$. — Liquide bouillant à 116°. Densité = 0,8809 à 15°. Se prépare par la méthode de M. Lorin.

II. Substitutions à l'hydrogène lié à C-O dans C $\begin{cases} O \\ H \\ O H \end{cases}$

Acide formique monochloré, Cl. C-O. O-H. — Il n'est pas connu en liberté; mais on peut envisager comme étant ses éthers, Cl. C-O. O-R, les produits qui résultent de l'action de l'oxychlorure de carbone sur les alcools, produits découverts et étudiés par M. Dumas ². Dans cette réaction, l'oxychlorure de carbone C^2OCl^2 n'échange que la moitié de son chlore contre le résidu O-R de l'alcool. On a



En absorbant 15 litres d'oxychlorure par 50 grammes d'alcool absolu, M. Dumas constata une élévation de température, et, en ajoutant de l'eau au liquide, il a vu se séparer une couche huileuse dense, qui, rectifiée sur du chlorure de calcium et de la litharge, offrait tous les caractères d'un véritable éther.

Éther méthylrique. — Liquide incolore, fluide, d'une odeur pénétrante, plus pesant que l'eau, bouillant entre 66°,5 et 67°,5 (V. Mayer et Vurster), vers 73° (Boutlerow).

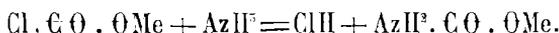
1. Cloëz, *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XVII, p. 297 et 511.

2. *Annales de Chimie et de Physique*, t. LIV, p. 225; t. LVIII, p. 52.

Il brûle avec une flamme verte.

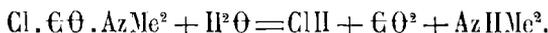
On fait arriver de l'esprit de bois dans un ballon rempli de gaz phosphogène; la température s'élève beaucoup et la réaction se termine en quelques instants; l'éther se sépare sous la forme d'une huile pesante, qu'une addition d'eau achève de précipiter. Il est séparé de l'eau, rectifié sur un grand excès de chlorure de calcium et de massicot et digéré sur du chlorure de calcium en morceaux.

Avec l'ammoniaque caustique, il donne lieu à une réaction assez énergique; il se forme beaucoup de sel ammoniac et un produit déliquescant, cristallisable en aiguilles, l'uréthylane ou carbamate de méthyle :

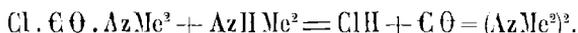


L'éther méthylformique perchloré obtenu par l'action du chlore sur l'éther méthylformique représente le dérivé chloré de cet éther, $\text{Cl. } \Theta \text{O. } (\Theta \text{Cl}^{\text{I}}) \Theta$.

La diméthylamine réagit sur l'oxychlorure de carbone dissous dans la benzine, en donnant l'amide diméthylchloroformique $\text{Cl. } \Theta \text{ . AzMe}^{\text{II}}$; on chasse la benzine par distillation; le résidu est lavé avec de l'eau glacée, séché sur le chlorure de calcium et rectifié plusieurs fois; on obtient un liquide d'une odeur spéciale, bouillant à 165° , soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone, décomposable par l'eau :



Si la diméthylamine est en excès, on obtient l'urée tétraméthylque :



Éther éthylique. — M. Dumas a obtenu cet éther en introduisant de l'alcool absolu (30 grammes) dans un ballon de 15 litres de capacité contenant du gaz phosphogène. Ce liquide s'échauffe par suite de l'absorption du gaz; si l'on y ajoute son volume d'eau, il se précipite un liquide huileux, que l'on rectifie sur du chlorure de calcium et du massicot.

Il vaut mieux diriger un courant lent d'oxychlorure de carbone dans de l'alcool absolu bien refroidi¹.

1. On obtient facilement un courant de gaz phosphogène en suivant les prescriptions de Wilm et Wischin (*Ann. Chem. und Pharm.*, t. CXLVII, p. 150). Le chlore et l'oxyde de carbone secs et purs, préparés par les méthodes connues, arrivent en quantités à peu près équivalentes, avec un léger excès de ΘO , au fond d'un grand ballon en verre blanc de 10 litres de capacité exposé à la lumière directe ou diffuse; le mélange des deux gaz déjà en partie combinés se rend de là au fond d'un second ballon de même capacité, également éclairé, où s'achève la réaction et au sortir duquel l'oxychlorure de carbone à peu près pur ou tout au plus mélangé d'un peu d'oxyde de carbone se rend dans l'alcool refroidi. Les deux ballons se remplacent souvent par une série de petits flacons communiquant les uns avec les autres, exposés à la lumière. L'expérience réussit d'autant mieux que la radiation lumineuse est plus intense. On peut cependant opérer à la lumière diffuse, en marchant plus lentement.

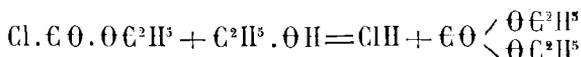
L'éther éthylechloroxycarbonique ou éthylformique chloré $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5$ est liquide, incolore, neutre; il bout à 94° sous une pression de 775 millimètres; densité à $15^\circ = 1,153$; odeur agréable lorsqu'il est dilué, suffocante si la vapeur est pure.

Il brûle avec une flamme verte.

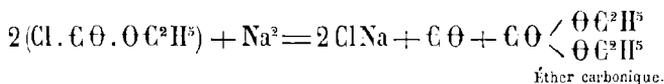
Sous l'influence d'une température un peu élevée, il se dédouble en chlorure d'éthyle et en acide carbonique :



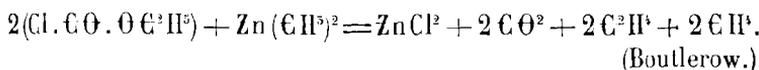
A la température ordinaire, il réagit lentement sur un excès d'alcool, pour donner de l'acide chlorhydrique et de l'éther carbonique :



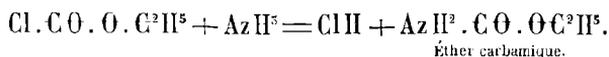
Le sodium donne nettement



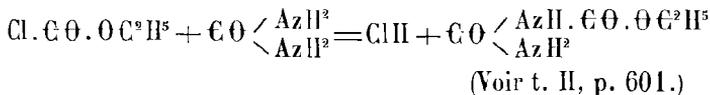
Avec le zinc-méthyle la réaction est énergique :



Avec l'ammoniaque on a facilement



1 équivalent d'urée chauffé avec 1 équivalent d'éther chloroxycarbonique, dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux, réagit pour donner de l'allophanate d'éthyle :



Le dérivé perchloré de l'éther chloroformique est identique avec l'éther éthylformique perchloré.

Éther propylechloroformique, $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^3 \text{H}^7$. — Le gaz phosgène réagit sur l'alcool propylique aussi facilement que sur l'alcool éthylique. Le produit, lavé à l'eau et séché rapidement avec du chlorure de calcium, passe à la rectification entre 90 et 160° ; la majeure partie distille entre 120 et 130° et se compose d'éther propylechloroformique presque pur; on ne peut le purifier davantage par distillation fractionnée, attendu qu'il se décompose facilement.

Liquide dense, à odeur piquante, irritant les yeux¹.

1. Rømer, *Berichte*, t. VI, p. 1101.

Éther isobutylchloroformique, $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^3\text{H}^7 \cdot \text{O}$. — Il se prépare facilement en dirigeant dans de l'alcool isobutylique un courant de gaz phosgène; celui-ci est énergiquement absorbé, avec dégagement abondant de gaz chlorhydrique. Après saturation on obtient un liquide qui, lavé à l'eau et rapidement séché sur le chlorure de calcium, constitue l'éther chloré. On ne peut le rectifier, car il se détruit vers 140° , point auquel il commence à bouillir¹.

Acide amidiformique, $\text{AzH}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$. — Voir *Acide carbamique*, t. II, p. 559.

III. Substitutions au groupe OH.

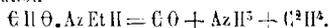
<i>Chlorure de formyle</i> . . . C	{	$\begin{matrix} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	} N'existent pas; se décomposent au moment de leur formation en ClH , BrH , etc. et CO .
<i>Bromure de formyle</i> . . . C	{	$\begin{matrix} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{Br} \end{matrix}$	
<i>Cyanure de formyle</i>	{	
<i>Sulfocyanure de formyle</i>	{	
<i>Iodure de formyle</i>	{	

<i>Acide formique anhydre</i> C	{	$\begin{matrix} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{O} \end{matrix}$	} n'existe pas; se dédouble en CO' et en $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2$.
	{	$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O}'' \end{matrix}$	

<i>Formamide</i> C	{	$\begin{matrix} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{AzH}^2 \end{matrix}$	(Voir t. II, p. 562.)
------------------------------	---	--	-----------------------

<i>Méthylformamide</i> C	{	$\begin{matrix} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{Az MeH} \end{matrix}$	Liquide épais, inodore; densité = 1,011 à 19° , bout à 190° (Linnemann), entre $180-185^\circ$ (Gautier); miscible à l'eau et à l'alcool, insoluble dans l'éther, brûle avec une flamme bordée de violet. L'acide phosphorique anhydre la dédouble en oxyde de carbone et en méthylamine. Le chlorure de zinc fondu la dédouble en oxyde de carbone, ammoniac et carbure d'hydrogène. La potasse concentrée la transforme facilement en acide formique et en méthylamine.
------------------------------------	---	---	---

<i>Ethylformamide</i> C	{	$\begin{matrix} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{Az EtH} \end{matrix}$	Liquide épais, inodore; densité = 0,952 à 21° , bout de 196 à 197° ; miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Avec le chlorure de zinc, elle se dédouble d'après l'équation
-----------------------------------	---	---	---

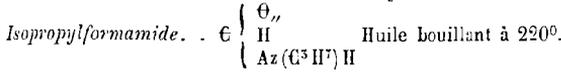


L'acide phosphorique anhydre la change en ammoniac et produits gazeux. Une ébullition prolongée la décompose en oxyde de carbone.

<i>Diéthylformamide</i> C	{	$\begin{matrix} \text{O}'' \\ \text{H} \\ \text{Az Et}^2 \end{matrix}$	Liquide épais, incolore; densité = 0,908 à 19° , bout de 175 à 178° ; ne se congèle pas à -20° , miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Le chlorure de zinc la
-------------------------------------	---	--	---

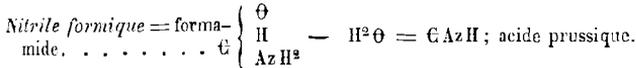
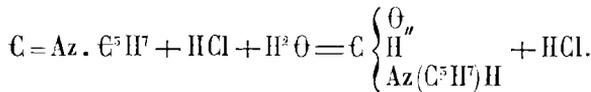
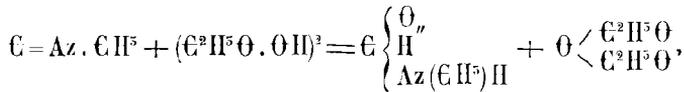
1. Nylius, *Berichte*, t. VI, p. 972.

transforme en oxyde de carbone, ammoniacque et éthylène.

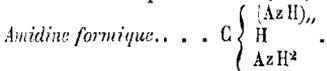


Les amides formiques substituées (éthyl, diéthyl, méthylformamides) se forment facilement par l'évaporation au bain-marie des solutions aqueuses des formiates de méthylamine, d'éthylamine et de diéthylamine. La distillation du résidu complète la réaction. On isole l'amide du produit distillé par addition à froid de carbonate de potasse et on fractionne l'huile qui se sépare.

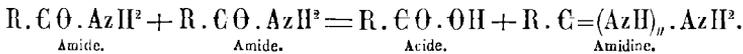
Ils prennent encore naissance par l'action de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique sur les carbylamines correspondantes :



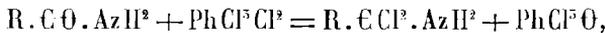
(Voir t. II, p. 580.) Pour les cyanures métalliques simples ou doubles (voir t. VI, Composés métalliques).



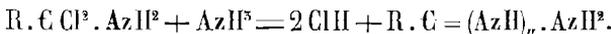
Dans certaines conditions, notamment sous l'influence de l'acide chlorhydrique à chaud, 2 molécules d'une amide peuvent réagir l'une sur l'autre, en échangeant l'un des groupes AzH² contre ΘH formé au dépens de O_{''} et de H du groupe AzH² appartenant à la même molécule :



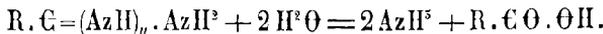
On peut aussi remplacer dans une molécule d'amide O_{''} par Cl³ au moyen du perchlore de phosphore,



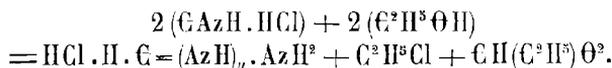
puis substituer AzH à Cl³ par l'action du chlorure sur l'ammoniaque,



Les corps ainsi formés s'unissent à une molécule d'acide et se dédoublent, en fixant de l'eau, en ammoniacque et en acide :

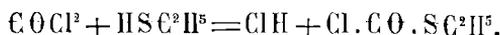


Le chlorhydrate de formamidine s'obtient en faisant réagir l'alcool absolu sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique ; la réaction est énergique :



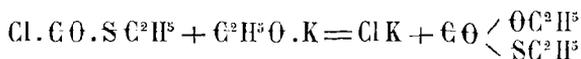
Ce sel est soluble, déliquescent, fusible à 81° ; il cristallise en grains dans l'alcool ; à 100° il se dédouble en chlorhydrate d'ammoniaque et en acide cyanhydrique. Il donne un chloroplatinate soluble, cristallisable en octaèdres à base carrée.

Acide thioformique, $\text{H} \text{C} \text{O} \cdot \text{SH}$. — Par l'action de l'oxychlorure de carbone sur le mercaptan on obtient l'éther de l'acide chlorothioformique :

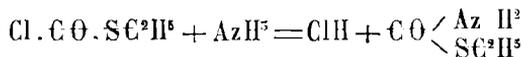


Liquide, bouillant à 156° ; densité 1,184.

Avec l'alcoolate de potassium il donne un éther semisulfocarbonique :



Avec AzH^5 on a



Aldéhyde formique, $\text{CH}^2\text{O} = \text{C} \begin{cases} \text{O}'' \\ \text{H}'' \\ \text{H} \end{cases}$, *oxyméthylène*. — Il prend faci-

lement naissance lorsqu'on met de l'air chargé de vapeurs d'alcool méthylique en contact avec une spirale chaude en fil de platine.

L'appareil dont on peut faire usage se compose d'un flacon à trois tubulures, de deux litres de capacité. On y introduit de l'alcool méthylique chaud, de manière à former une couche de 5 centimètres environ d'épaisseur. L'une des tubulures sert à fixer un tube ouvert aux deux bouts, dont l'extrémité inférieure affleure le liquide ; la seconde porte, fixée à un bouchon, la spirale en fil de platine, descendant également jusqu'à la surface de l'alcool ; à la troisième s'adapte un tube réfrigérant, mis en communication avec un récipient tubulé et deux flacons laveurs contenant de l'eau. Au moyen d'une trompe à eau, on provoque une aspiration rapide d'air à travers tout le système, puis on enfonce dans le flacon la spirale métallique rougie.

En réglant convenablement le courant d'air, on maintient la spirale à l'incandescence pendant des journées entières et l'on obtient sans peine une centaine de grammes de liquide distillé, contenant de l'aldéhyde formique, reconnaissable à son odeur forte, à la propriété qu'il a de

réduire le nitrate d'argent ammoniacal et de jaunir par la potasse, avec séparation d'une huile jaune qui rappelle par son odeur la résine aldéhyde.

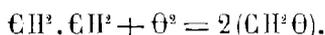
Volhard obtient l'aldéhyde formique en construisant une *lampe sans flamme* alimentée par l'esprit de bois.

Ces deux méthodes ne fournissent que des solutions étendues d'aldéhyde, contenant au plus 1 p. 100.

On arrive à de meilleurs résultats en procédant comme il suit (Hofmann) :

Un courant d'air chargé de vapeurs d'alcool méthylique est dirigé à travers un tube en platine, d'un diamètre suffisant et rempli de faisceaux en fil de platine fin ; au début on chauffe légèrement le tube. L'appareil une fois mis en activité peut fonctionner indéfiniment, en restant incandescent. Le liquide que l'on condense dans les récipients disposés comme ci-dessus contient au moins 5 p. 100 d'aldéhyde. En expulsant l'alcool méthylique par distillation ménagée et en concentrant ensuite par congélation, on peut élever à 10 p. 100 et plus la teneur en aldéhyde.

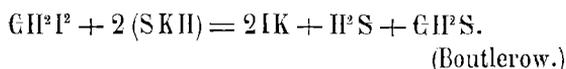
On obtient également de l'aldéhyde formique par la combustion incomplète de l'éthylène. On fait passer à travers un tube en verre chauffé au rouge *très sombre* un mélange d'oxygène et d'éthylène contenant 3 à 4 volumes de carbure pour 1 volume d'oxygène. Avec ces proportions le mélange ne peut pas détoner et on a assez nettement



L'aldéhyde formique possède une odeur très forte et suffocante, rappelant un peu celle de l'oxychlorure de carbone. Ses solutions aqueuses saturées par l'hydrogène sulfuré déposent un précipité jaunâtre, à odeur alliée, qui se dissout à chaud, après que l'on a ajouté au liquide son volume d'acide chlorhydrique et qui se sépare alors par refroidissement sous forme de fines aiguilles, fusibles à 218°, volatiles sans décomposition, peu solubles dans l'eau bouillante, plus solubles dans l'alcool. Leur composition est représentée par la formule brute CH^2S . On a donc



Ce sulfure de méthylène est le même corps que celui obtenu par M. A. Girard en réduisant le sulfure de carbone par l'hydrogène naissant ; il est également identique avec le produit de l'action de l'iode de méthylène sur le sulfure de sodium :



En se fondant sur les données suivantes, Hofmann attribue au sulfure de méthylène un poids moléculaire égal à 3 (CH^2S). Si à une solution

alcoolique de ce corps on ajoute un excès de nitrate d'argent et si on fait cristalliser le précipité obtenu au sein d'une solution aqueuse chaude de nitrate d'argent, on obtient de fines aiguilles renfermant $\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^5 \cdot \text{AzO}^5\text{Ag}$; au contraire, le même précipité recristallisé par solution dans l'eau pure fournit de beaux feuilletés irisés contenant $3(\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^5) \cdot \text{AzO}^5\text{Ag}$. La solution du composé sulfuré bouillie avec le perchlorure de platine donne un précipité de formule $(\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^5)^3 \cdot \text{PtCl}^4$.

Trioxyméthylène, $\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^5$. — Par analogie on peut attribuer la formule $\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^5$ au polymère de l'aldéhyde formique, qui prend naissance toutes les fois qu'une solution aqueuse de ce dernier est abandonnée à elle-même pendant quelque temps. Ce polymère solide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et se présentant sous forme d'une masse blanche, indistinctement cristalline, est identique avec le produit obtenu par Boutlerow en faisant réagir l'iodure de méthylène sur l'oxyde d'argent ou mieux sur l'oxalate d'argent :

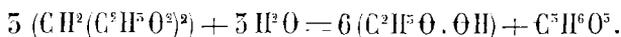


produit d'abord désigné sous le nom de *dioxyméthylène*.

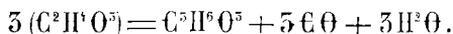
La densité de vapeur de ce polymère ne permet pas de juger la question touchant son poids moléculaire. Cette densité conduit, en effet, à la formule simple $\text{C}^1\text{H}^2\text{O}$. Mais tout porte à établir qu'à l'état de vapeur le corps s'est dédoublé en plusieurs molécules d'aldéhyde formique reconnaissable à sa forte odeur.

On obtient encore le trioxyméthylène dans les conditions suivantes :

Le diacétate de méthylène chauffé avec de l'eau à 100° se dissout et se décompose. La solution évaporée dans le vide laisse un résidu de trioxyméthylène :



Le glycolate de chaux chauffé entre 170 et 180° avec 6 à 8 parties d'acide sulfurique monohydraté donne



On arrive au même résultat en chauffant l'acide glycolique seul entre 200 et 240° .

Dans une cornue tubulée spacieuse on introduit le glycolate de chaux séché à 190° , on l'arrose avec 6 à 8 parties d'acide sulfurique monohydraté ; puis on chauffe rapidement à $170-180^\circ$ en plongeant la boule du thermomètre dans le mélange, afin de soustraire le trioxyméthylène à l'action ultérieure et destructive de l'acide sulfurique. On arrête l'opération dès que l'on voit apparaître des gouttes liquides dans le col de la cornue. Le produit qui tapisse les parois du col est détaché et sublimé

à une température de 150°. Le rendement est de 6 p. 100 du poids du glycolate de chaux employé, le quart environ de la quantité théorique¹.

M. Renard² l'a obtenu par l'électrolyse de la glycérine, du glycol, de la mannite et du glucose acidulés avec de l'acide sulfurique étendu.

Le trioxyméthylène forme une masse cristalline indistincte, fusible à 152°, sublimable au-dessous de 100°, n'ayant pas d'odeur à froid, mais développant une forte odeur d'aldéhyde formique à chaud; il est soluble dans l'eau bouillante.

Avec le biiodure de phosphore il se convertit en biiodure de méthylène.

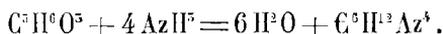
Bouilli avec un lait de chaux, il donne de l'acide formique et une substance sucrée amorphe.

L'oxyde d'argent le convertit par oxydation en acide formique.

Il s'unit à l'acide chlorhydrique gazeux en fournissant une huile dense, décomposable par l'eau.

Si l'on dirige lentement de l'ammoniaque sèche sur du trioxyméthylène en poudre, la température s'élève, il se sépare de l'eau et, en chauffant un peu vers la fin, on voit le trioxyméthylène se convertir en un magma cristallin grenu. Les cristaux obtenus sont solubles dans l'alcool bouillant et s'en déposent après refroidissement et évaporation spontanée en prismes ou en rhomboédres obtus, brillants. Ce corps a reçu le nom d'*hexaméthylène-amine*; sa composition est représentée par la formule $Az[Az(CH^2)^3]^5$.

Il prend naissance d'après l'équation



Cette base est monacide; son chlorhydrate $C^3H^3Az^4ClH$ est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, fusible et décomposable par la chaleur; il donne avec le bichlorure de platine un précipité composé d'octaèdres jaunes. La base est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants, peu soluble dans l'alcool froid; son odeur rappelle la souris; à chaud elle a une réaction alcaline.

2° GROUPE CARBONIQUE.

Acide carbonique, $C\theta^2$.

Envisagé comme dérivé du formène, l'acide carbonique anhydre a une constitution exprimée par $C \begin{Bmatrix} \theta'' \\ \theta'' \end{Bmatrix}$.

Les carbonates neutres $C\theta^2.M^2O$ ou $C \begin{Bmatrix} \theta'' \\ \theta M \end{Bmatrix}$ correspondent à un acide

1. Heintz, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVI, p. 45.

2. *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XVII, p. 505.

non isolable $\text{C} \begin{cases} \text{O}'' \\ \text{O}''\text{H} \\ \text{O}''\text{H} \end{cases}$. Il est probable qu'il se dédouble trop facilement

en $\text{C} \begin{cases} \text{O}'' \\ \text{O}'' \end{cases} + \text{H}^2\text{O}$.

Les carbonates seront étudiés dans la chimie des métaux; nous ne parlerons ici que des éthers. On en connaît deux variétés : éthers neutres

$\text{C} \begin{cases} \text{O}'' \\ (\text{R}''\text{O})_2 \end{cases}$; éthers acides $\text{C} \begin{cases} \text{O}'' \\ \text{R}''\text{O} \\ \text{H}''\text{O} \end{cases}$ donnant des sels $\text{C} \begin{cases} \text{O}'' \\ \text{R}''\text{O} \\ \text{M}''\text{O} \end{cases}$.

I. *Éther méthylcarbonique*, $\text{C} \begin{cases} \text{O}'' \\ (\text{Me}''\text{O})_2 \end{cases}$. — Coucner¹ n'a pu réussir à obtenir le carbonate de méthyle par l'action de l'iode de méthyle sur le carbonate d'argent en tube scellé. La réaction est trop énergique et provoque une détonation. L'éther méthylchloroformique et le méthylate de sodium ne fournissent pas non plus de résultat convenable. On arrive à une meilleure solution en chauffant longtemps l'éther méthylchloroformique brut, aqueux, en contact avec de l'oxyde de plomb, dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux; on distille et on purifie l'éther par lavages à l'eau et par fractionnements répétés.

Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'éther méthylchloroformique par des distillations répétées sur l'oxyde de plomb.

Liquide incolore, bouillant à 90°,6 (Carré), plus dense que l'eau; densité, 1,065 à 17°; miscible à l'alcool éthylique et à l'alcool méthylique, ainsi qu'à l'éther; l'eau en dissout des quantités appréciables, que l'on peut séparer par addition de chlorure de calcium; odeur étherée agréable.

Indice de réfraction à 23°, 1,5748.

Se solidifie à -0°,5 en cristaux volumineux semblables à ceux de la glace, fusibles à +0°,5².

En dirigeant un courant de chlore sec à travers l'éther méthylcarbonique exposé à la lumière *directe* du soleil, on provoque un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Après plusieurs jours de réaction, on voit se séparer des cristaux incolores d'éther méthylcarbonique perchloré

$\text{C} \begin{cases} \text{O}'' \\ \text{C}''\text{Cl}^3\text{O} \\ \text{C}''\text{Cl}^3\text{O} \end{cases}$. La masse étant devenue solide, on chasse le chlore et l'acide

chlorhydrique par un courant d'acide carbonique. Les cristaux sont exprimés, lavés avec un peu d'éther absolu et exposés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Ce corps fond entre 78 et 79°, se volatilise déjà à la température ordi-

1. *Berichte*, t. XIII, p. 1697.

2. Rose, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CCV, p. 251.

naire et distille sans décomposition à la pression ordinaire; à 200°, en tubes scellés, il commence à se décomposer; odeur désagréable, suffocante; attaque les muqueuses. L'éther le dissout et l'abandonne facilement sous forme de cristaux.

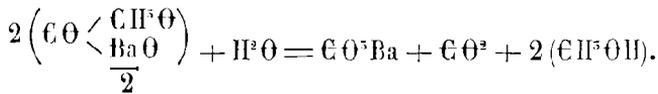
II. *Acide méthylcarbonique*, $\text{C}\Theta \begin{matrix} \diagup \text{OII} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{matrix}$. — Il n'existe pas libre.

MM. Dumas et Péligot préparent son sel barytique en dirigeant un courant d'acide carbonique sec dans une solution de baryte anhydre dans l'alcool méthylique sec. Cette solution renferme le composé $\text{CII}^{\text{v}} \cdot \Theta \frac{\text{Ba}}{2}$

qui fixe directement $\text{C}\Theta^2$, en donnant $\text{C}\Theta \begin{matrix} \diagup \text{CII}^{\text{v}}\Theta \\ \diagdown \text{Ba}\Theta \end{matrix} \frac{2}{2}$. Le sel barytique,

produit ainsi par simple addition, étant insoluble dans l'alcool, se précipite sous la forme d'une matière blanche, à éclat nacré.

Ce sel se dissout dans l'eau, mais la solution ne tarde pas à se décomposer, en donnant un précipité de carbonate de baryte et un dégagement d'acide carbonique. A chaud, le dédoublement est immédiat et rapide :



(Dumas et Péligot.)

III. *Éther éthylcarbonique*, $\text{C} \left\{ \begin{matrix} \text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5\Theta \end{matrix} \right\}^2$. — *Préparation*. — 1° On fait réagir l'iode d'éthyle sur son poids de carbonate d'argent. On chauffe pendant longtemps au bain-marie, en tube scellé, jusqu'à ce que la masse soit devenue solide et pulvérulente, puis on distille au bain d'huile, en fractionnant et en recueillant ce qui passe vers 126°¹.

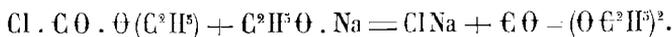
2° Ettling² l'a découvert en faisant réagir le sodium ou le potassium sur l'éther oxalique sec, vers 130°. Il se dégage de l'oxyde de carbone, et, lorsque l'action du métal alcalin est épuisée, il reste une masse extractive demi-solide qui, traitée par l'eau, se partage en un produit rouge, résineux, soluble et en éther carbonique qui surnage. On le purifie par lavage à l'eau, distillation avec la vapeur d'eau, dessiccation et rectification sur du sodium, et enfin rectification finale. On remplace avec avantage le sodium par l'alcoolate de sodium sec. 1 molécule d'alcoolate $\text{C}^2\text{H}^5\Theta\text{Na}$ dédouble jusqu'à 4 molécules d'éther oxalique, d'après l'équation



1. Ph. de Clermont, *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 558.

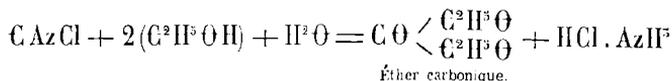
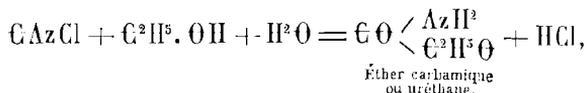
2. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XXIX, p. 18.

3° L'éther éthylchloroformique réagit sur l'éthylate de sodium et donne

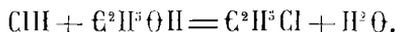


On laisse tomber goutte à goutte l'éther chloroformique dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium. Le liquide est distillé au bain-marie, puis au bain d'huile. Cette méthode est générale et s'applique aux autres éthers carboniques.

4° Une solution de chlorure de cyanogène dans l'alcool, abandonnée à elle-même, dépose au bout de quelques jours du sel ammoniac. La réaction s'établit quelquefois brusquement et avec tant d'énergie que les vases sont brisés. On ajoute un peu d'eau à l'alcool absolu saturé de chlorure de cyanogène; le liquide, enfermé dans des ballons à long col, scellés, est exposé au soleil ou chauffé vers 80°. On a simultanément les réactions¹

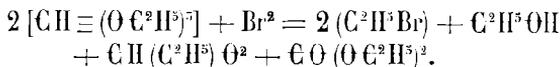


et secondairement

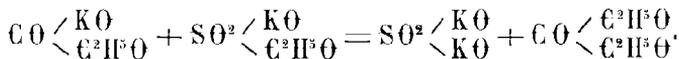


On sépare le sel ammoniac et on distille en fractionnant et en recueillant ce qui passe vers 130°; au-dessus de ce point, la température s'élève rapidement vers 180°, point auquel passe l'uréthane.

5° Le brome décompose à froid le sous-formiate d'éthyle, d'après l'équation



6° On distille un mélange d'éthylcarbonate et d'éthylsulfate de potassium² :



L'éther carbonique est liquide, incolore, mobile, d'une odeur éthérée agréable; il bout de 126 à 126°,4 sous une pression de 748°.

Densité à 20° par rapport à l'eau à 4° = 0,9762.

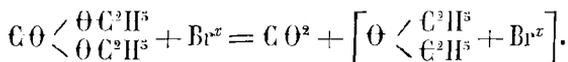
Pouvoir réfringent moléculaire = 45,41.

1. Wurtz, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (3), t. XX, p. 14.

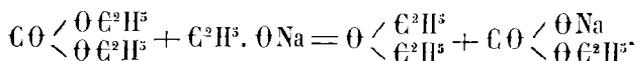
2. Chancel, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 587.

Odeur fraîche rappelant celle de l'éther oxalique, saveur brûlante aromatique. Il brûle difficilement, avec une flamme bleue.

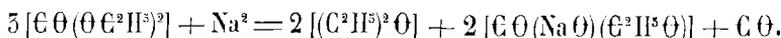
Sous l'influence du brome à chaud, il se dédouble en acide carbonique et en éther bromuré, qui se décompose à son tour en donnant du bromal et du bromure d'éthyle :



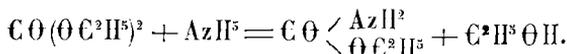
Chauffé à 120° avec l'alcoolate de sodium, il fournit de l'éther et de l'éthylcarbonate de sodium :



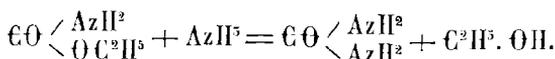
Avec le sodium seul il donne



En chauffant l'éther carbonique en vase clos à 100° avec de l'ammoniaque caustique, on n'obtient que de l'uréthane :

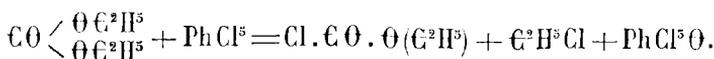


Si, au contraire, on élève la température jusqu'au point d'ébullition de l'uréthane, 180°, celui-ci est converti en urée par l'action ultérieure de l'ammoniaque en excès :



La partie vide du tube renferme un sublimé d'uréthane non attaqué; la solution aqueuse évaporée à sec, et maintenue longtemps à 100° pour volatiliser le reste du carbonate d'éthyle, laisse de l'urée, qu'on purifie par lavage à l'éther, pour dissoudre l'uréthane¹.

Avec le perchlorure de phosphore, on a² :



Éther carbonique tétrachloré, $\text{C}\Theta \left\langle \begin{array}{l} \Theta \text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}^2 \\ \Theta \text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}^2 \end{array} \right.$ — On dirige un courant de chlore à travers une couche d'éther carbonique placé dans une cornue et exposé à la lumière diffuse. Dès le début, le gaz est entièrement absorbé et il se dégage abondamment de l'acide chlorhydrique.

1. Natanson, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVIII, p. 287.

2. Geuther et Rose, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CCV, p. 247.

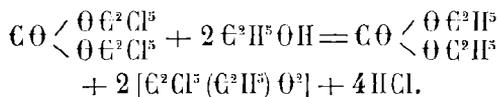
Pour terminer la réaction, on maintient la cornue dans un bain-marie à 80°. Quand le chlore cesse d'être absorbé, ou chasse l'excès de chlore et l'acide chlorhydrique par un courant d'acide carbonique sec. On obtient ainsi un liquide incolore, dense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, décomposable par la distillation, d'odeur agréable¹.

Éther carbonique perchloré, $\text{CO} \begin{matrix} \text{O} \text{C}^2 \text{Cl}^5 \\ \text{O} \text{C}^2 \text{Cl}^5 \end{matrix}$. — A la lumière diffuse, le chlore ne réagit plus sur l'éther tétrachloré; mais sous l'influence de la lumière directe, même faible, il provoque un nouveau et abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

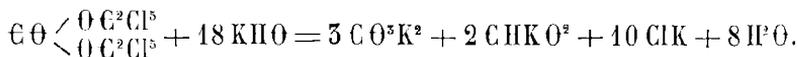
Après trois à quatre jours, si l'on opère sur 10 grammes, le tout se prend en une masse cristalline, qu'on exprime entre des doubles de papier et qu'on sèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, après un lavage rapide avec un peu d'éther, suivi d'une nouvelle expression. On ne peut purifier le produit par cristallisation dans l'alcool et l'éther, opération qui le change en une masse poisseuse.

Aiguilles incolores, d'une odeur faible, insolubles dans l'eau, fusibles de 85 à 86° et se figeant entre 65 et 63°.

L'éther carbonique perchloré, mis en contact avec l'alcool, se dissout en se décomposant; le liquide devient très acide et fumant. En ajoutant de l'eau il se précipite une huile pesante, d'une odeur aromatique et d'un goût sucré et chaud. Cette huile n'offre pas de caractères constants. En interprétant l'action qu'exercent sur elle et sur la solution alcoolique de l'éther, l'ammoniaque caustique et le gaz ammoniac, Malaguti est arrivé à conclure que l'éther perchloré est décomposé par l'alcool avec production d'éther carbonique, d'éther chloracétique, d'acide chlorhydrique; une portion de l'éther perchloré reste en solution dans ce mélange:



La potasse caustique en solution aqueuse attaque plus ou moins vivement l'éther perchloré suivant son degré de concentration. Les produits sont du carbonate, du formiate et du chlorure de potassium :



L'éther carbonique perchloré se ramollit et s'échauffe sous l'influence de l'ammoniaque gazeuse; en chauffant avec précaution, lorsque l'action à froid est terminée, il se manifeste une réaction très vive; la matière brunit et se solidifie. La masse, exprimée entre des doubles de papier et

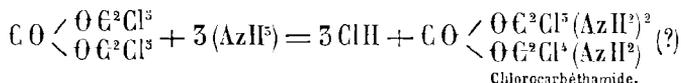
1. Cahours, *Comptes rendus*, 1845, p. 206.

épuisée par l'éther, donne une solution d'où se sépare, par évaporation spontanée, une matière feuilletée, légère et volumineuse, que l'on purifie par expression, dissolution dans l'eau chaude, décoloration de la liqueur par le noir animal et cristallisation dans l'eau, jusqu'à ce que la saveur soit franchement sucrée.

La substance sucrée ainsi obtenue fond entre 138 et 140°; chauffée brusquement, elle se volatilise; à 260° elle entre en ébullition, mais se décompose partiellement en brunissant.

Sa composition est représentée par la formule $(C^5 H^6 Cl^7 O^5)^z$.

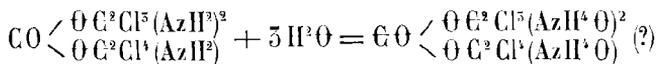
On a



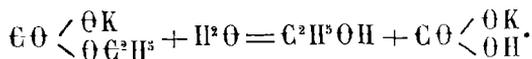
Quand on jette de l'éther carbonique perchloré dans une solution d'ammoniaque caustique, on entend un bruissement qui rappelle celui d'un fer rouge plongé dans l'eau; l'action est très vive et il se sépare un magma cristallin. Il se forme à la fois de la chlorocarbéthamide, du sel ammoniac, du carbonate d'ammoniaque, du formiate d'ammoniaque et du *chlorocarbéthamate d'ammoniaque*, obtenu aussi par l'action de l'eau ammoniacale sur la chlorocarbéthamide.

Le chlorocarbéthamate d'ammonium est amer, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il cristallise en paillettes blanches, grasses au toucher, fusibles entre 35 et 37°. Il ne diffère de la chlorocarbéthamide que par 5 molécules d'eau en plus.

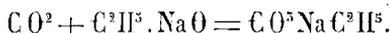
On a



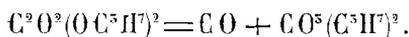
IV. *Acide éthylcarbonique*, $C O \left\langle \begin{array}{l} O H \\ O Et \end{array} \right.$: — N'est pas connu en liberté. MM. Dumas et Péligot ont obtenu le sel de potasse en dissolvant de l'hydrate de potasse exempt d'eau (fondu au rouge) dans l'alcool *absolu* et en dirigeant dans le liquide un courant d'acide carbonique. On refroidit bien pour éviter les réactions secondaires. Le précipité cristallin qui se sépare, composé de carbonate, de bicarbonate et d'éthylcarbonate de potassium $C O \left\langle \begin{array}{l} O K \\ O C^2 H^3 \end{array} \right.$, est lavé à l'éther et épuisé ensuite par l'alcool, qui dissout le dernier sel. En ajoutant de l'éther à la solution alcoolique, l'éthylcarbonate se sépare en feuillets blancs nacrés. L'eau le dédouble en alcool et en bicarbonate de potassium :



Par l'action de l'acide carbonique sur une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool, on forme l'éthylcarbonate de sodium :



V. *Éther propylcarbonique*, $\text{C O}^5(\text{C}^3\text{H}^7)^2$. — Préparé par Cahours¹ par l'action du sodium sur l'oxalate de propyle :



Il se forme aussi par l'action de l'éther propylchloroformique sur l'alcool propylique sodé.

On laisse couler goutte à goutte une solution éthérée d'éther propylchloroformique sur du propylalcoolate de sodium; la réaction développe beaucoup de chaleur. Après séparation du sel marin déposé, on chasse l'éther au bain-marie; le résidu est lavé à l'eau et séché sur le chlorure de calcium.

Liquide bouillant à 168°,2 (corr.); densité à 17° = 0,949; indice de réfraction à 22° 1,5980.

VI. *Éther butylique normal*, $\text{C O}^5(\text{C}^4\text{H}^9)^2$. — Liquide bouillant à 207° (corr.) à 740 millimètres de pression; densité à 0° = 0,9407, à 20° = 0,9244. Il se prépare par l'action de l'éther butylchloroformique sur l'alcool butylique sodé, ou par l'action du sodium sur l'éther butyloxalique².

VII. *Éther isobutylique*. — On fait bouillir pendant longtemps l'éther isobutylchloroformique avec de l'alcool isobutylique en léger excès, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux (Röse). Ou bien on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie, dans un matras épais fermé à la lampe, un mélange d'iodure de butyle (iso) et de carbonate d'argent, puis on distille au bain d'huile, en recueillant ce qui passe au-dessus de 180°.

Liquide incolore, bouillant à 190°, d'une odeur agréable rappelant l'éther éthylcarbonique; densité à 15° = 0,919.

Indice de réfraction à 22° = 1,4048.

VIII. *Éther isoamylique*, $\text{C O}^5(\text{C}^5\text{H}^{11})^2$. — S'obtient comme le précédent par l'ébullition prolongée de $\text{Cl C O}(\text{O C}^5\text{H}^{11})$ avec $\text{C}^5\text{H}^{11} \cdot \text{O H}$. Liquide bouillant à 228°,7 (corr.), densité à 15° = 0,912. Indice de réfraction à 23° = 1,4155. Odeur désagréable.

En faisant réagir un éther chloroformique $\text{Cl} \cdot \text{C O}, \text{O R}$ sur un alcool ou un alcoolate $\text{R}'\text{O H}$ ou $\text{R}'\text{O Na}$, on obtient par la même réaction que celle qui a fourni les éthers carboniques, tels que $\text{C O}^5\text{R}^2$, des éthers carboniques mixtes $\text{C O}^5\text{R R}'$.

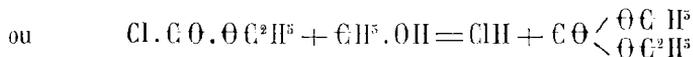
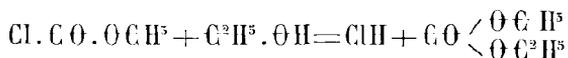
1. *Comptes rendus*, 1873, t. LXXVII, p. 742.

2. Lieben et Rossi, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CLXV, p. 112.

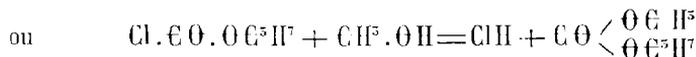
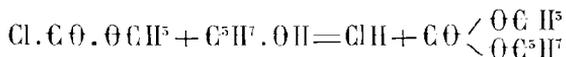
L'éther chloroformique $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{OR}$ (1 molécule) est mélangé à un grand excès (5 molécules) de l'alcool $\text{R}'\text{OH}$. Le tout est abandonné à lui-même pendant 8 jours, à la température ordinaire, dans des flacons mal bouchés¹. Au bout de ce temps on complète la réaction en chauffant modérément; le produit est ensuite lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et fractionné.

En même temps que l'éther mixte, il se forme un mélange des deux éthers homogènes correspondant aux produits qui réagissent. Ainsi, par exemple, avec $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{EtO}$ et $\text{C}^3\text{H}^{14}\text{OH}$ on obtient à la fois $\text{C} \cdot \text{O}^5\text{Et}$ (C^3H^{14}) et $\text{C} \cdot \text{O}^5\text{Et}^2 + \text{C} \cdot \text{O}^5(\text{C}^3\text{H}^{14})^2$. La proportion d'éther mixte est d'autant plus forte que la différence entre les résidus forméniques est plus petite.

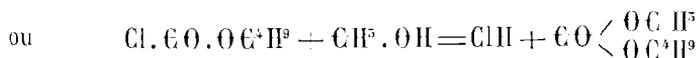
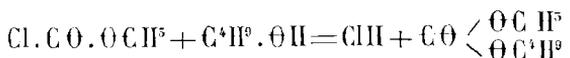
IX. *Éther méthyléthylrique*. — Bout à $109^{\circ},2$; densité à $27^{\circ} = 1,002$:



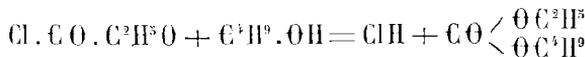
X. *Éther méthylpropylique*. — Bout à $150^{\circ},8$; densité à $27^{\circ} = 0,978$:



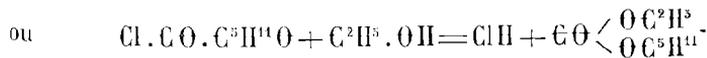
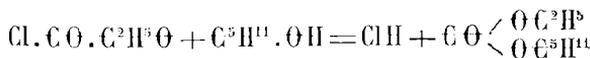
XI. *Éther méthylisobutylique*. — Bout à $143^{\circ},6$; densité $= 0,951$ à 27° :



XII. *Éther éthylisobutylique*. — Bout à $160^{\circ},4$; densité $= 0,951$ à 27° :



XIII. *Éther éthylisoamylique*. — Bout à $182^{\circ},5$; densité $= 0,924$ à 27° :

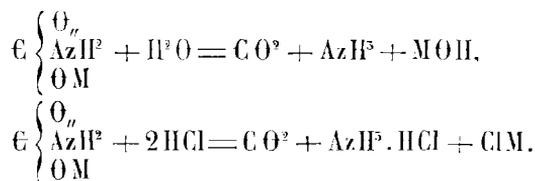


1. Afin que l'acide chlorhydrique puisse se dégager.

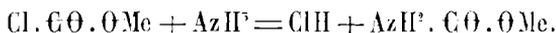
Acide carbamique, $AzH^2 \cdot C\Theta \cdot \Theta H$.

Envisagé comme dérivé du formène, il a une constitution représentée par $C \begin{cases} \Theta'' \\ AzH^2 \\ \Theta H \end{cases}$, les sels étant $C \begin{cases} \Theta'' \\ AzH^2 \\ \Theta M. \end{cases}$

Nous ne parlerons ici que des éthers carbamiques, beaucoup plus stables que les sels, qui se dédoublent facilement sous l'influence de l'eau et des acides :



I. *Éther méthylique, $C\Theta \cdot AzH^2 \cdot \Theta Me$ (uréthylane).* — Ce corps fut entrevu par M. Dumas comme produit de l'action de l'éther méthyl-chloroformique sur l'ammoniaque :



Lorsqu'on dirige un courant de chlorure de cyanogène dans de l'alcool méthylique additionné d'un peu d'eau, il n'y a aucun effet produit tant qu'on n'a pas atteint la saturation. A ce moment il se développe une réaction très vive : le liquide entre en ébullition, se trouble et dépose du sel ammoniac, que l'on sépare ; le liquide est distillé au bain-marie pour éloigner l'alcool méthylique, filtré une seconde fois pour enlever le sel ammoniac qui s'est de nouveau déposé, et enfin distillé au bain d'huile. On met à part ce qui passe entre 140 et 190°. Au bout de 24 heures il s'y dépose une proportion assez notable de cristaux transparents d'uréthylane, qu'il suffit d'essuyer avec du papier. La réaction génératrice est la suivante :



Il se présente sous forme de tables dérivées d'un prisme rhomboïdal.

L'uréthylane n'est pas déliquescant ; il fond entre 52 et 55°, se solidifie à 52 ; il bout à 177° sans décomposition.

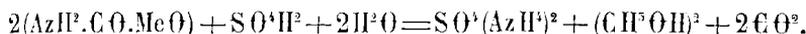
Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther

100 parties d'eau à 11° en dissolvent 217 parties ;

100 parties d'alcool à 15° en dissolvent 73 parties.

L'acide sulfurique étendu de son poids d'eau le décompose à chaud,

d'après l'égalité



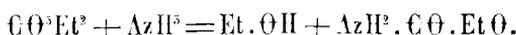
Avec l'acide sulfurique plus concentré la masse noircit, en dégagant de l'acide sulfureux et des gaz combustibles.

La potasse caustique le transforme en ammoniaque, alcool méthylique et carbonate de potasse¹ :



II. *Éther éthylique, uréthane, AzH². C O. Et O.* — L'éther éthylochloroformique, mis en contact avec de l'ammoniaque liquide et concentrée, exerce une réaction tellement forte, que le mélange entre en ébullition et produit même quelquefois une sorte d'explosion. Si l'ammoniaque est en excès, tout l'éther disparaît. On fait évaporer dans le vide le produit de la réaction, jusqu'à parfaite dessiccation, puis on distille dans une cornue. L'uréthane passe sous la forme d'un liquide incolore, se figeant en une masse nacréée et feuilletée. Si la dissolution aqueuse trouble encore les sels d'argent, on distille une seconde fois avec ménagements².

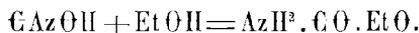
Un mélange de volumes égaux d'éther éthylcarbonique et d'ammoniaque caustique abandonné à lui-même dans un flacon fermé, jusqu'à disparition de l'éther, puis évaporé dans le vide, laisse pour résidu de l'uréthane cristallisé³ :



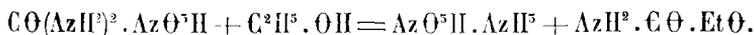
L'uréthane prend encore naissance :

1° Par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool, en même temps que l'éther carbonique (Wurtz).

Liebig et Wöhler l'ont obtenu, en même temps que l'allophanate d'éthyle, en dirigeant des vapeurs cyaniques dans l'alcool absolu (voir t. II, p. 601) :



2° Par l'action de l'alcool sur le nitrate d'urée :



On chauffe en tube scellé le nitrate d'urée (8 gr. environ) avec un excès d'alcool absolu, à 120-150°, pendant quelques heures. Le contenu solide du tube est dissous dans l'eau. On enlève l'uréthane en agitant avec de l'éther et en évaporant la solution éthérée.

L'uréthane a une grande disposition à cristalliser. Par évaporation spontanée elle se sépare en feuillets minces et larges, transparents et

1. C. Echevarria, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXIX, p. 410.

2. Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LIV, p. 232.

3. Cahours, *Comptes rendus*, t. XXI, p. 629.

très nets, fusibles entre 47 et 50°, bouillant à 180°, très solubles dans l'eau et l'alcool. Quand elle est sèche, elle peut être distillée sans altération, mais en présence de l'humidité il se forme beaucoup d'ammoniaque; ses solutions sont neutres.

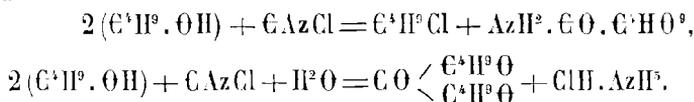
III. *Éther propylique*, $AzH^2 \cdot C^3O \cdot C^3H^7O$. — En chauffant un excès d'alcool propylique avec de l'urée, dissolvant la masse dans l'éther, distillant pour chasser l'éther et l'excès d'alcool propylique, reprenant le résidu par peu d'eau qui laisse de l'allophanate de propyle, enfin évaporant la solution, Cahours¹ a obtenu des cristaux de propyluréthane.

L'éther propylchloroformique est décomposé par l'ammoniaque caustique et la solution est abandonnée à l'évaporation spontanée; après quelques jours il se sépare de magnifiques prismes d'uréthane propylique.

Ce corps est très soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble dans l'eau, fond vers 50° et bout entre 194 et 196°. En présence de l'humidité il dégage de l'ammoniaque sous l'influence de la chaleur.

IV. *Éther isobutylique*, $AzH^2 \cdot C^4O \cdot C^4H^9O$. — E. Humann² l'a obtenu par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool butylique de fermentation. Le mieux est d'ajouter le chlorure liquide à l'alcool; la réaction se termine rapidement à chaud, plus lentement à la température ordinaire. On chauffe au bain-marie en tube scellé. On sépare le sel ammoniac déposé et on distille le liquide en recueillant à part ce qui passe à partir de 210°. Le produit se fige en une masse cristalline brillante, que l'on exprime et que l'on purifie par cristallisations dans l'alcool.

On a



Mylius l'a obtenu en mettant l'ammoniaque en présence de l'éther isobutylchloroformique.

Il se présente sous forme de feuillets cristallins, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 55° et entrant en ébullition entre 206 et 207°, distillant sans décomposition³.

V. *Éther isoamylique*, $AzH^2 \cdot C^5O \cdot C^5H^{11}O$ (amyluréthane)⁴. — En faisant absorber du gaz phosgène par de l'alcool amylique de fermentation, on obtient un liquide qui renferme certainement de l'éther amylchloroformique, mais qu'on ne peut distiller sans altération. Ce liquide traité par l'ammoniaque caustique donne lieu à une réaction assez vive;

1. *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1537.

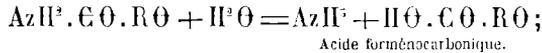
2. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLIV, p. 340.

3. E. Mylius, *Berichte*, t. VI, p. 973.

4. H. Metlock, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXI, p. 104.

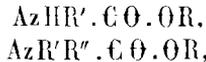
la couche huileuse surnageante se prend par refroidissement en masse cristalline que l'on purifie par expression et lavage à l'eau froide. L'amyuréthane est soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, qui l'abandonnent par refroidissement sous forme d'aiguilles soyeuses irisées. Elle fond à 60° et bout à 220° en distillant sans altération.

Les uréthanes contenant le groupe d'amides AzH² lié à CO offrent l'instabilité des amides en présence de l'eau et des alcalis et se dédoublent facilement en fixant H²O et en donnant AzH² :



le dédoublement peut aller plus loin et atteindre le groupe RO, qui est remplacé aussi par un groupe OH, ce qui conduit à H O . C O . H O ou C O² + H²O.

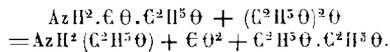
Un autre mode de transformation consiste à opérer des substitutions dans le groupe AzH², de manière à former des uréthanes de la forme



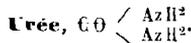
R, R', R'' pouvant être égaux. On les obtient en remplaçant l'ammoniaque par des amines dans l'action sur les éthers chloroformiques.

Tels sont les composés :

AzHMe.C O . C ² H ⁵ O	Liquide bouillant à 170°.
AzMe ² .C O . C ² H ⁵ O	Liquide bouillant à 159-140°.
AzHEt.C O . C ² H ⁵ O	Liquide bouillant à 174-175°.
AzH(C ² H ⁷).C O . C ² H ⁵ O	Liquide bouillant à 185°.
AzH(C ³ H ¹¹).C O . C ² H ⁵ O	Liquide bouillant à 218°.
Az(C ³ H ¹¹) ² .C O . C ² H ⁵ O	Liquide bouillant à 246-247°.
AzH(C ² H ⁵ O).C O . C ² H ⁵ O	Aiguilles fusibles à 77°-78°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, se décomposant facilement sous l'influence des alcalis. S'obtient par l'action du chlorure d'acétyle ou de l'acide acétique anhydre à 100° sur l'uréthane. A 150°, en présence de l'acide acétique anhydre, l'uréthane donne



CARBAMIDES.

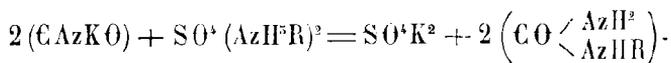


L'histoire de l'urée a été faite antérieurement (voir t. II, p. 550). Il nous reste à envisager ce corps dans les diverses transformations qu'il est susceptible de subir, en raison des deux groupes amidogènes, AzH², qu'il renferme, groupes qui se prêtent à des substitutions multiples, analogues à celles que nous avons déjà rencontrées dans d'autres amides ou composés amidés.

Urées forméniques ou uréines.

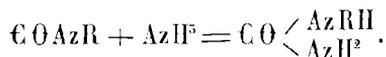
Nous donnons ce nom aux composés résultant de la substitution d'un ou de plusieurs résidus forméniques monovalents ou polyvalents à l'hydrogène de l'urée. Ils sont à l'urée ce que les amines sont à l'ammoniaque. Plusieurs routes conduisent à la synthèse de produits de cet ordre :

1° Dans la préparation de l'urée normale, par transposition moléculaire du cyanate d'ammonium, on remplace l'ammoniaque par une amine. On mélange en solution aqueuse quantités équivalentes de cyanate de potasse et de sulfate d'amine forménique; il se forme par double décomposition du sulfate de potasse et une urée composée; le liquide est évaporé à sec et le résidu repris par l'alcool. On a

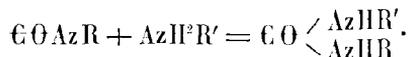


Dans certains cas on peut faire réagir directement les vapeurs d'acide cyanique sur l'amine. C'est ainsi que M. Hofmann a obtenu la première urée composée, la phénylurée, par l'action de la vapeur cyanique sur l'aniline¹.

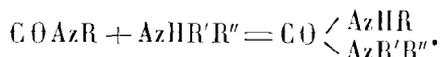
2° Les éthers isocyaniques, formés par distillation d'un mélange de cyanate ou de cyanurate de potassium avec un sulfoforménate alcalin, réagissent directement sur l'ammoniaque pour former des urées monosubstituées :



3° En remplaçant dans cette réaction l'ammoniaque par une monamine, on forme une urée bisubstituée :

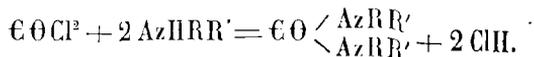


4° Enfin par l'action d'une diamine sur un éther isocyanique on atteint les urées trisubstituées :



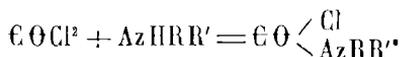
Les amines trisubstituées ne réagissent pas sur les éthers cyaniques.

5° Les urées forméniques tétrasubstituées ne prennent naissance que par l'action du gaz phosgène sur les amines bisubstituées :

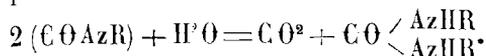


1. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LXI, p. 578.

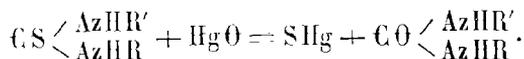
Il peut dans ce cas se former un corps intermédiaire chloré :



6° L'ébullition des éthers cyaniques avec l'eau conduit à la formation d'urées bisubstituées. Le mécanisme de cette réaction est facile à saisir : une partie de l'éther se dédouble en acide carbonique et en monamine forménique, qui réagit à l'état naissant sur une autre portion d'éther. En fin de compte on a

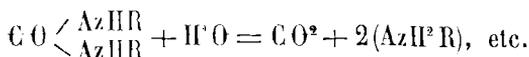
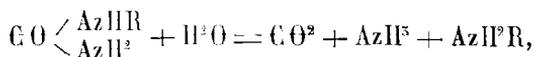


7° Certaines sulfo-urées substituées se transforment par l'action de l'oxyde de mercure en urées substituées correspondantes et en sulfure de mercure (échange de O et de S). L'expérience a réussi jusqu'à présent avec les dérivés bisubstitués :



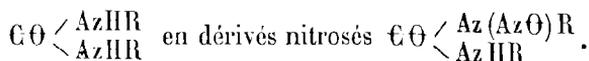
Les urées monosubstituées, bisubstituées et trisubstituées sont solides, cristallisables; leur solubilité diminue avec la richesse en carbone. Les dérivés bi et triforméniques sont volatils sans décomposition.

Par l'ensemble de leurs caractères chimiques ces corps se rattachent à l'urée. C'est ainsi que l'ébullition avec un alcali les dédouble en acide carbonique, en ammoniaque et en ammoniaque composée :



La faculté que possède l'urée ordinaire de s'unir aux acides se retrouve dans les urées mono et biforméniques et ne subsiste plus dans les dérivés d'un ordre plus élevé.

L'acide azoteux convertit les urées bisubstituées de la forme



Vu le grand nombre de combinaisons de ce genre, nous étudierons chaque espèce à l'occasion des carbures forméniques correspondants, à la suite des amines¹.

Les urées diforméniques offrent nécessairement un cas d'isomérie

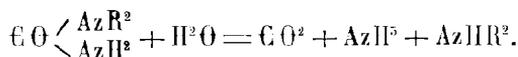
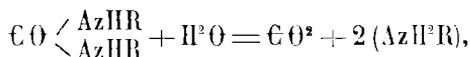
1. Wurtz, *Comptes rendus*, t. XXVII, p. 240; t. XXXIII, p. 414; *Répertoire de Chimie pure*, 1862, p. 499; Hofmann, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LVII, p. 265.

facile à saisir : les deux résidus peuvent être fixés au même atome d'azote, ou chacun à un atome distinct. Cette isomérisie résulte des conditions de synthèse :

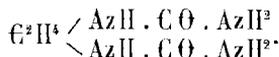
Acide cyanique + amine bisubstituée; les deux R sont liés dans les corps qui réagissent au même azote et y restent après réaction.

Cyanate forménique + amine monosubstituée; chaque R correspond à un atome d'azote distinct avant et après.

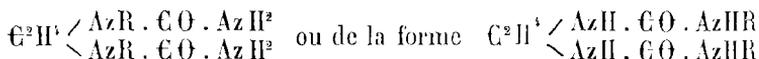
La constitution se reflète dans les produits du dédoublement; celui-ci régénère les termes qui ont pris part à la synthèse ou tout au moins les dérivés les plus immédiats de ces termes :



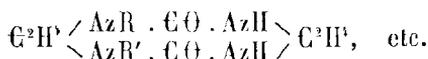
Deux molécules d'urée peuvent être soudées ensemble par l'intermédiaire d'un résidu forménique bivalent ou d'un carbure éthylénique prenant la place des 2 H empruntés à deux groupes AzH² appartenant à des molécules distinctes d'urée :



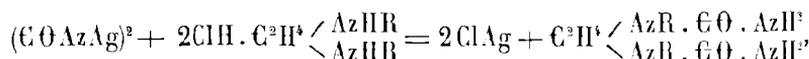
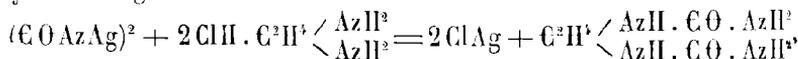
Théoriquement, on peut encore prévoir l'existence de composés de la forme



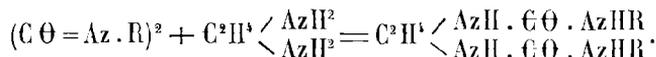
ou encore



En réalité on ne connaît que des dérivés des trois premiers types. Ils ont été préparés par Volhardt¹ par l'action des chlorhydrates ou des bromhydrates d'éthylène-diamine, d'éthylène-diamine diéthylée sur le cyanate d'argent :

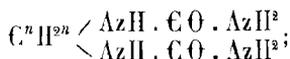


ou par l'action de l'éthylène-diamine sur un éther isocyanique



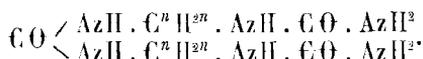
1. Volhardt, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXIX, p. 549.

Par l'action de l'urée sur les aldéhydes $C^nH^{2n}O$, on obtient des dérivés de la forme

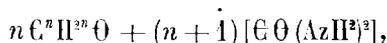


en même temps il se sépare de l'eau.

En variant les conditions de concentration et de proportions des parties réagissantes, on arrive à des produits plus complexes, tels que



En général, on peut avoir réaction dans les rapports suivants :

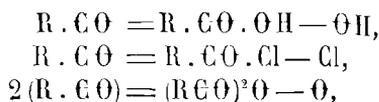


avec élimination de nH^2O .

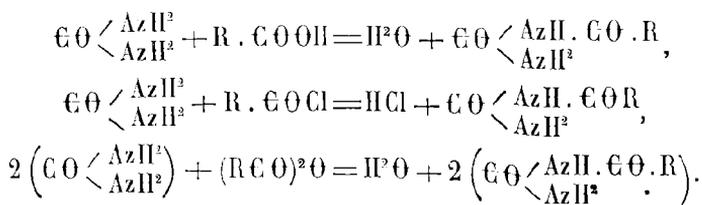
Urées composées à résidus d'acide, uréides.

Les composés de cet ordre correspondent aux amides et se forment dans des conditions analogues :

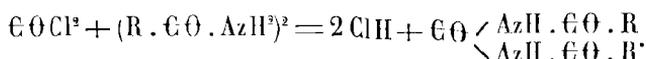
Action d'un chlorure d'acide, d'un acide anhydre et même d'un acide hydraté sur l'urée, d'où naît une uréide, ou sur l'ammoniaque, d'où naît une amide. Dans l'un ou l'autre cas le résidu d'acide



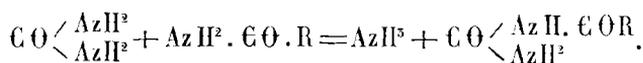
prend la place de H dans un groupe AzH^2 de l'urée ou dans AzH^5 et l'hydrogène remplacé vient compléter ΘH , Cl , Θ pour donner ΘH^2 , ClH , ΘH^2 .



L'action de l'oxychlorure de carbone sur les amides conduit à la formation d'uréides bisubstituées :



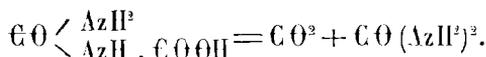
Certaines amides chauffées avec de l'urée donnent lieu à un dégagement d'ammoniaque, d'après l'équation générale



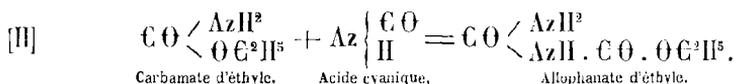
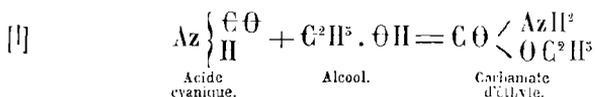
Dans l'histoire particulière des uréides qui sera faite à l'occasion de chaque acide, après celle des amides correspondantes, nous aurons encore à relever diverses autres conditions de synthèses moins générales.



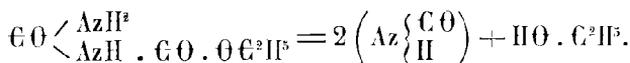
L'acide libre n'existe pas; il se dédouble de suite en acide carbonique et en urée :



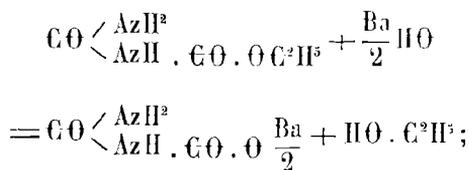
Par l'action d'un excès de vapeurs cyaniques sur un alcool on obtient un éther allophanique :



Les éthers allophaniques sont solides, peu solubles dans l'eau, sublimes en partie sans décomposition. Sous l'influence de la chaleur ils se dédoublent en alcool et en acide cyanique ou cyanurique :



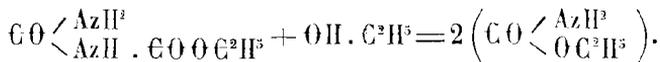
Les hydrates alcalins ou alcalino-terreux les transforment en allophanates et en alcools. Ainsi avec l'hydrate de baryte on a



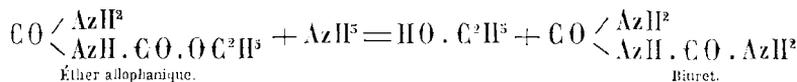
il suffit pour cela d'abandonner pendant quelques jours à lui-même un mélange d'eau, d'hydrate barytique et d'éther.

Les éthers allophaniques chauffés à 160° avec de l'alcool se transfor-

ment en éthers carbamiques :



Avec l'ammoniaque en solution alcoolique, l'éther allophanique se change en alcool et en allophanamide ou biuret :



Biuret ou *allophanamide*, $\text{CO} \begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH} \end{matrix} \cdot \text{CO} \cdot \text{AzH}^2$. — Cristallisé dans l'eau, il se présente sous forme de grains tant qu'il n'est pas pur, et en belles et longues aiguilles dans le cas contraire¹; ces cristaux contiennent une molécule d'eau éliminable à 100° ou dans l'air sec.

Dans l'alcool, il cristallise en longs feuillets anhydres.

Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante :

100 parties de biuret exigent	8025 parties d'eau à	0°,
	6493	à 15°,
	222	à 106°,

température d'ébullition de la solution saturée.

Wiedemann² obtint le premier ce corps par la décomposition sèche de l'urée. On chauffe au bain d'huile, à 150-170°, de l'urée pure placée dans une cornue, en maintenant la température pendant environ 24 heures. Il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque et le col de la cornue se tapisse intérieurement de cristaux d'urée régénérée³. Le résidu se dissout entièrement dans l'eau bouillante employée en quantités suffisantes. Par refroidissement il se dépose des cristaux prismatiques d'acide cyanurique et d'ammélide. On précipite par l'acétate basique de plomb ce qui reste d'acide cyanurique dans la liqueur. Après filtration et séparation de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on concentre à cristallisation.

Hofmann a simplifié ce procédé; il chauffe l'urée au bain d'huile entre 150 et 160°, pendant quelque temps, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne se dissolve plus entièrement dans l'eau froide, par suite de la présence de l'acide cyanurique. Le résidu est dissous dans l'eau bouillante. Il se dépose par refroidissement du biuret souillé d'acide cyanu-

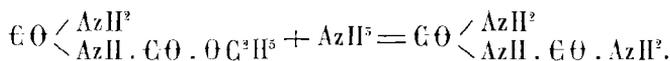
1. Cette différence assez tranchée avait fait croire à l'existence de deux modifications du biuret.

2. *Poggend. Ann.*, t. LXXIV, p. 67.

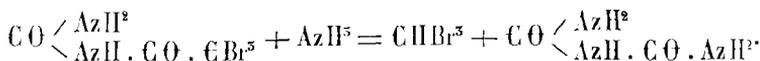
3. Pendant la décomposition sèche de l'urée il se forme toujours de l'acide cyanurique, et par conséquent de l'acide cyanique, qui se recombine à l'ammoniaque et reproduit de l'urée.

rique. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude et finalement dans l'ammoniaque étendue.

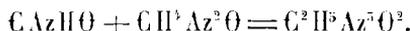
L'allophanate d'éthyle chauffé pendant quelques heures en vase clos à 100° avec de l'ammoniaque aqueuse se convertit entièrement en biuret, qui se sépare par refroidissement en magnifiques aiguilles fusibles à 190°¹ :



La tribromacétylurée se dissout facilement dans l'ammoniaque caustique; au bout d'un certain temps à froid, ou immédiatement à chaud, le liquide se trouble, par suite de la séparation de bromoforme; le liquide concentré dépose par le refroidissement de longues aiguilles fusibles à 185°, offrant toutes les réactions du biuret, sauf pourtant l'apparence des cristaux. Cette raison avait fait croire à Bayer que ce produit n'était qu'isomère et non identique avec le produit de l'urée. On a²

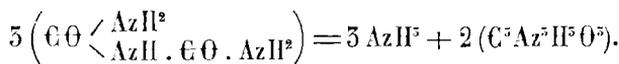


On obtient un peu de biuret en même temps que du cyanurate d'urée, lorsqu'on dirige jusqu'à refus dans de l'urée fondue les vapeurs cyaniques :



Les solutions de biuret ne précipitent ni par l'acétate de plomb, ni par le nitrate d'argent. Cependant, si, après addition de nitrate d'argent, on alcalinise avec un peu d'ammoniaque, il se forme un précipité soluble dans un excès d'ammoniaque et dans l'acide azotique. Sa composition est représentée par $\text{C}^2\text{H}^5 \text{Ag}^3 \text{Az}^5 \theta^3$. Une solution de biuret traitée par quelques gouttes d'une solution de sulfate cuivrique prend, sous l'influence de la potasse caustique, une teinte rouge pelure d'oignon virant au cramoisi. En employant des doses croissantes de sel cuivrique, le liquide passe par toutes les nuances depuis le rouge jusqu'au bleu. Cette réaction est caractéristique pour le biuret et parlant aussi pour l'urée, vu la facilité avec laquelle ce dernier se change en biuret par la chaleur.

Sous l'influence de la chaleur, le biuret se convertit en acide cyanurique, avec départ d'ammoniaque :



1. Hofmann, *Berichte*, t. IV, p. 264.

2. Bayer, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXX, p. 154.

déposé de gros cristaux, que l'on purifie en les dissolvant dans l'alcool chaud et en laissant recristalliser par évaporation spontanée.

Le produit se dépose en cristaux nets, n'ayant aucune ressemblance avec l'urée.

L'isurétine est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool absolu chaud, peu soluble dans l'éther, insoluble dans la benzine. Elle fond entre 104 et 105° et se décompose rapidement à une température plus élevée; sa réaction est fortement alcaline. Pendant sa décomposition pyrogénée, il se sublime beaucoup de carbonate d'ammoniaque et il reste de l'ammélide.

La solution aqueuse d'isurétine, évaporée à chaud, dégage de l'azote, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique; on trouve dans le liquide de l'urée et du biuret.

L'isurétine en solution aqueuse précipite le sulfate de cuivre en vert pâle, le nitrate de plomb en blanc, le sublimé en blanc devenant jaune foncé. Les solutions d'argent sont réduites à chaud par cette base; avec le perchlorure de fer on a une liqueur rouge-brun foncé.

Le *chlorhydrate*, $\text{C}_2\text{H}^3\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{HCl}$, cristallise en tables rhombiques, déliquescentes, fusibles à 60° .

Le *sulfate*, $(\text{C}_2\text{H}^3\text{Az}^2\text{O})^2 \cdot \text{SO}^3\text{H}^2$, est en aiguilles fusibles.

L'*oxalate acide*, $\text{C}_2\text{H}^3\text{AzO} \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^3$, constitue des prismes obtus, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool.

Le *picrate* est en prismes jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool¹.

Oxyurée, $\text{C}_2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2$.

Dresler et Stein² ont préparé l'oxyurée par l'union de l'acide cyanique avec l'oxyammoniaque. Ce composé s'obtient difficilement en quantités appréciables si l'on opère comme pour la production de l'urée artificielle, en mélangeant du cyanate de potasse à du sulfate d'oxyammoniaque. On procède de la façon suivante :

Une solution aqueuse contenant un poids connu de sulfate d'oxyammoniaque est précipitée par une quantité équivalente de nitrate de baryte; le liquide filtré est évaporé à une douce température jusqu'à consistance sirupeuse, en évitant qu'il ne se produise un dégagement de gaz, indice d'une décomposition. Le résidu sirupeux est dissous dans deux à trois fois son volume d'alcool absolu; la solution est refroidie de -10 à -15° , puis additionnée d'une proportion convenable de cyanate de potasse dissous dans la moindre quantité d'eau possible. Cette addition doit se faire peu à peu, en évitant que la température ne s'élève au-

1. *Zeitschr. chem.*, 1871, p. 595.

2. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. Cl, p. 242.

dessus de 10°. Si un échantillon du liquide isolé du nitrate de potasse donne lieu par addition d'éther anhydre à la séparation d'une couche aqueuse, il convient, avant d'aller plus loin, d'y incorporer une plus forte proportion d'alcool absolu, jusqu'à ce que l'éther n'y produise plus qu'un précipité cristallin de salpêtre. Quand le résultat est obtenu, on ajoute à la liqueur alcoolique 1,5 fois son volume d'éther; on filtre et on réduit à un petit volume par évaporation à une douce température. L'oxyurée se sépare par refroidissement en cristaux, que l'on purifie en les redissolvant dans l'alcool.

La séparation du salpêtre précipité par filtration du liquide alcoolique et l'addition d'éther doivent être exécutées aussi vite que possible, autrement il se sépare de l'ammoniaque et l'on ne retrouve que de l'urée ordinaire.

L'oxyurée est très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud, peu soluble à froid dans l'alcool. Par le refroidissement d'une solution alcoolique saturée à chaud, il se dépose sous forme de petites aiguilles ou de rosettes. Une addition suffisante d'éther à sa solution alcoolique concentrée le précipite en feuillets rhombiques: ses solutions n'agissent pas sur le papier de tournesol; elle fond entre 128 et 150°. Maintenu à l'état de fusion, elle se décompose en dégageant des gaz ammoniaque et acide carbonique; cette réaction finit par devenir tumultueuse. Le résidu se solidifie en une masse cristalline, en grande partie formée d'urée ordinaire, souillée par des produits étrangers indéterminés.

Le mécanisme de cette réaction peut s'expliquer ainsi: Vers 150° l'oxyurée se dédouble en acide cyanique et oxyammoniaque. Celle-ci se transforme en azote, eau et ammoniaque; enfin l'ammoniaque et l'acide cyanique se rencontrant à l'état naissant forment de l'urée. Une partie de l'acide cyanique est convertie par l'eau en ammoniaque et en acide carbonique.

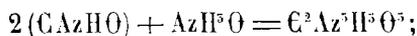
Les solutions d'oxyurée sont réductrices comme l'oxyammoniaque elle-même: réduction du nitrate d'argent, surtout en présence de l'ammoniaque, réduction à chaud de l'oxyde de mercure; réduction du bichromate de potasse additionné d'un peu d'acide sulfurique; réduction de la liqueur de Fehling. Une solution d'oxyurée se colore en bleu violacé intense par addition de perchlore de fer. La coloration disparaît assez vite dans une liqueur aqueuse; elle est plus stable en liqueur alcoolique.

On n'a pas réussi à former des combinaisons d'oxyurée avec les acides; par contre, en ajoutant une solution de potasse dans l'alcool absolu à une solution alcoolique d'oxyurée, il se sépare un précipité cristallin d'une combinaison potassique, qui fournit en solution aqueuse, avec les sels de plomb et de cuivre, des précipités cuivriques et plombiques.

Lorsqu'on mélange en proportions équivalentes des solutions moyennement concentrées de cyanate de potasse et de sulfate d'oxyammoniaque, en précipitant par l'alcool le sulfate de potasse, puis en évaporant au bain-marie avec précaution, enfin en ajoutant de l'éther anhydre, on voit se séparer un couche aqueuse contenant de l'urée et quelques principes indéterminés. L'eau mère étherée étant distillée partiellement, puis évaporée à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique, dégage un peu de gaz et de l'ammoniaque et finit par déposer des cristaux verdâtres que l'on décolore et purifie par deux cristallisations dans un mélange de 4 volumes d'alcool absolu et 1 volume d'eau. Ces cristaux offrent la composition de l'oxybiuret $C^2H^5Az^3O^5$.

On peut expliquer la formation de ce corps de deux manières :

1° Il résulterait de l'union de 2 molécules d'acide cyanique et de 1 molécule d'oxyammoniaque :



2° Ou bien l'oxyurée formée d'abord perdrait les éléments d'une molécule d'oxyammoniaque :



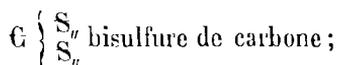
L'oxybiuret est soluble dans l'eau, surtout à chaud, soluble dans l'alcool aqueux, très peu soluble dans l'alcool absolu, même à chaud. L'addition d'éther le précipite de ses solutions alcooliques sous forme de prismes à quatre pans, clinorhombiques. Il fond à 154° et se décompose ensuite brusquement; il est neutre aux réactifs. La potasse bouillante le décompose comme l'oxyurée, avec production d'oxyammoniaque et d'ammoniaque; l'acide nitrique fumant l'attaque en dégageant beaucoup de gaz. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, la liqueur cupropotassique, l'oxyde de mercure. L'oxyde de cuivre s'unit à l'oxybiuret et donne des aiguilles minces verdâtres.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, l'oxybiuret perd les éléments de 1 molécule d'acide cyanique et se change en oxyurée :



COMPOSÉS SULFURÉS DU CARBONE SE RATTACHANT AU SULFURE DE CARBONE CS_2
ET A L'OXYSULFURE DE CARBONE CSO .

Les composés sulfurés simples du carbone se rapportent pour la plupart aux types suivants :



$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{SH} \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix}$ acide trisulfocarbonique, $\text{CS} \begin{matrix} \diagup \text{SM} \\ \diagdown \text{SM} \end{matrix}$ trisulfocarbonates métalliques;

$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{SR}' \\ \diagdown \text{SR}' \end{matrix}$ ($\text{R}' =$ résidu forménique), éthers neutres trisulfocarboniques;

$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{SR} \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix}$ acide forménotrisulfocarbonique monobasique;

$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{matrix} \text{R}_n$ ($\text{R}_n =$ résidu éthylénique);

$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{SH} \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix}$ acide oxydisulfocarbonique;

$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{SR} \\ \diagdown \text{SR} \end{matrix}$ éther oxydisulfocarbonique neutre;

$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{SR} \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix}$ éther oxydisulfocarbonique acide;

$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix}$ acide disulfoxycarbonique;

$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{SR} \end{matrix}$ éther disulfoxycarbonique neutre;

$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix}$ éther disulfoxycarbonique acide (acide xanthogénique);

$\text{OR} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{S}$ éther tétrasulfodioxycarbonique;

$\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{matrix}$ éther sulfodioxycarbonique;

$\text{CS} \begin{matrix} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{SR} \end{matrix}$ éther dioxysulfocarbonique;

$\text{CS} \begin{matrix} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix}$ acide dioxysulfocarbonique;

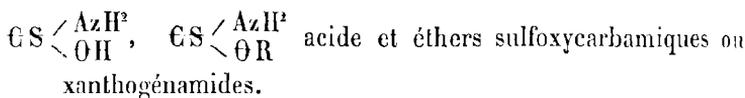
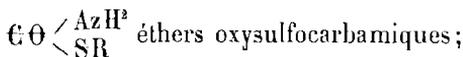
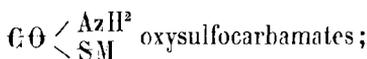
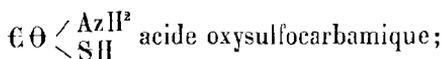
$\text{OR} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} - \text{R}_n - \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{OR}$ éther éthylène-dioxysulfocarbonique;

$\text{RO} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{OR}$ éther tétroxydisulfocarbonique;

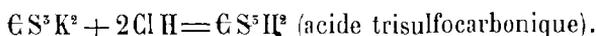
$\text{CS} \begin{matrix} \diagup \text{AzH}^2 \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix}$, $\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{AzH}^2 \\ \diagdown \text{S} \cdot \text{M}_n \end{matrix}$, $\text{CS}_n \begin{matrix} \diagup \text{AzH}^2 \\ \diagdown \text{SR} \end{matrix}$ acide disulfocarbamique, disulfocarbamates, éthers disulfocarbamiques;

$\text{AzH}^2 \cdot \text{CS} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{S}$, $\text{AzHM} \cdot \text{CS} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{S}$ acide thiuramique, thiuramates;

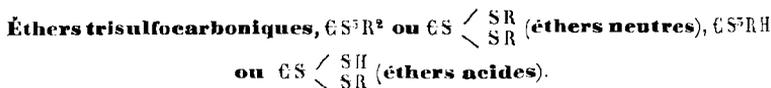
$\text{AzH}^2 \cdot \text{CS} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{S}^2$ bisulfure thiuramique;



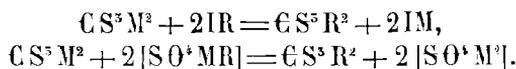
Sulfure de carbone, $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$ (voir t. II, p. 531). — Le sulfure de carbone se dissout facilement, à une température de 30°, dans les solutions des sulfures alcalins, SK^2 . Le liquide jaune donne alors par l'acide chlorhydrique une huile lourde, rouge-brun, acide et décomposant les carbonates alcalins :



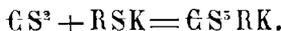
Pour les sulfocarbonates, voir *Métaux (Composés des)*.



Les éthers neutres prennent naissance par double décomposition entre un trisulfocarbonate alcalin CS^3M^2 et un éther contenant le résidu forménique convenable [IR ou $\text{S}\text{O}^4\text{HR}$ ou $\text{S}\text{O}^4\text{MR}$] :



Les éthers acides, ou plutôt leurs sels alcalins, se forment par union directe du sulfure de carbone avec les mercaptans potassés ou sodés correspondants :



Éther méthylique neutre, $\text{CS}^2(\text{CH}^3)^2$. — Pour le préparer, on prend une dissolution concentrée de sulfométhylate de chaux $\text{S}\text{O}^4\text{H} \frac{\text{Ca}}{2}$ qu'on mêle avec une dissolution également concentrée de trisulfocarbonate de potassium; le mélange introduit dans un appareil distillatoire est chauffé doucement. Il passe dans le récipient un liquide jaunâtre, huileux et pesant, se précipitant au fond de l'eau qui distille en même temps.

Cette matière huileuse, séchée sur du chlorure de calcium et rectifiée, donne un produit principal qui passe vers 200°, que l'on purifie par deux ou trois rectifications ménagées. Le trisulfocarbonate de méthyle ainsi préparé constitue une huile jaunâtre, bouillant vers 204-205°, d'une densité égale à 1,459 à 18°; à peine soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

L'acide nitrique de concentration moyenne l'attaque à chaud, avec dégagement d'abondantes vapeurs rutilantes et production d'acide méthylsulfonique $\text{C}^2\text{H}^5(\text{S}\Theta^3\text{H})$ (Cahours, Husemann) et d'acide sulfurique.

Le brome réagit très vivement sur cette substance et la transforme entièrement en une matière cristallisée de couleur orange, présentant la plus parfaite ressemblance avec le bichromate de potasse, insoluble dans l'eau et l'alcool, à peine soluble dans l'éther, qui l'abandonne par évaporation dans le vide sous forme de fines aiguilles, jaune-orangé, brillantes : elle représente d'après Bérend¹ un produit d'addition de formule $\text{CS}^5(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Br}^2$, auquel la potasse caustique enlève du brome en régénérant l'éther; l'eau décompose ce produit avec formation d'acide bromhydrique.

Le chlore attaque également l'éther, en donnant un composé particulier, probablement analogue de celui fourni par le brome.

Une dissolution alcoolique de potasse transforme l'éther en xanthogénate de potasse et en sulfure de méthyle :



L'acide sulfurique concentré le dissout, l'eau le précipite de cette dissolution.

Éther éthylique neutre, $\text{CS}^5(\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — Découvert en 1844 par Schweiger et préparé par l'action du sulfocarbonate de potassium sur le chlorure d'éthyle. Une solution alcoolique de sulfure de potassium K^2S est additionnée de sulfure de carbone; le sel se sépare sous forme d'une huile épaisse et rouge. Sans décanter l'alcool surnageant, on sature par du chlorure d'éthyle et on abandonne le tout à lui-même, en remuant de temps en temps jusqu'à ce qu'il se soit déposé du chlorure alcalin. On sature de nouveau avec du chlorure d'éthyle, en continuant ainsi jusqu'à transformation totale du sel. Le liquide alcoolique est additionné de beaucoup d'eau et l'huile qui se précipite est fractionnée.

Husemann sature une lessive concentrée de soude caustique par de l'hydrogène sulfuré et ajoute au liquide un volume égal de lessive. La solution de sulfure de sodium est mélangée avec une proportion de sulfure de carbone équivalente au sulfure qu'elle renferme, après quoi on ajoute beaucoup d'alcool ou un mélange d'alcool et d'éther; il

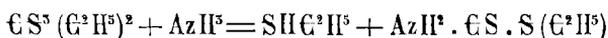
1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXVIII, p. 533.

se précipite aussitôt du sulfocarbonate de sodium sous forme d'une huile rouge épaisse, que l'on sépare de l'eau mère. L'excès de sulfure de carbone est expulsé par une douce température. Le sel fluide est introduit dans un ballon spacieux, muni d'un réfrigérant à reflux, avec 2 à 3 fois son volume d'alcool; on ajoute une proportion équivalente d'iodure d'éthyle. En agitant la masse, on provoque au bout de quelques minutes une réaction qui s'accuse par une élévation croissante de température; le liquide entre en ébullition, et après 15 minutes la transformation est opérée si on a suffisamment agité. Au moyen d'additions subséquentes de sulfocarbonate ou d'iodure d'éthyle, on utilise l'excès de l'un ou de l'autre réactif. La solution de l'éther sulfocarbonique est ensuite précipitée par l'eau. On sèche sur du chlorure de calcium et on rectifie avec un thermomètre plongeant dans le liquide. La majeure partie passe vers 240°, sous forme d'un liquide jaune, épais, transparent, dense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, d'une odeur forte et désagréable.

Chauffé avec de l'ammoniaque en solution alcoolique, à 120°, en tube fermé pendant 48 heures, il se dédouble entièrement en mercaptan éthylrique et en sulfocyanure ammonique :

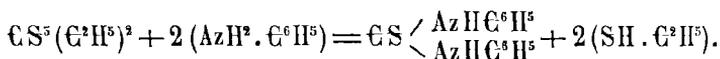


On n'a pas pu, soit en abaissant la température de la réaction, soit en diminuant la proportion d'éther, observer la réaction intermédiaire, représentée par l'équation



et donnant du disulfocarbamate d'éthyle.

Avec l'aniline on obtient la diphenylsulfocarbamide

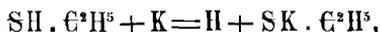


Traité par le brome, l'éther se prend en une masse cristalline rouge, sans dégagement d'acide bromhydrique; les cristaux sont solubles dans un excès de brome et se déposent par l'évaporation spontanée sous forme de beaux prismes à 6 pans, altérables à l'air humide et dégageant de l'acide bromhydrique. La potasse caustique enlève le brome et régénère l'éther. Comme pour l'éther méthylique, le produit bromé représente un composé d'addition $\text{CS}^5 (\text{C}^2\text{H}^5)^2 \text{Br}^2$. Ces corps sont comparables à l'éther bromuré, car rien dans la théorie des valences ne permet de prévoir leur existence.

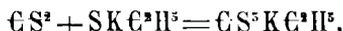
Éther éthylrique acide, $\text{CS}^5 (\text{C}^2\text{H}^5) \text{H}^1$. — Le potassium mis en pré-

1. Chancel, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 642.

sence de l'éthylmercaptan donne un composé incolore,



qui se combine au sulfure de carbone, avec dégagement de chaleur, en fournissant un sel incolore, soluble dans l'eau et l'alcool,



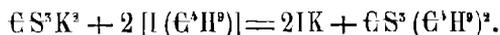
dont les solutions précipitent en jaune par les sels de mercure, d'argent et de plomb, en rouge par les sels de cuivre; ces précipités s'altèrent rapidement, en donnant des sulfures.

A 100° il se décompose en polysulfure alcalin et en une huile indéterminée.

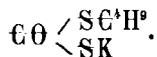
Éther isobutylique neutre, $\text{C}^3\text{S}^5(\text{C}^3\text{H}^9)^2$. — Une solution concentrée de trisulfocarbonate de potassium, obtenue en précipitant par l'alcool une solution aqueuse concentrée de ce sel, ne réagit sur l'iodure d'isobutyle que vers 180°, température à laquelle on perd beaucoup d'iodure alcoolique par suite d'une réaction secondaire donnant



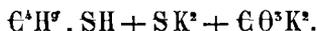
Il se forme néanmoins une proportion notable de trisulfocarbonate d'isobutyle :



Celui-ci constitue un liquide oléagineux, rouge-orangé, d'odeur faible, bouillant entre 285 et 289°. L'ammoniaque le dédouble en donnant du sulfocyanure ammonique et du butylmercaptan; une solution alcoolique de potasse le transforme lentement, à la température ordinaire, en un sel potassique soluble dans l'alcool, auquel on peut attribuer par analogie la formule



A l'ébullition, avec la potasse alcoolique, on forme



Éther isobutylique acide, $\text{C}^3\text{S}^5\text{H}(\text{C}^3\text{H}^9)$. — Le sel de soude de cet acide $\text{C}^3\text{S}^5\text{Na}(\text{C}^3\text{H}^9)$ se forme directement par l'union du sulfure de carbone avec le mercaptan butylique sodé ($\text{C}^3\text{H}^9 \cdot \text{NaS}$). La réaction s'effectue avec dégagement notable de chaleur; il suffit d'évaporer l'excès de sulfure de carbone pour avoir un produit pur. Il est soluble dans l'eau et l'alcool; sa solution alcoolique concentrée le dépose sous forme d'aiguilles jaunes, groupées en grains. L'eau à 100° le transforme assez vite en mercaptan butylique, sulfure de carbone et hydro-

carbonate de sodium. Décomposé par un acide en solution aqueuse, il fournit une huile très instable, dont la composition correspond probablement à celle de l'acide isobutyltrisulfocarbonique¹.

Éther isoamylique neutre, $\text{C}_5\text{S}^3 (\text{C}^5\text{H}^{11})^2$. — On fait bouillir pendant longtemps une solution alcoolique d'iodure d'amyloxyde avec du trisulfocarbonate de sodium, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, puis on précipite le liquide par l'eau. Il se présente sous forme d'une huile jaunâtre, douée d'une odeur désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine; densité = 0,877; point d'ébullition, 245-248°.

Éther allylique neutre, $\text{C}_3\text{S}^3 (\text{C}^3\text{H}^5)^2$. — Se forme à la température ordinaire par l'action de l'iodure d'allyle sur le trisulfocarbonate de sodium. Liquide jaune huileux, doué d'une odeur pénétrante et très désagréable; densité = 0,943; point d'ébullition, 170-173°.

Comme tous les éthers trisulfocarboniques, il se change, par l'action de l'acide nitrique fort, en acide sulfonique; l'ammoniaque le dédouble en sulfocyanure ammonique et en allylmercaptan.

Éther méthylénique, $\text{CS} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CH}^2$. — Si l'on chauffe doucement une solution alcoolique d'iodure de méthylène, CH_2I^2 , avec du trisulfocarbonate de sodium, il se sépare une poudre amorphe, blanc-jaunâtre, inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther méthylénique. L'acide nitrique concentré le convertit en acide méthylène-disulfonique $\text{CH}^2(\text{SO}^2\text{H})^2$.

L'ammoniaque le transforme en sulfure méthylénique $(\text{CH}^2\text{S})^2$ et en sulfocyanure ammonique.

Éther éthylénique, $\text{CS} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}^2\text{H}^4$. — Il se forme facilement par l'action réciproque du bromure ou du chlorure d'éthylène sur le trisulfocarbonate de sodium. L'expérience doit se faire dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux; on y introduit le trisulfocarbonate de sodium, obtenu sous forme d'une huile épaisse, en ajoutant du sulfure de carbone à une solution alcoolique de sulfure de sodium, et une solution de bromure d'éthylène dans l'alcool absolu. En agitant, on provoque la réaction



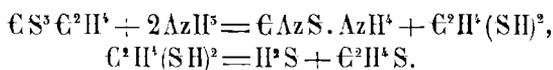
qui développe assez de chaleur pour faire entrer le liquide en ébullition. Au bout de 10 minutes elle est achevée; le sulfocarbonate est remplacé par un liquide dense, très épais, jaune d'or, très peu soluble dans l'alcool. Ce produit brut est séché sur le chlorure de calcium.

1. Mylius, *Berichte*, t. VI, p. 315.

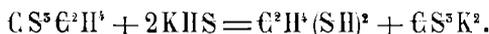
2. Husemann, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 38.

Chauffé au bain d'huile, à une température inférieure à son point d'ébullition, et traversé par un courant rapide d'hydrogène, il fournit une petite quantité d'un produit volatil, qui se condense en cristaux; la majeure partie reste comme résidu dans la cornue sous forme d'un liquide très épais, brun-noir. Celui-ci est épuisé par un mélange d'éther et d'alcool, et les solutions éthérées sont abandonnées en vase ouvert à l'évaporation spontanée. Il se dépose alors de longs et beaux cristaux transparents, jaune d'or, ayant la forme d'octaèdres rhombiques, peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans l'éther ou dans un mélange d'alcool et d'éther; très solubles dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone; densité = 1,4768; point de fusion, 36°,5.

Une solution alcoolique d'ammoniaque le transforme lentement à froid, plus rapidement à chaud, en sulfocyanure ammonique et en mercaptan éthylénique, ce dernier corps pouvant se convertir en sulfure d'éthylène :



Avec le sulfhydrate de potassium on a

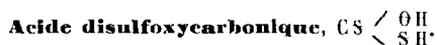


Le chlore agit énergiquement sur l'éther éthylénique, qu'il transforme en un liquide rouge foncé, volatil.

L'acide nitrique fumant l'oxyde facilement, en donnant de l'acide sulfurique et un acide disulfonique $\text{C}^2 \text{H}^4 (\text{S}^{\text{O}^5} \text{H})^2$, dont le sel barytique est soluble et cristallisable.

Éther propylénique, $\text{CS}^5 (\text{C}^3 \text{H}^6)$. — S'obtient facilement par l'action d'une solution alcoolique de bromure de propylène sur le trisulfocarbonate de sodium; liquide épais, brun-jaunâtre, à odeur désagréable, insoluble dans l'eau; densité = 1,51. Ses caractères chimiques sont analogues à ceux du corps précédent.

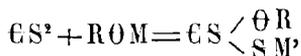
Par des procédés tout à fait semblables on obtient l'*éther butylénique* $\text{CS}^5 (\text{C}^4 \text{H}^8)$, sous forme d'un liquide jaune-brun; densité = 1,26 à 20°; l'*éther amylénique* $\text{CS}^5 (\text{C}^5 \text{H}^{10})$; liquide jaune-brun; densité = 1,073.



On ne connaît que des éthers acides et neutres de cet acide. Les éthers acides de la forme $\text{CS} \begin{matrix} \text{O} \text{R} \\ \text{S} \text{H} \end{matrix}$ portent le nom général d'acides *xanthogéniques*¹ ou *xanthiques*, ainsi nommés à cause du précipité

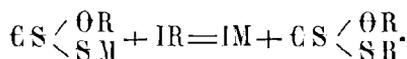
1. L'acide éthylxanthogénique ou xanthique doit son nom au précipité jaune qu'il donne avec le sulfate de cuivre.

jaune qu'ils donnent avec le sulfate de cuivre. On obtient les sels de ces acides éthers par union directe du sulfure de carbone avec un alcoolate,

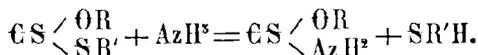


ou même avec une solution de potasse caustique dans l'alcool correspondant.

Les xanthogénates alcalins font double décomposition avec les iodures forméniques, en donnant les éthers xanthogéniques,



Les éthers xanthogéniques $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{OR} \\ \text{SR} \end{array} \right.$, traités par l'ammoniaque caustique, échangent le groupe SR contre le groupe AzH², d'où résultent les xanthogénamides,

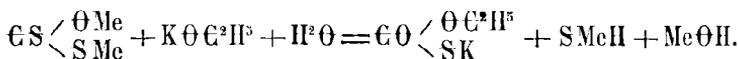


Acide méthylxanthique, $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{OMe} \\ \text{SH} \end{array} \right.$. — Son sel de potasse a été préparé par l'action du sulfure de carbone sur le méthylate de potassium $\text{C}^2\text{H}_5\text{K}\Theta$ ou sur une dissolution de $\text{KH}\Theta$ dans l'alcool méthylique.

Liquide brun, d'une odeur forte et tenace, avec quelque chose d'aromatique.

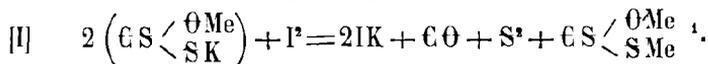
Éther diméthylxanthique, $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{OMe} \\ \text{SMe} \end{array} \right.$. — Il bout sans altération à 167-168°; densité = 1,176 à 18°.

L'ammoniaque caustique le transforme en méthylxanthogénamide, fusible à 45°; l'alcoolate de potassium donne la réaction



Il se forme : 1° en ajoutant de l'iode en poudre fine à une solution de méthylxanthate de potasse dans l'esprit de bois. La température s'élève et il est nécessaire de bien refroidir, pour modérer le dégagement d'oxyde de carbone souillé d'hydrogène sulfuré qui se produit. Il se sépare, en outre, du soufre cristallisé, ainsi qu'une huile brune pesante, que l'on purifie par deux ou trois distillations.

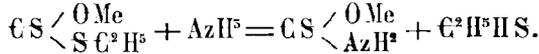
La réaction est exprimée par l'équation



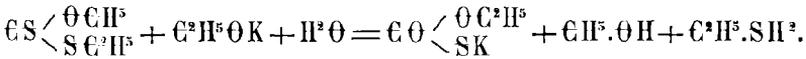
1. Suivant M. P. Desains l'équation [I] proposée par M. Cahours pour expliquer la réaction qui donne naissance à l'éther diméthylxanthique, ne doit pas être envisagée comme suscep-

2° par l'action de l'iodeure de méthyle sur le méthylxanthogénate de potassium¹.

Éther méthyléthylxanthique, $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OMe} \\ \text{S} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — Liquide jaune, à odeur désagréable; bout à 184° sans altération; densité à 18° = 1,42. Une solution alcoolique d'ammoniaque le dédouble en mercaptan et en méthylxanthogénamide fusible à 43° :



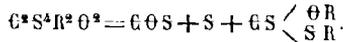
Ce corps dissous dans l'éther et additionné d'alcoolate de potassium fournit un sel qui se sépare en grosses aiguilles :



tible d'une application générale aux phénomènes qui se passent lorsqu'un forménoxanthate $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{S} \\ \text{M} \end{smallmatrix}$ est traité par l'iode. Ainsi, d'après Zeise (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XVII et XX), il ne se dégage pas d'oxyde de carbone quand on fait réagir l'iode sur l'éthylxanthate de potasse et il ne s'en dégage pas toujours avec le méthylxanthate. Le produit immédiat de l'action de l'iode sur les forménoxanthates serait un corps qui en renferme tous les éléments moins le métal alcalin et que dans les idées actuelles on peut représenter par la formule

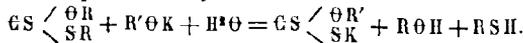


Ce corps se dédoublerait par la distillation en éther diforménoxanthique et en acide carbonique, sulfure de carbone et soufre, ou en oxysulfure de carbone et soufre :



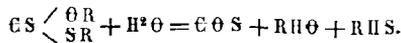
1. Salomon et Manitz, *Journ. prakt. Chem.*, (2), t. VIII, p. 114.

2. Il est à remarquer que, dans les réactions de ce genre, le résidu forménique de l'alcoolate se substitue toujours au groupe forménique de OR lié à CS, quel que soit l'éther xanthogénique employé, de sorte que l'on a toujours

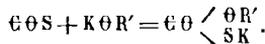


Pour expliquer ce phénomène, Salomon admet que la réaction se fait en deux phases (*Berichte*, t. VIII, p. 1506).

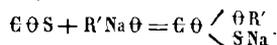
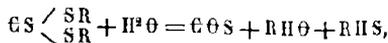
Dans la première on aurait



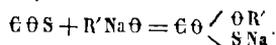
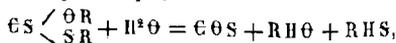
Dans la seconde on aurait



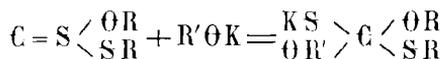
Avec les éthers trisulfoxycarbonique on aurait également les deux réactions successives :



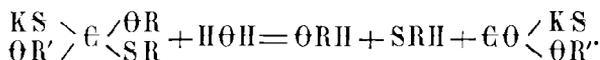
De même avec les éthers disulfoxycarbonique, on aurait :



D'après Wallach ¹, l'alcoolate et l'éther xanthogénique s'unissent par addition; le soufre du groupe CS n'étant plus lié au carbone que par une affinité s'unit au métal, et le carbone se sature par le résidu OR' de l'alcoolate :



Ce composé intermédiaire ou de passage se décomposerait ensuite par l'eau :



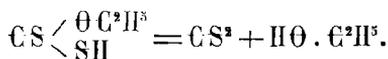
Composé mixte de Desains,
$$\begin{array}{c} CS \left\langle \begin{array}{l} \Theta Me \\ S \end{array} \right. \\ | \\ CS \left\langle \begin{array}{l} S \\ \Theta Me \end{array} \right. \end{array}$$
 . — On fait réagir une solu-

tion d'iode dans l'esprit de bois sur une solution aqueuse de méthylxanthate de potassium. Il se dépose sur les parois du vase des gouttelettes huileuses, qui réunies, lavées et séchées constituent le corps pur².

-*Acide éthylxanthique*, $C\Theta S \left\langle \begin{array}{l} \Theta C^2H^3 \\ SII \end{array} \right.$. — Acide éthyldisulfoxy-carbonique.

Ce corps et ses principaux sels et dérivés ont été découverts et étudiés par Zeise en 1822 et 1835³.

On l'obtient en mélangeant des solutions concentrées et bien refroidies du sel de potasse (éthylxanthate de potasse) et d'acide chlorhydrique; il se sépare une huile dense, presque incolore, de réaction fortement acide, réagissant sur les oxydes et les carbonates pour former des xanthates. Cette huile lavée à l'eau froide et séchée sur le chlorure de calcium constitue l'acide éthylxanthique. Il suffit de le chauffer au-dessus de 24° pour développer une réaction décomposante énergique; l'acide se dédouble en alcool et en sulfure de carbone, corps dont il renferme exactement tous les éléments :



Ce mode de dédoublement correspond nettement aux conditions de production de ses sels.

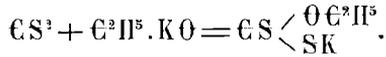
L'éthylxanthate de potassium se forme, en effet, par addition d'une

1. *Berichte*, t. XIII, p. 530.

2. P. Desains, *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XX, p. 504.

3. *Journal de Schweigger*, t. XXXVI, p. 1; t. XLIII, p. 160; *Annales de Poggendorff*, t. XXXII, p. 505; t. XXXV, p. 487.

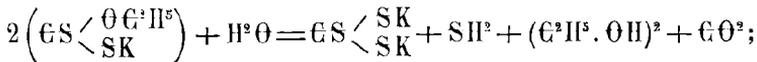
molécule de sulfure de carbone à une molécule d'alcoolate de potassium :



On peut remplacer l'alcoolate par une solution de potasse caustique dans l'alcool, que l'on neutralise par du sulfure de carbone; ou bien on ajoute peu à peu un poids convenable d'hydrate de potasse à une solution alcoolique de sulfure de carbone.

Sacc¹ préconise le mode opératoire suivant : Une solution saturée d'hydrate de potasse pur est additionnée d'un excès de sulfure de carbone. Le liquide se prend aussitôt en une masse feutrée de grosses aiguilles jaune clair; celles-ci sont exprimées rapidement à la trompe, lavées à l'éther, exprimées entre des doubles de papier et séchées dans le vide. Si l'on fait usage d'alcool aqueux, le sel ne se dépose qu'à basse température, ou après une concentration que l'on effectue au bain-marie, à une température inférieure à 50°.

Le *xanthate de potasse* cristallise en prismes brillants, incolores, jaunissant à l'air, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Sa solution aqueuse portée à une température voisine de 100° jaunit fortement et se décompose en dégageant de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré et des vapeurs d'alcool et en retenant du trisulfocarbonate :



celui-ci peut se dédoubler à son tour en sulfure de potassium et en sulfure de carbone $\text{CS}^2\text{K}^2 = \text{CS}^2 + \text{K}^2\text{S}$.

Le xanthate de potassium, ainsi que celui de sodium, soumis secs à une température supérieure à 200°, se décomposent en donnant du sulfure de carbone, de l'oxysulfure de carbone, du monosulfure et du bisulfure alcalin; si les sels sont humides, on obtient du mercaptan, du sulfure de carbone, de l'alcool, du mono et du bisulfure d'éthyle, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. Dans les deux cas, le résidu est formé de carbonate.

Le *xanthate d'ammonium* $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{O C}^2\text{H}^5 \\ \text{SAzH}_4 \end{array} \right.$ cristallise en prismes brillants, semblables aux cristaux d'urée, par évaporation dans le vide de ses solutions aqueuses. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est entièrement entraîné par la vapeur d'eau, au bain-marie. Il se prépare par l'action de l'acide xanthique sur le carbonate d'ammoniaque ou par double décomposition entre le sulfate d'ammonium et le xanthate de baryum.

1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LI, p. 346.

Le *xanthate de sodium* $\text{CS} \begin{matrix} \text{O} \text{C}^2 \text{H}^5 \\ \text{SNa} \end{matrix}$ se forme par l'action du sulfure de carbone sur l'éthylate de sodium ou sur une solution alcoolique d'hydrate de soude. Le liquide est concentré; les cristaux qui se séparent sont purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'eau, suivie d'une expression.

Le *xanthate de baryum* $\text{CS} \begin{matrix} \text{O} \text{C}^2 \text{H}^5 \\ \text{SBa} \\ \hline 2 \end{matrix}$ + H^2O se prépare le mieux

en faisant réagir le sulfure de carbone en excès sur l'éthylate de baryte délayé et dissous partiellement dans l'alcool absolu. Le liquide filtré est évaporé dans le vide. Il reste alors une masse amorphe, sirupeuse, qui cristallise après addition d'un peu d'eau en lamelles incolores et transparentes. On l'obtient encore en ajoutant de l'hydrate de baryte préalablement fondu et pulvérisé à une solution alcoolique de sulfure de carbone.

Ce sel est très altérable et se décompose même spontanément dans un flacon fermé.

Xanthate de plomb, $\text{CS} \begin{matrix} \text{O} \text{C}^2 \text{H}^5 \\ \text{SPb} \\ \hline 2 \end{matrix}$. — Insoluble dans l'eau froide,

l'alcool froid et l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant, se présentant sous la forme d'aiguilles jaunes incolores.

Debus l'a préparé par le procédé suivant : On dissout un poids convenable d'hydrate de potasse dans de l'alcool ordinaire, et l'on ajoute du sulfure de carbone et de l'hydrate de plomb en proportions équivalentes au poids de la potasse employée. Le tout est abandonné à lui-même pendant 6 à 8 heures, et l'on a soin d'agiter souvent. Le liquide est filtré pour séparer du sulfure de plomb, puis étendu d'eau.

Le sel plombique se sépare bientôt sous forme de longues aiguilles. On l'obtient aussi par double décomposition opérée entre des solutions aqueuses de xanthate de potassium et de nitrate de plomb. On verse un excès de nitrate de plomb dans le xanthate, puis on achève la clarification du liquide en restituant un léger excès de xanthate, ou bien on ajoute à une solution alcoolique de xanthate un excès d'une solution alcoolique d'acétate de plomb; le précipité est composé d'aiguilles plus ou moins bien formées.

Xanthate cuivreux, $\text{CS} \begin{matrix} \text{O} \text{C}^2 \text{H}^5 \\ \text{SCu}^2 \\ \hline 2 \end{matrix}$. — Lorsqu'on précipite une solu-

tion alcoolique de xanthate de potasse par une solution également alcoolique d'acétate ou de chlorure cuivrique, on obtient un précipité jaune,

de xanthate cuivreux insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, soluble dans le sulfure de carbone.

Xanthates divers. — Profitant de ce que la plupart des xanthates sont solubles dans le sulfure de carbone, Illasiwetz¹ a préparé divers composés de cet ordre par la méthode suivante : On dissout de l'alcoolate de sodium dans un excès de sulfure de carbone, et on fait réagir sur cette liqueur des chlorures métalliques anhydres. Ceux qui sont solides sont bouillis avec la solution sulfocarbonique d'éthylate de sodium, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, jusqu'à épuisement de la réaction. Les chlorures anhydres liquides (AsCl³; SbCl³; SnCl⁴) sont délayés dans environ trois fois leur volume de sulfure de carbone et versés ainsi goutte à goutte dans la solution d'alcoolate; dans ce cas, la réaction très énergique doit être modérée par refroidissement artificiel. Le sel marin est séparé par filtration à travers un linge et le liquide est abandonné à l'évaporation; la masse cristalline qui en résulte est reprise par le sulfure de carbone chaud; on filtre et on laisse cristalliser.

Composé arsenical, $3 \left(\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S Na} \end{array} \right) + \text{AsCl}^3 = 3 \text{ClNa} + \left(\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S} \end{array} \right)^3 \text{As}$. — Tables épaisses, monocliniques, presque incolores, sans odeur, très solubles dans le sulfure de carbone.

Composé antimonie, $\left(\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S} \end{array} \right)^3 \text{Sb}$. — Cristaux tricliniques, volumineux et brillants, jaune-citron. Très voisin, au point de vue de la solubilité, du composé arsenical.

Composé bismuthique, $\left(\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S} \end{array} \right)^3 \text{Bi}$. — Feuilletés et tables brillantes, jaune d'or.

Composé stanneux, $\left(\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S} \end{array} \right)^2 \text{Sn}$. — Petits cristaux durs, tricliniques, à éclat adamantin, jaunes, moins solubles dans CS que les produits précédents².

Composé mercurique, $\left(\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S} \end{array} \right)^2 \text{Hg}$. — Cristaux lamelleux blancs.

Composé ferrique, $\left(\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S} \end{array} \right)^3 \text{Fe}$. — Beaux cristaux isolés, monocliniques, noirs et brillants.

Composé chromique, $\left(\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S} \end{array} \right)^6 \text{Cr}$. — Beaux cristaux bleu foncé, brillants, solubles dans le sulfate de carbone avec une magnifique couleur bleu-violet.

Composé cobaltique, $\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S Co} \\ 2 \end{array}$. — Gros et beaux cristaux noirs, solubles en vert foncé dans le sulfure de carbone.

Composé nickélique, $\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S Ni} \\ 2 \end{array}$. — Longs prismes tabulaires, monocliniques, noirs, brillants, se dissolvant dans le sulfure de carbone avec une belle couleur vert-jaunâtre.

Éther éthylméthylxanthique, $\text{CS} \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S C H}^3 \end{array}$. — Isomère de l'éther mé-

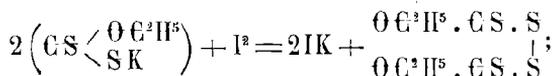
1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXII, p. 87.

2. Pour les composés antimonieux et stanneux on a employé les perchlorures SbCl³ et SnCl⁴; ils ont donc été préalablement ramenés à l'état de tri et de bichlorures.

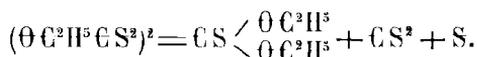
thyléthylxanthique $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{O C H}^5 \\ \text{S C}^2 \text{H}^5 \end{array} \right.$; se forme par l'action de l'iode de méthyle sur l'éthylxanthate de potassium. Il se confond avec son isomère par l'ensemble de ses propriétés physiques; mais, tandis que celui-ci se transforme en méthylxanthogénamide par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque, l'éther éthylméthylxanthique fournit l'éthylxanthogénamide fusible à 38° et du méthylmercaptan.

Éther diéthylxanthique, $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S C}^2 \text{H}^5 \end{array} \right.$. — Ce corps a été obtenu par Zeise¹ en traitant l'éthylxanthate de potassium par l'iode, en présence de l'alcool et en distillant à sec le produit de la réaction séparé par filtration du dépôt de sel formé.

Les recherches de M. P. Desains ont montré qu'il se forme d'abord un composé résultant de l'élimination du métal et de la soudure des deux résidus :



c'est ce dernier qui se détruit par la distillation entre 200 et 210° , donnant l'éther diéthylxanthique $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{O C}^2 \text{H}^5 \\ \text{S C}^2 \text{H}^5 \end{array} \right.$ de l'oxyde de carbone et un dépôt de soufre. Ce procédé est pénible et dispendieux, car on n'obtient que le quart du rendement théorique, la décomposition s'effectuant aussi en grande partie d'après l'équation



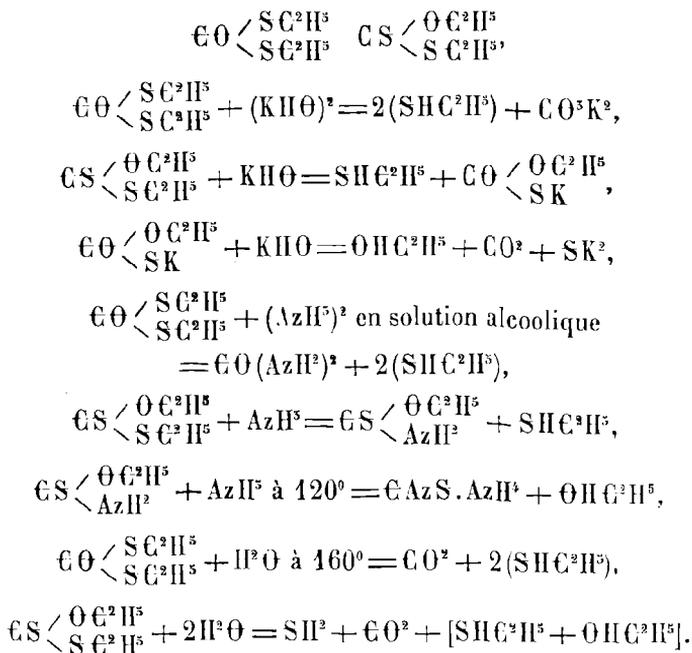
Il est plus avantageux de faire réagir le chlorure d'éthyle sur l'éthylxanthate de potassium. A une solution alcoolique de ce sel on ajoute une quantité correspondante de chlorure d'éthyle. Le mélange est abandonné 5 à 6 jours à une température de 12 à 18° , puis on ajoute 2 volumes d'eau qui dissout le chlorure de potassium précipité et précipite l'éther, qu'on lave à l'eau et qu'on rectifie après dessiccation sur le chlorure de calcium. En remplaçant le chlorure d'éthyle par du bromure, la double décomposition est plus rapide.

L'éther diéthylxanthique est un liquide incolore, fortement réfringent, bouillant à 200° , d'une odeur sulfureuse et alliagée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; densité à $19^\circ = 1,085$. Schmitt et Glutz² ont obtenu par l'action de l'acide sulfurique concentré, sur le sulfocyanure d'éthyle, un éther isomère du précédent et qui s'en distingue

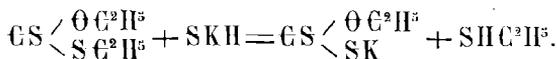
1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LV, p. 304.

2. *Berichte*, 1868, p. 116.

en ce que, sous l'influence des agents chimiques, il perd la totalité de son soufre sous forme de mercaptan, tandis que l'éther diéthylxanthique ne dégage sous cette forme que la moitié du soufre qu'il renferme. Les formules de constitution suivantes rendent compte de ces différences :



Sous l'influence du sulfhydrate de potassium l'éther xanthique est transformé en xanthate et mercaptan :



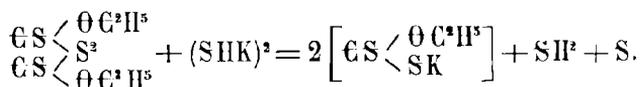
Composé mixte de Desains, $\begin{array}{l} \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \cdot \text{C} \text{S} \\ \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \cdot \text{C} \text{S} \end{array} > \text{S}^2$. — Pour obtenir ce corps, on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution alcoolique d'iode exactement décolorée par une addition convenable de xanthate de potasse. Au bout de deux ou trois jours, si l'on opère à une température peu élevée, il se dépose des cristaux lamellaires, qu'il suffit de laver quelque temps à l'eau pour enlever l'iodure de potassium. Si l'on ajoute de la teinture d'iode à une solution aqueuse et froide de xanthate, le produit se dépose en poudre (Desains).

On peut aussi ajouter petit à petit de l'iode à de l'alcool tenant en suspension du xanthate de plomb jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration brun-rouge persistante, coloration que l'on fait disparaître par

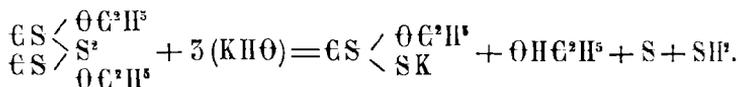
l'introduction d'une petite quantité de xanthate; le liquide, séparé par filtration de l'iodure de plomb, est additionné de son volume d'eau et abandonné à lui-même à 12° pendant 10 à 12 heures. Le composé mixte se dépose en petits prismes blancs, qu'on purifie par une seconde cristallisation.

Sa saveur est brûlante et rappelle la moutarde; à 28°, il fond en donnant une huile jaunâtre. Dans les préparations faites pendant les chaleurs de l'été, on l'obtient toujours sous cette forme liquide. Il est très soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, insoluble dans l'eau; on a vu plus haut la manière dont il se décompose sous l'influence de la chaleur.

Une solution alcoolique saturée de ce corps étant additionnée de sulfhydrate de potassium, il se développe aussitôt un dégagement tumultueux d'hydrogène sulfuré, en même temps qu'il se sépare du soufre; la liqueur concentrée dépose des cristaux de xanthate de potassium. On a



Par le mélange de solutions alcooliques concentrées du composé mixte et d'hydrate de potasse il se développe aussitôt une vive réaction; il se sépare du soufre et l'on obtient également du carbonate de potassium et du sulfure de potassium. On a



Acide isobutylxanthique, $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{O C}^4 \text{H}^9 \\ \text{SH} \end{array} \right.$. — L'hydrate de potasse se dissout dans l'alcool isobutylique chaud en formant un liquide sirupeux, que l'addition de sulfure de carbone convertit en un magma cristallin. Il convient de refroidir pour éviter la production de trisulfocarbonate de potassium. Le sel est purifié par cristallisation dans l'alcool. Il se présente sous forme d'aiguilles jaunâtres, assez stables. La distillation sèche le décompose en CO , $(\text{C}^4 \text{H}^9)^2 \text{S}$ et $\text{K}^2 \text{S}$.

Le sel de soude obtenu d'une façon analogue ressemble au sel de potasse; il est très soluble dans l'eau et l'alcool.

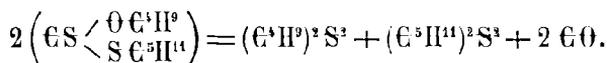
Éther isobutyléthylrique, $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{O C}^4 \text{H}^9 \\ \text{S C}^2 \text{H}^5 \end{array} \right.$. — On fait réagir l'iodure d'éthyle sur le sel potassique à 100°, puis on ajoute de l'eau qui précipite l'éther; celui-ci est lavé, séché et rectifié.

Liquide jaune, à odeur désagréable, saveur d'anis; bout de 227 à 228°; densité à 17° = 1,005.

Éther diisobutylique, $\text{CS} \begin{matrix} \text{O} \text{C}^4 \text{H}^9 \\ \text{S} \text{C}^4 \text{H}^9 \end{matrix}$. — Se prépare comme le précédent éther, auquel il ressemble beaucoup; il bout de 247 à 250°; densité à 12° = 1,009.

Éther isobutylamylique, $\text{CS} \begin{matrix} \text{O} \text{C}^5 \text{H}^{11} \\ \text{S} \text{C}^5 \text{H}^{11} \end{matrix}$. — Le sel de potasse de l'acide isobutylxanthique est mis à digérer à 140° avec l'iodure d'amyle. On précipite par l'eau et on fractionne à pression réduite.

Il bout à la pression normale entre 265 et 270°, en se décomposant partiellement en bisulfures de butyle et d'amyle et en oxyde de carbone :



Composé mixte, $\begin{matrix} \text{C}^4 \text{H}^9 \text{O} \\ \text{C}^4 \text{H}^9 \text{O} \end{matrix} \cdot \begin{matrix} \text{CS} \\ \text{CS} \end{matrix} \begin{matrix} \text{S}^2 \\ \text{S}^2 \end{matrix}$. — Il se prépare en dirigeant du chlore dans une solution aqueuse du sel potassique, et se sépare sous forme d'une huile dense, jaune, décomposable par la chaleur et non distillable¹.

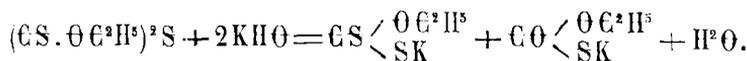
Acide isoamylxanthique, $\text{CS} \begin{matrix} \text{O} \text{C}^5 \text{H}^{11} \\ \text{SH} \end{matrix}$. — Son sel de potasse prend naissance, lorsqu'on mélange une solution amylique de sulfure de carbone avec une solution d'hydrate de potasse dans l'alcool amylique. Le liquide se prend en une masse cristalline, jaune clair, formée de cristaux brillants.

Ce sel, arrosé avec de l'acide chlorhydrique étendu, fournit l'acide sous forme d'un liquide huileux, incolore, d'une odeur très désagréable. Les propriétés chimiques de ces corps rappellent entièrement celles des composés correspondants éthyliques. Les éthers méthyliques et éthyliques s'obtiennent par double décomposition entre le sel de potasse précédent et les sulfométhylate ou sulféthylate de potassium.

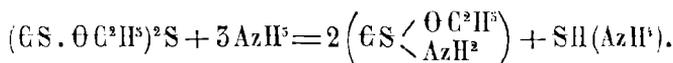
Le *composé mixte* $\begin{matrix} \text{C}^5 \text{H}^{11} \text{O} \\ \text{C}^5 \text{H}^{11} \text{O} \end{matrix} \cdot \begin{matrix} \text{CS} \\ \text{CS} \end{matrix} \begin{matrix} \text{S}^2 \\ \text{S}^2 \end{matrix}$ a été préparé par Desains par l'action de l'iode sur le sel de potassium. On broie dans un mortier de la potasse avec de l'alcool amylique, de manière à en faire une bouillie claire, puis on sature par le sulfure de carbone que l'on ajoute par portions, en broyant sans cesse le mélange. On traite de suite par l'iode en poudre sans chercher à dissoudre le sel, après avoir ajouté un peu d'eau. La réaction s'opère rapidement, et le composé se rassemble sous forme d'une huile jaune odorante, au-dessus de la solution très concentrée d'iodure de potassium; cette huile, enlevée par une pipette, est lavée et séchée. Il faut éviter la présence de l'alcool ordinaire, qui donnerait naissance au composé éthylique. Chauffé lentement au bain

1. Mylius, *Berichte*, t. V, p. 974.

Sous l'influence de la potasse alcoolique on a



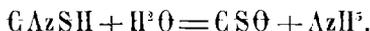
Avec l'ammoniaque en solution alcoolique, on a¹



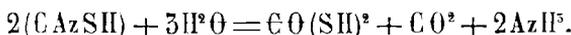
Acide oxydisulfocarbonique, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{SH} \end{array} \right.$

On ne connaît que les éthers de cet acide. Ils se forment par une réaction analogue à celle qui engendre l'oxysulfure de carbone.

L'acide sulfocyanique traité par l'acide sulfurique se dédouble en oxysulfure et en ammoniaque :

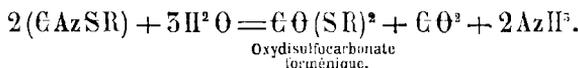


Si l'on admet la fixation de 3 molécules d'eau pour 2 molécules d'acide sulfocyanique, on aurait

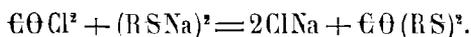


L'acide $\text{CO}(\text{SH})^2$ se dédoublant aussitôt, avec perte de SH^2 , fournirait l'oxysulfure de carbone.

En remplaçant l'acide sulfocyanique par un sulfocyanure forménique, on a la réaction



L'oxychlorure de carbone mis en présence des mercaptans sodés donne nettement



Les rendements sont théoriques.

On mélange 2 volumes d'acide sulfurique concentré avec un volume de sulfocyanure alcoolique (de méthyle ou d'éthyle). Au bout de peu de temps, la masse s'échauffe et dégage en abondance de l'acide carbonique. Cette réaction ne doit être faite que sur peu de matière à la fois (10 gr. environ de sulfocyanure) et dans des ballons assez spacieux. Elle prendrait autrement une marche tumultueuse, presque explosive, et l'on perdrait beaucoup d'éther sulfocyanhydrique entraîné par le courant d'acide carbonique. Dans les conditions précédentes, l'élévation de température n'est pas excessive et le dégagement d'acide carbonique est

1. Welde, *Berichte*, 1876, p. 1044.

régulier. A la fin on chauffe au bain-marie jusqu'à développement de vapeurs sulfureuses. Le liquide brun visqueux qui reste est additionné de 8 à 10 volumes d'eau et ensuite soumis à la distillation à feu nu. Il passe avec les vapeurs d'eau une huile dense, jaunâtre, que l'on sépare au moyen d'un entonnoir à robinet et que l'on sèche sur du chlorure de calcium.

Le produit est réfringent, d'une odeur alliée prononcée; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide sulfurique concentré qui le décompose à chaud, en dégageant de l'acide sulfureux.

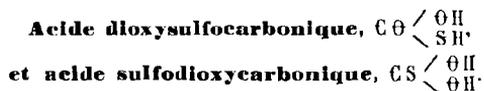
Nous avons indiqué plus haut, p. 255, les différences de réaction qui distinguent ces éthers de leurs isomères physiquement semblables, les éthers xanthogéniques.

L'éther diéthylrique, $\text{C}\theta(\text{S}\text{C}^2\text{H}^3)^2$, bout entre 196 et 197°; sa densité à 25° = 1,084.

L'éther diméthylrique, $\text{C}\theta(\text{S}\text{C}\text{H}^3)^2$, bout à 169°.

L'éther diisoamylique, $\text{C}\theta(\text{S}\text{C}^5\text{H}^{11})^2$, bout à 281° (Schmitt et Glutz).

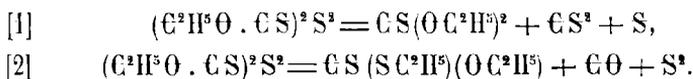
Les cristaux jaunes de trisulfocarbonate éthylénique $\text{CS}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}\right\rangle\text{C}^2\text{H}^4$ traités par l'acide azotique moyennement concentré, se convertissent en une masse cristalline blanche, formée par de l'éther *oxydisulfocarbonéthylénique*, $\text{C}\theta\left\langle\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}\right\rangle\text{C}^2\text{H}^4$, en même temps qu'il se sépare de l'acide sulfurique. La masse est exprimée entre des doubles de papier et dissoute dans l'alcool, qui l'abandonne sous forme de tables minces, rectangulaires, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine, insolubles dans l'eau. On peut distiller cet éther sans décomposition dans un courant d'hydrogène. Si l'on épuise sur ce corps l'action de l'acide nitrique fumant, tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses et si l'on évapore le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau, pour expulser l'excès d'acide azotique, enfin si l'on sature par le carbonate de plomb, en décomposant ensuite le sel de plomb cristallisé par l'hydrogène sulfuré, on obtient par concentration des cristaux d'acide éthylène-disulfonique, $\text{C}^2\text{H}^4(\text{S}\text{O}^5\text{H})^2 + \text{H}^2\text{O}$.



On connaît des éthers de ces deux acides, dont l'un a une constitution symétrique.

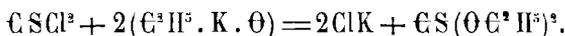
Éther éthylsulfodioxy-carbonique, $\text{CS}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{O C}^2\text{H}^5 \\ \text{O C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}\right\rangle$. — Il a été obtenu

par Debus, en même temps que l'éther diéthylxanthique, par la distillation sèche du composé mixte de M. Desains, formé aux dépens de l'iode et de l'éthylxanthate de potassium :



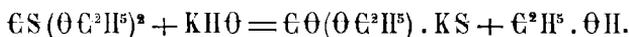
La réaction [1] domine. Les produits obtenus sont difficiles à séparer¹.

Il se prépare encore par l'action du sulfochlorure de carbone sur l'éthylate de sodium² ou de potassium :



Liquide incolore, réfringent, d'une odeur éthérée agréable, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau; bouillant entre 161 et 162°; densité à 1° = 1,032 (Debus), à 19° = 1,051 (Salomon).

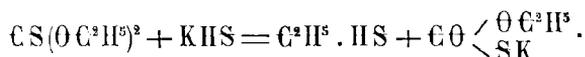
Une solution alcoolique de potasse le dédouble d'après l'équation



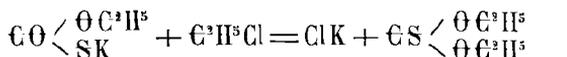
Avec l'ammoniaque, on a



Une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium mélangée à l'éther $\text{CS}(\text{O C}^2\text{H}^5)^2$ étant abandonnée pendant quelques heures à une température de 10 à 15°, puis refroidie à 0°, dépose des cristaux du sel $\text{C}\text{O} \cdot \text{SK} \cdot (\text{C}^2\text{H}^5\text{O})$; en même temp il se forme du mercaptan :



La transformation inverse d'un composé de la forme $\text{C}\text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{OR} \\ \text{SR} \end{array} \right.$ en composé de la forme $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{OR} \\ \text{OR} \end{array} \right.$ est moins aisée; cependant on obtient un peu d'éther $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{O C}^2\text{H}^5 \\ \text{O C}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$ en mettant en réaction le sel $\text{C}\text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{O C}^2\text{H}^5 \\ \text{SK} \end{array} \right.$ et du chlorure d'éthyle. La formation de $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{O C}^2\text{H}^5 \\ \text{O C}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$ d'après l'équation



doit être évidemment attribuée à une transposition moléculaire du soufre et de l'oxygène, provoquée par les affinités respectives de O et S

1. Debus, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXV, p. 156.

2. Salomon, *Jahr.*, 1872, p. 490.

pour le carbone et un métal. En général le soufre est lié de préférence au métal, d'où il résulte qu'un sel $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ tend à se convertir en sel $\text{C}\theta \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$.

Éther éthyldioxysulfocarbonique, $\text{C}\theta \begin{smallmatrix} \text{O C}^2\text{H}^5 \\ \text{S C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — Il se prépare¹ par l'action de l'éther éthylochloformique sur le mercaptan éthylique sodé :



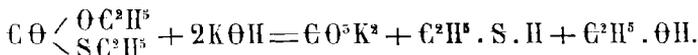
Une solution éthérée de mercaptan est additionnée d'un poids convenable de sodium, que l'on introduit peu à peu et en refroidissant; le produit brut, obtenu d'après l'équation]



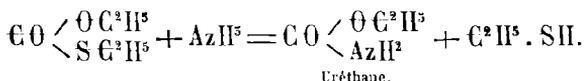
est traité par l'éther chloroformique, qu'on y laisse tomber goutte à goutte. En ajoutant de l'eau, on voit se séparer à la surface une couche huileuse. On chasse l'éther; le résidu est distillé et la partie qui passe entre 150 et 156° est fractionnée à nouveau.

Liquide incolore, très réfringent, d'une odeur rappelant les fruits pourris, d'une saveur aromatique, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, bout vers 156°; densité à 18° = 1,0285.

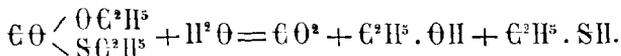
L'hydrate de potasse le décompose d'après l'équation



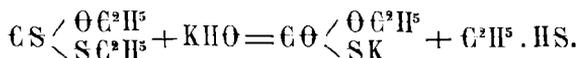
Avec l'ammoniaque, on a



Chauffé avec de l'eau à 160° en tube scellé, il se dédouble en acide carbonique, alcool et mercaptan :



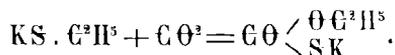
Éther éthylique acide, $\text{C}\theta \begin{smallmatrix} \text{O C}^2\text{H}^5 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$. — Le xanthate d'éthyle ou éther diéthyldisulfoxycarbonique se convertit sous l'influence de l'hydrate de potasse en sel potassique de l'éther acide $\text{C}\theta \begin{smallmatrix} \text{O C}^2\text{H}^5 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$:



1. Salomon, *Journ. prakt. Chem.*, (2), t. VI, p. 453.

L'éther xanthique est dissous dans un minimum d'alcool à 90 p. 100, la solution est mélangée avec une solution alcoolique concentrée de potasse, contenant un poids de potasse double de celui de l'éther. Le tout est abandonné pendant plusieurs heures à 10°, puis à 0°. Les cristaux déposés sont redissous dans peu d'alcool à 20°, et la solution est refroidie à 0° pour amener la cristallation (Debus).

Une solution alcoolique de mercaptan potassé, traversée par un courant d'acide carbonique, absorbe ce gaz et donne le sel de potassium de l'acide éther¹ :

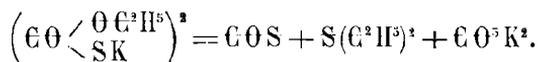


Si l'on dirige de l'oxysulfure de carbone dans une solution alcoolique concentrée d'hydrate de potasse, le gaz est entièrement absorbé et le liquide se fige peu à peu en une masse cristalline.

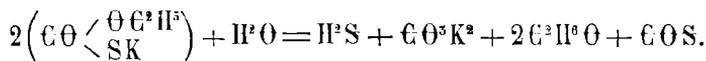
Le produit purifié par solution dans l'alcool tiède et cristallisation subséquente se présente en aiguilles blanches, identiques avec le sel obtenu par les deux précédentes méthodes.

Très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

La chaleur (100 à 170°) le décompose; on a



Avec l'eau bouillante, on a



L'éther éthylisobutylique $\text{C} \Theta \left\langle \begin{array}{l} \text{S} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C} \Theta^4 \text{H}^6 \end{array} \right\rangle$ a été préparé par Mylius², en ajoutant goutte à goutte de l'éther isobutylchloroformique à une quantité équivalente de mercaptan sodé, bien refroidi. La réaction est violente; lorsqu'elle est terminée, on chasse au bain-marie l'excès d'éther isobutylchloroformique. On ajoute de l'eau et on décante la couche étherée qui surnage, on sèche et on fractionne.

Liquide incolore, réfringent, à odeur rappelant le mercaptan et l'éther carbonique; densité à 10° = 0,9939; point d'ébullition 190°-195°.

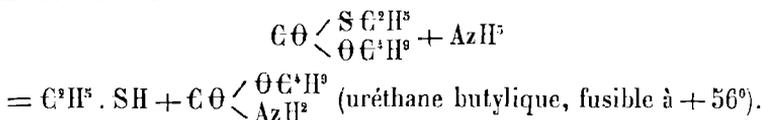
Une solution alcoolique de potasse le dédouble en mercaptan éthylique, alcool butylique et carbonate de potasse.

Sa solution alcoolique saturée d'ammoniaque et chauffée quelque temps

1. Chancel, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 642.

2. *Berichte*, t. VI, p. 312.

vers 100° donne



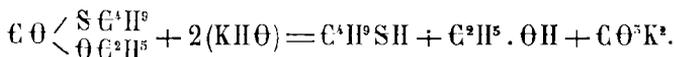
En traitant le mercaptan butylique sodé par l'éther éthylchloroformique de la même façon que tout à l'heure, on forme un composé isomère $\text{C}\theta \left\langle \begin{array}{l} \text{S C}^1\text{H}^9 \\ \theta \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$, dont les propriétés physiques, densité, point d'ébullition,

se confondent avec celles de l'éther $\text{C}\theta \left\langle \begin{array}{l} \text{S C}^2\text{H}^5 \\ \theta \text{C}^1\text{H}^9 \end{array} \right.$.

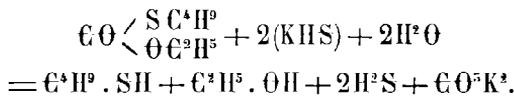
Les propriétés chimiques permettent seules la distinction.

L'ammoniaque en solution alcoolique l'attaque beaucoup moins vite; aussi doit-on faire digérer longtemps à 100° pour arriver à la transformation complète, qui donne du mercaptan butylique et de l'uréthane ordinaire $\text{C}\theta \left\langle \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \\ \theta \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$ (distillable sans décomposition).

Avec une quantité équivalente de potasse caustique dissoute dans l'alcool absolu, il se forme à froid de fines aiguilles d'éthylcarbonate de potassium, qui se dédouble par une action ultérieure en alcool et en carbonate :

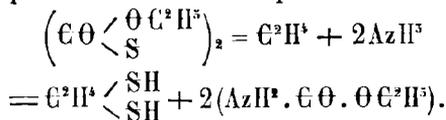


Une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium (potasse alcoolique saturée par H^2S) digérée avec l'éther $\text{C}\theta \left\langle \begin{array}{l} \text{S C}^1\text{H}^9 \\ \theta \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$, à 100° et en vase clos, pendant environ 12 heures, donne la réaction



Éther éthyléthylénique, $\left(\text{C}\theta \left\langle \begin{array}{l} \theta \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{S} \end{array} \right. \right)^2 = \text{C}^2\text{H}^4$. — Il se forme en chauffant un mélange d'alcool absolu, de bromure d'éthylène et du sel $\text{C}\theta \left\langle \begin{array}{l} \theta \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{SK} \end{array} \right.$. Il constitue une huile jaunâtre, épaisse, décomposable

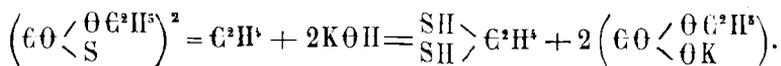
par la distillation, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, que l'ammoniaque en solution alcoolique dédouble d'après l'équation



Thioglycol.

Uréthane.

Avec la potasse alcoolique, à froid, on a ¹

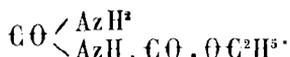


Le composé mixte $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5\theta . \text{C}\theta . \text{S} \\ \text{C}^2\text{H}^5\theta . \text{C}\theta . \text{S} \end{array}$ se prépare par la méthode de Desains en ajoutant peu à peu de l'iode à une solution alcoolique du sel $\text{C}^2\text{H}^5\theta . \text{C}\theta . \text{SK}$, jusqu'à coloration brune de la liqueur. L'excès d'iode est éliminé par une addition d'un peu de sel potassique. En étendant d'eau, on voit se séparer une huile incolore. Celle-ci est lavée à l'eau et séchée dans le vide. L'eau mère ne contient que de l'iodure de potassium.

Liquide incolore, très réfringent, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

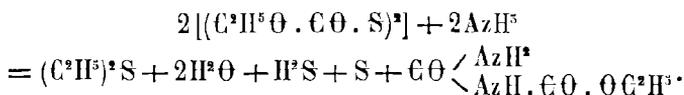
Chauffé en solution alcoolique avec de la potasse, il donne le sel $\text{C}\theta \left\langle \begin{array}{c} \theta \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{SK} \end{array} \right.$, du soufre et du sulfure alcalin.

Si l'on dirige de l'ammoniaque dans sa solution éthérée, il se sépare du soufre en cristaux; le liquide décanté et privé d'éther au bain-marie dépose une huile et des cristaux. Ces derniers, purifiés par recristallisation dans l'alcool, offrent tous les caractères de l'allophanate d'éthyle :



Il se forme en même temps du sulfure d'éthyle et du sulphydrate d'ammoniaque.

On a donc ²



PRODUITS RÉSULTANT DE L'ACTION RÉCIPROQUE DU SULFURE DE CARBONE
ET DE L'AMMONIAQUE, COMPOSÉS SULFOCARBAMIQUES.

Ils ont été étudiés par Zeise (William)³, Debus (Heinrich)⁴, E. Mulder et Wefers Bettinck⁵, Illasiwetz et Kachler⁶.

Les données de ces divers mémoires ne s'accordent pas sur tous les points.

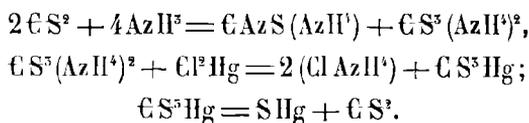
1. Welde, *Journ. prakt. Chem.*, (2), 15, 52.
2. Debus, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXXII, 253.
3. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVI, 1824, p. 66.
4. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXIII, 1850, p. 26.
5. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. II, p. 58.
6. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CLXVI, p. 137.

D'après Zeise, le sulfure de carbone se dissout promptement et abondamment dans l'alcool saturé de gaz ammoniac, en donnant une liqueur qui ne tarde pas à devenir d'abord jaune, ensuite brunâtre; la liqueur reste alcaline quelque grande que soit la quantité de sulfure de carbone ajoutée et quelle que soit la durée du contact, ce qui n'a pas lieu avec une solution alcoolique de potasse; au bout de peu de temps le mélange prend l'odeur d'hydrogène sulfuré.

Si l'on met dans un flacon un mélange fait avec 17 volumes de sulfure de carbone, 45 volumes d'alcool et 100 volumes d'alcool saturé de gaz ammoniac sec, et qu'ensuite, le flacon étant bien bouché, on laisse le mélange au repos à une température de 12 à 14°, on constate les faits suivants : Au bout de 10 minutes le liquide devient jaune, puis passe au brun après 20 minutes. Peu de temps après, on y aperçoit une multitude de petits cristaux plumeux, dont la plus grande partie se rassemble au fond du vase. La quantité de ce corps cristallin augmente pendant 1 heure à 1 heure 1/2. Après cela commence une cristallisation d'un autre aspect. Les cristaux se groupent plus distinctement, souvent en étoiles; ils ont plus d'éclat, leur forme est prismatique. Cette seconde cristallisation se fait très lentement et n'est achevée qu'au bout de 30 à 40 heures. En même temps la masse de la première cristallisation est diminuée, quelquefois elle a presque disparu.

Les premiers cristaux, auxquels Zeise donne le nom de *sel rougissant*, à cause de la rapidité avec laquelle ils se colorent en rouge au contact de l'air, se dissolvent facilement dans l'eau, en prenant une coloration rouge-brun. Ces solutions précipitent : les sels de plomb en rouge; les sels de cuivre en brun; le bichlorure de mercure en jaune. Tous ces précipités se dédoublent en peu de temps en sulfure métallique et en sulfure de carbone.

Traité par un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, le *sel rougissant* fournit une huile pesante rouge, acide, décomposant les carbonates. Ces divers caractères ne laissent aucun doute sur sa nature; il n'est autre que du sulfocarbonate d'ammonium, dont la production est nécessairement liée à celle du sulfocyanure d'ammonium :

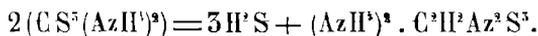


Renfermé avec de l'alcool dans un flacon bien bouché, il se transformerait, au bout de 30 à 40 heures, en hydrogène sulfuré et en cristaux du second sel.

Zeise représente la composition de ce dernier par la formule

$\text{C}^2\text{S}^5\text{Az}^1\text{H}^0$, en l'envisageant comme le sel ammoniacal d'un acide bibasique $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{S}^5$.

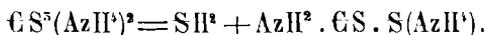
Dans cette hypothèse la décomposition précédente serait représentée par



D'après Debus et Mulder, au contraire, le second sel de Zeise ne serait que du disulfocarbamate d'ammoniaque, formé par l'action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque



ou par la décomposition du sulfocarbonate



Les travaux de Hlasiwetz et Kachler tendent à confirmer les résultats de Zeise en ce qui concerne l'existence du composé $(\text{AzH}^1)^2\text{C}^2\text{H}^2\text{Az}^2\text{S}^5$, correspondant à un acide instable $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{S}^5 = \frac{\text{AzH}^2 \cdot \text{CS}}{\text{AzH}^2 \cdot \text{CS}} \text{S}$, qui se formerait par l'action réciproque de l'ammoniaque et du sulfure de carbone dans certaines conditions.

Il se peut donc que les deux corps puissent se former simultanément ou séparément, à peu près dans les mêmes circonstances.

Acide disulfocarbamique, $\text{AzH}^2 \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$. — D'après Debus, le second sel de Zeise, qu'il considère comme étant du disulfocarbamate d'ammonium, prend surtout naissance quand on emploie des solutions alcooliques étendues, un excès de sulfure de carbone, en opérant à une température comprise entre 10 et 15°.

Mulder et Bettinck le préparent en dissolvant dans 600 parties d'alcool à 95 p. 100 le gaz ammoniac résultant de la décomposition de 150 parties de sel ammoniac, et en ajoutant au liquide 96 parties de sulfure de carbone. Le mélange est abandonné à lui-même, à une température de 30°. Dans ces conditions, il ne se sépare que des cristaux de disulfocarbamate d'ammonium; ils sont moins colorés que si on avait employé de l'alcool absolu. Ils le sont encore moins si on fait usage d'alcool à 85 p. 100.

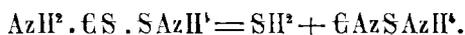
Il cristallise en longs prismes minces, jaune-citron, d'une odeur faible, rappelant celle du sulfure ammonique, facilement solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool.

En ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique à une solution concentrée de disulfocarbamate d'ammonium, refroidie entre 0 et 10°, l'acide disulfocarbamique $\text{AzH}^2 \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$ se sépare sous forme d'aiguilles incolores, acides, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cet acide est

peu stable à l'état de liberté. Sa solution alcoolique se décompose par la chaleur avec mise en liberté de sulfure de carbone et précipitation de disulfocarbamate d'ammonium :



Il en est de même pour la solution aqueuse : seulement le sel ammoniacal ne se dépose pas et, par la concentration de la liqueur, il se double en H^2S et en sulfocyanure d'ammonium :



Une solution aqueuse de potasse caustique chauffée avec le disulfocarbamate ammonique provoque une réaction analogue :



Mis en présence des solutions métalliques, le disulfocarbamate ammonique donne les réactions suivantes :

- Sulfate de nickel, précipité jaune-verdâtre, soluble dans l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique ;
- Sublimé corrosif, précipité blanc ;
- Nitrate d'urane, coloration *rouge de sang* ;
- Nitrate de bismuth, précipité jaune, insoluble dans l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique ;
- Acétate de plomb, précipité blanc, devenant rougeâtre par dessiccation ;
- Sulfate de zinc, précipité blanc ;
- Sulfate de cuivre, précipité jaune, insoluble dans l'eau et l'alcool.

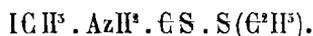
Disulfocarbamate d'éthyle, $\text{AzH}^2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S}(\text{C}^2\text{H}^5)$. — On dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans du sulfocyanure d'éthyle, en favorisant la réaction par une température de 100° et une pression de 2 atmosphères environ.

On obtient ainsi des cristaux rhombiques, à odeur désagréable, fusibles à $41-42^\circ$, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Une solution alcoolique de potasse ou d'ammoniaque le dédouble en mercaptan éthylique et en sulfocyanure de potassium ou d'ammonium :

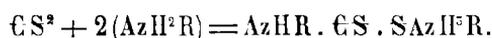


Le disulfocarbamate d'éthyle s'unit directement aux iodures et aux bromures des radicaux alcooliques pour donner des composés cristallisés du groupe des ammoniums :

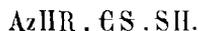


Disulfocarbamate de propyle. — Feuilletts cristallins, fusibles à 97°; se forme dans les mêmes conditions que le corps précédent.

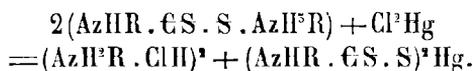
Le sulfure de carbone ajouté en proportions convenables à une solution étherée d'une ammoniaque composée (monamine) s'unit à elle dans les rapports de CS^2 à $2(\text{AzH}^2\text{R})$, pour donner les sels d'un acide disulfocarbamique substitué :



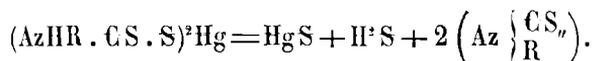
Au moyen de l'acide chlorhydrique, on peut isoler l'acide correspondant :



Avec le bichlorure de mercure, on a



Sous l'influence de la chaleur le sel mercurique se décompose et donne

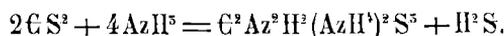


Acide $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^2\text{S}^5$. — D'après Zeise, le second dépôt cristallisé formé dans l'action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque alcoolique serait le sel ammonique de cet acide, $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^2(\text{AzH}^2)^2\text{S}^5$.

Selon Hlasiwetz et Kachler, il prend naissance par l'action réciproque du sulfure de carbone sur l'ammoniaque, en présence de certains corps tels que le camphre et l'acide phénique, qui ne semblent agir qu'en diminuant la solubilité du sel et en provoquant ainsi sa séparation.

On mélange 20 gr. de sulfure de carbone, 2 gr. de camphre, 40 gr. d'ammoniaque en solution alcoolique et on abandonne dans un endroit frais. Les cristaux séparés par décantation sont abandonnés au contact de l'air qui les décolore, dissous dans peu d'eau et le liquide est abandonné dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

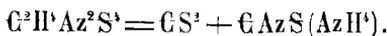
On a



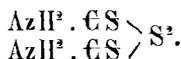
Nous avouons ne pas trop saisir la différence entre les conditions indiquées pour la production de disulfocarbamate et du second sel de Zeise, et à moins que les deux produits ne se forment simultanément, il doit y avoir une erreur d'analyse d'un côté ou de l'autre.

Les solutions métalliques donnent avec ce sel des précipités blancs, qui noircissent rapidement; le précipité jaune que fournissent les sels de cuivre $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^2\text{CuS}^5$ est plus stable et a pu être analysé. Les oxydants

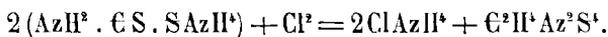
faibles (le perchlorure de fer surtout) transforment ce sel ammoniacal en sel ammoniac, sulfoçyanure d'ammonium et en un *composé cristallisable* en paillettes brillantes, de formule $C^2H^4Az^2S^3$, que l'ébullition avec l'eau dédouble en sulfoçyanure ammonique, soufre et sulfure de carbone :



Hlasiwetz et Kachler attribuent à ce produit, déjà étudié par Zeise et par Debus, la constitution exprimée par la formule

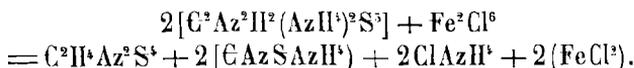


Son origine s'explique très simplement aux dépens du disulfocarbamate d'ammonium, l'excès de chlore du perchlorure de fer enlevant AzH^2 :

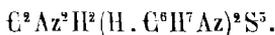


En réalité, Debus l'a obtenu par l'action du chlore, du brome ou de l'iode sur le disulfocarbamate d'ammoniaque.

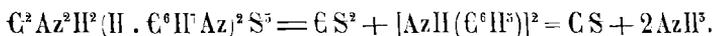
Sa synthèse aux dépens du sel $C^2Az^2H^2(AzH^4)^2S^5$ s'expliquerait par l'équation



Un mélange de sulfure de carbone, d'ammoniaque et d'aniline donnerait le sel d'aniline correspondant à l'acide $C^2Az^2H^2S^5$:



L'ébullition avec l'eau dédouble ce produit en sulfocarbamilide, sulfure de carbone et ammoniaque :



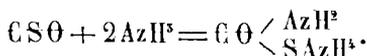
L'acide correspondant au sel $C^2Az^2H^2(AzH^4)^2S^5$ s'obtient par déplacement au moyen d'un acide minéral, sous forme d'une huile très instable, qui se dédouble rapidement en sulfure de carbone, hydrogène sulfuré, soufre et sulfoçyanure :



Acide monosulfocarbamique, $AzH^2 . C \Theta SH$. — On prévoit l'existence de deux modifications de cet acide : dans l'une le groupe $C \Theta$ est lié à AzH^2 et à SH , $C \Theta \begin{array}{l} \searrow AzH^2 \\ \nearrow SH \end{array}$; dans l'autre c'est le groupe CS qui fixe AzH^2 et ΘH , $CS \begin{array}{l} \searrow AzH^2 \\ \nearrow \Theta H \end{array}$.

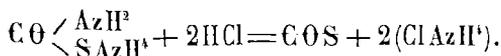
En réalité, on connaît des sels et des éthers correspondants à l'acide $\text{C}\Theta \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{SII} \end{smallmatrix}$ oxysulfocarbamique, tandis que l'acide $\text{C}\text{S} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ sulfocarbamique n'est représenté que par ses éthers.

Acide oxysulfocarbamique, $\text{C}\Theta \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{SII} \end{smallmatrix}$. — Le sel ammoniacal $\text{C}\Theta \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{SAzH}^4 \end{smallmatrix}$ a été obtenu par M. Berthelot¹ par l'action réciproque de l'oxysulfure de carbone sur l'ammoniaque. Tandis que la vapeur du sulfure de carbone ne réagit que très lentement sur l'ammoniaque en dissolution, l'oxysulfure est absorbé immédiatement. La vapeur du sulfure de carbone mêlée d'air peut demeurer en contact pendant plusieurs heures avec le gaz ammoniac, sans donner de réaction notable. Au contraire, l'oxysulfure et le gaz ammoniac sec étant mélangés donnent lieu aussitôt à l'apparition d'un beau corps cristallin, qui se dépose sur les parois du vase. La formation de ce composé continue peu à peu et devient complète au bout de quelques heures. On a

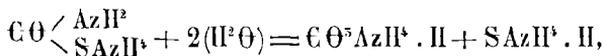


Kretschmar sature de l'alcool absolu avec de l'ammoniaque sèche et dirige dans la liqueur du gaz oxysulfure sec, jusqu'à saturation complète. Au bout d'un certain temps le liquide se trouble et se prend en un magma de beaux cristaux blancs, qu'on lave rapidement sur un filtre avec de l'éther. Le composé jaunit à l'air et se décompose en dégageant du sulfhydrate d'ammoniaque.

Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Les acides étendus le dédoublent aussitôt en sel ammoniac et en oxysulfure de carbone :

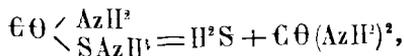


En chauffant sa solution aqueuse, on le dédouble en carbonate d'ammoniac et en sulfhydrate :



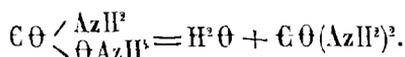
sans production de sulfocyanure.

Le sel chauffé seul en vase clos, à 140°, pendant quelques heures, se convertit en urée et en hydrogène sulfuré :



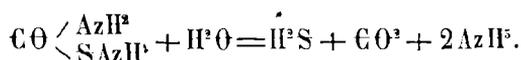
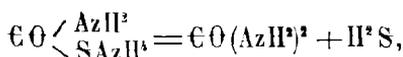
1. *Bulletin de la Société Chimique*, (2), t. IX, p. 6.

réaction comparable à celle observée par Basaroff avec le carbamate d'ammonium donnant



La transformation de l'oxysulfocarbamate d'ammonium en urée est beaucoup plus facile, si l'on désulfure le corps par l'oxyde de plomb hydraté ou par le carbonate de plomb. En maintenant la dissolution du sel en contact avec du carbonate de plomb, à une très douce chaleur, il se forme rapidement du sulfure de plomb avec dégagement d'acide carbonique. Lorsque cet effet cesse de se produire, on filtre, on précipite le peu de plomb entré en dissolution par de l'hydrogène sulfuré, on filtre et on concentre à consistance sirupeuse. Le liquide refroidi cristallise aussitôt, en donnant des prismes d'urée à peu près pure.

D'après Schmidt¹, une solution aqueuse concentrée et froide d'ammoniaque absorbe également l'oxysulfure, en produisant l'oxysulfocarbamate ammonique; en effet, au début la solution ne contient ni carbonate ni sulfhydrate appréciables aux réactifs. Ce n'est qu'au bout d'un certain temps, plus court si l'on chauffe, que le produit se dédouble dans les deux cas suivant les équations :



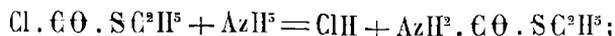
La première réaction se produit à peu près seule si aussitôt après l'absorption de $\text{C}\Theta\text{S}$ on agite la liqueur avec de l'hydrate de plomb.

Lorsqu'on désulfure l'oxysulfocarbamate par de l'oxyde de mercure, on obtient une liqueur qui fait vivement effervescence avec les acides et qui perd cette propriété lorsqu'on la chauffe pendant quelque temps. On peut admettre que la désulfuration transforme d'abord le corps en cyanate d'ammoniaque, qui se changerait ultérieurement en urée.

Le sel ammoniacal de M. Berthelot doit être envisagé comme constitué d'après la formule $\text{C}\Theta \left\langle \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \\ \text{S}\text{AzH}^2 \end{array} \right.$ et non d'après la formule $\text{C}\text{S} \left\langle \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \\ \Theta \text{AzH}^2 \end{array} \right.$. La facilité avec laquelle on obtient de l'urée et non de la sulfo-urée tend à appuyer cette opinion; d'autre part, en chauffant au bain-marie à 100°, en tube scellé, un mélange de ce sel et de bromure d'éthyle, on obtient l'éther $\text{C}\Theta \left\langle \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \\ \text{S}\text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$ fusible entre 107 et 109°, déjà préparé par Salomon par l'action de l'éther thiochloroformique $\text{Cl} \cdot \text{C}\Theta \cdot \text{S}\text{C}^2\text{H}^5$ sur

1. *Berichte*, t. X, p. 491.

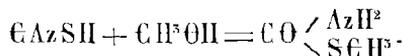
l'ammoniaque



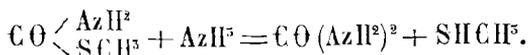
son isomère la xanthogénamide, $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}^2 \text{H}^5$, fond à 58°.

L'éther méthylique de l'acide oxysulfocarbamique, $\text{AzH}^3 \cdot \text{C} \Theta \cdot \text{SCH}^5$, se forme par l'action de l'acide sulfocyanique naissant sur l'alcool méthylique. On ajoute à une solution de sulfocyanure de potassium dans l'alcool méthylique une solution d'acide chlorhydrique dans ce même alcool, ou encore une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique.

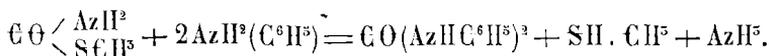
Le liquide séparé du chlorure de potassium donne, par concentration, des cristaux gras au toucher, fusibles à 95-98°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, très solubles dans l'éther, qui l'abandonne en gros prismes monocliniques; on a



Avec l'ammoniaque à chaud, il se dédouble en urée et en mercaptan méthylique :



Avec l'aniline, on a



Sa solution dans l'alcool à 20 p. 100 est neutre et précipite en blanc par le nitrate d'argent, le sublimé corrosif et le sulfate de cuivre.

Dans la réaction de CAzSH sur $\text{CH}^3 \Theta \text{H}$ il se forme très peu de l'isomère $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}^6 \text{H}^5$ (méthylxanthogénamide).

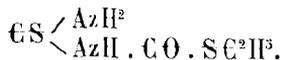
L'éther éthylique, $\text{C} \Theta \begin{smallmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{SC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$, se présente sous forme de feuillets cristallins, fusibles de 107-109°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Avec le nitrate d'argent et le sulfate de cuivre, il donne des précipités qui ne noircissent pas par l'ébullition.

On l'obtient :

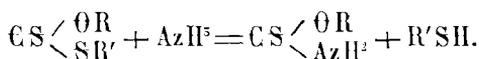
1° Par l'action du bromure d'éthyle sur l'oxysulfocarbamate d'ammonium (sel de Berthelot);

2° En dirigeant de l'ammoniaque dans l'éther éthylique correspondant à l'acide sulfochloroformique (voir plus haut);

3° En petites quantités par l'action de l'acide sulfocyanique naissant sur l'alcool; dans cette réaction on obtient surtout l'éther de l'acide thioallopphanique :

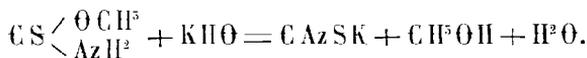


Acide sulfoxy-carbamique, $\text{CS} \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \\ \text{OH} \end{array}$. — Les éthers de cet acide non isolable prennent naissance par la réaction de l'ammoniaque en solution alcoolique sur les éthers xanthiques :



On les désigne sous le nom de *xanthogénamides*.

Méthylxanthogénamide, $\text{CS} \begin{array}{l} \text{OCH}^5 \\ \text{AzH}^2 \end{array}$. — Composé cristallisé, non volatil, fusible à 43°, décomposable par la potasse en solution alcoolique, avec formation d'alcool méthylique et de sulfocyanure :



Il s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le méthylxanthate d'éthyle ou de méthyle.

Éthylxanthogénamide, $\text{CS} \begin{array}{l} \text{OCH}^5 \\ \text{AzH}^2 \end{array}$. — Lorsqu'on dirige à travers

une solution alcoolique du composé mixte de Desains $\text{C}^2\text{H}^5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \end{array}$ un courant d'ammoniaque, il se développe de la chaleur, le liquide se trouble et dépose du soufre en aiguilles; l'eau mère filtrée, évaporée dans le vide, laisse un résidu cristallin, imbibé d'un corps huileux, qu'on peut enlever par solution dans l'éther. Les cristaux insolubles dans l'éther sont du xanthate d'ammonium. La solution éthérée évaporée laisse pour résidu de l'éthylxanthogénamide, sous forme d'un composé oléagineux, qui se fige au-dessous de 28° en tables rhombiques.

Ces cristaux sont redissous dans un peu d'alcool, qui abandonnée, par évaporation lente, le corps sous forme de gros cristaux. On peut aussi plus simplement évaporer au bain-marie la solution alcoolique du composé mixte, après saturation par l'ammoniaque. La majeure partie du xanthate d'ammoniaque s'évapore avec l'alcool et ce qui reste peut facilement être enlevé par lavage à l'eau.

L'éther diéthylxanthique $\text{CS} \begin{array}{l} \text{OCH}^5 \\ \text{S} \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ n'est pas attaqué par l'ammoniaque aqueuse, mais si l'on dirige du gaz ammoniac sec dans la solution alcoolique de cet éther, la transformation s'effectue entièrement au

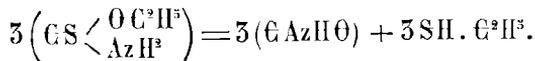
bout de 24 heures. Le liquide soumis à la distillation dégage des vapeurs de sulfure ammonique et de sulfure d'éthyle. Le résidu évaporé au bain-marie dans une capsule, puis abandonné au-dessus de l'acide sulfurique, se prend en masse de gros cristaux pyramidaux de xanthogénamide (Debus). On arrive au même résultat avec l'éther éthylméthylxanthique.

L'éthylxanthogénamide cristallise en pyramides rhombiques à 4 faces, obtuses, appartenant au système monoclinique, et qui quelquefois se rapprochent en apparence du cube. Elle est fusible à 38°, très peu soluble dans l'eau, soluble presque en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Ces solutions sont neutres et ne précipitent ni par l'azotate d'argent ni par l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre et les sels de baryte; elles précipitent par le perchlorure de platine et le bichlorure de mer cure. Ag^2O , PbO , HgO , $\text{C}^2\text{O}^3\text{Ag}^2$ décomposent la xanthogénamide avec formation de sulfures métalliques et d'un composé volatil irritant, non isolable.

L'acide sulfurique concentré dissout facilement à froid l'amide, qui est reprécipitée intacte par l'eau; à chaud il se produit, sans coloration, un abondant dégagement d'acide sulfureux. Bouillie avec une solution d'hydrate de baryte, la xanthogénamide se déboucle en alcool et en sulfocyanure de baryum :



La xanthogénamide chauffée progressivement commence à se décomposer vers 110°; à 175° le produit est en pleine ébullition; il passe du mercaptan et il reste de l'acide cyanurique :



CHAPITRE IV

DÉRIVÉS DU FORMÈNE PAR SUBSTITUTION DE Az, A H⁵

GROUPE CYANIQUE.

Cyanogène $\begin{array}{c} \text{CAz} \\ | \\ \text{CAz} \end{array}$ ou C²Az² et paracyanogène α (C²Az²). — Voir t. II, p. 565 à 580 et p. 612.

Acide cyanhydrique, H. CAz. — Voir t. II, p. 580.

Cyanures métalliques, cyanures doubles. — Voir t. VII et VIII.
Sels métalliques.

Éthers cyanhydriques et carbylamines. — Voir *Dérivés de substitution des carbures*, t. IV et VI.

Acide polycyanhydrique. — Voir t. II, p. 613.

Chlorure, bromure, iodure de cyanogène, AzC $\begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Br} \\ \text{I} \end{cases}$. — Voir t. II, p. 591 à 597.

Polymères du chlorure et du bromure de cyanogène, $(\text{AzC} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{cases})^5$.
— Voir t. II, p. 614.

Cyanure de phosphore, (CAz)⁵Ph.

Hübner et Wehrhane le préparent en chauffant pendant 6 à 8 heures, à 130-140°, du cyanure d'argent avec du trichlorure de phosphore.

Se présente sous forme de tables ou d'aiguilles cristallines, fusibles à 200°, très inflammables. Il est peu soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. L'eau et les alcools le dédoublent aussitôt en acide cyanhydrique et en acide phosphoreux ou en éthers phosphoreux.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 100° une solution éthérée de chlorure de cyanogène et d'hydrogène phosphoré, on obtient

un composé cristallisable en tables rhombiques, fusible à 49°-50°; volatil sans décomposition et soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ce composé a pour formule $\text{CAzPhH}(\text{C}^2\text{H}^3)$. La réaction génératrice est



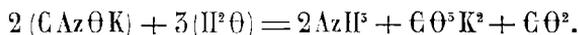
Acide cyanique, CAzHO .

Voir t. II, p. 597.

Ses réactions tendent à le faire considérer comme une carbonyleamine $\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{C O}'' \\ \text{H} \end{array} \right.$, plutôt que comme l'acide cyanique normal $\text{Az} \equiv \text{C} \cdot \text{OH}$. La distinction nette entre ces deux groupes de corps ne s'établit que pour les dérivés forméniques (éthers cyaniques, éthers isocyaniques). L'acide cyanique normal constitue une molécule trop instable pour pouvoir exister en liberté; il se transforme immédiatement en carbonyleamine.

Liquide incolore, mobile, à odeur forte et piquante, très instable; densité à 0° = 1,140.

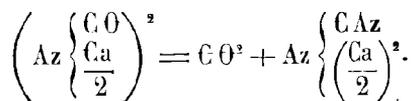
Les *cyanates alcalins* sont solubles dans l'eau et se transforment par l'ébullition de leurs solutions aqueuses en carbonates et en ammoniaque :



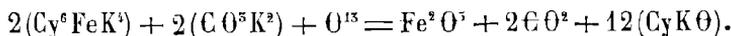
Le cyanate d'ammoniaque en solution aqueuse se convertit en urée ou carbamide; il en est de même des cyanates des amines primaires et secondaires.

Les cyanates alcalins, celui d'ammoniaque excepté, supportent une température élevée sans se décomposer; ils prennent en effet naissance au rouge sombre par l'oxydation des cyanures alcalins.

Les cyanates des métaux alcalino-terreux et en général les cyanates des métaux lourds se transforment à température élevée en sels de cyanamide :



Cyanate de potassium. — On le prépare généralement en oxydant le cyanure de potassium par un composé réductible (oxydant), en opérant à l'abri de l'eau et à température élevée. Au lieu de cyanure de potassium, on emploie plus économiquement du ferrocyanure de potassium Cy^6FeK^4 sec, ou mieux encore un mélange de ferrocyanure et de carbonate de potassium :



M. Wurtz préconise le procédé de Wöhler (t. II, p. 597), qu'il modifie de la façon suivante : Deux parties de prussiate de potasse bien sec et réduit en poudre très fine sont mêlées avec une partie de peroxyde de manganèse soigneusement tamisé et préalablement chauffé à une température suffisante pour chasser toute l'eau hygroscopique qu'il peut renfermer. Ce mélange, qui doit être aussi intime que possible, est chauffé dans une capsule plate en tôle forte.

Bien avant la température rouge, le peroxyde de manganèse réagit sur le prussiate et cette réaction, qui commence par points isolés, ne tarde pas à gagner la masse tout entière, qui du gris passe au noir. On modère la réaction en remuant continuellement le mélange avec une spatule en fer. Si l'on opère ainsi, en laissant la capsule sur un feu modéré, la masse noire que l'on remue devient pâteuse et molle. Par le refroidissement on obtient un produit dur que l'on pulvérise et que l'on épuise avec de l'alcool à 82 p. 100. Plus concentré, l'alcool ne dissout que difficilement le cyanate; plus étendu, il le décompose en partie à l'ébullition. Par le refroidissement les liqueurs alcooliques laissent déposer le cyanate de potasse sous la forme de paillettes blanches, qui remplissent, si l'opération a réussi, la moitié de la liqueur au fond de laquelle ils se sont formés. Les cristaux sont égouttés, lavés à l'alcool absolu froid et séchés à l'étuve.

On peut aussi fondre ensemble 8 parties de prussiate jaune desséché et 3 parties de carbonate de potasse et ajouter peu à peu, en six fois, 15 parties de minium. Après chaque addition on remue la masse, et à la fin on maintient une demi-heure à fusion tranquille.

Le cyanate décanté de dessus le plomb est pulvérisé et épuisé par l'alcool à 86 p. 100.

Le cyanate de potassium cristallise en lamelles, fusibles au rouge, très solubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool à 85°, plus solubles à chaud; insolubles dans l'alcool absolu.

Les solutions aqueuses de cyanate de potasse servent à l'obtention d'autres cyanates métalliques, peu ou point solubles, que l'on prépare par double décomposition: cyanates de plomb, d'argent, etc.

Cyanates et isocyanates à radicaux alcooliques.

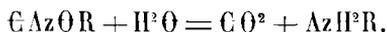
De même qu'il existe deux variétés isomériques dans la classe des cyanures à radicaux alcooliques, variétés qui se distinguent par les conditions de synthèse et les réactions de dédoublement ou de transformation, on connaît également deux variétés de cyanates ou d'éthers cyaniques.

Les uns prennent naissance par la distillation sèche d'un mélange de

cyanate de potasse *fraichement préparé* et d'un sulfoforménate de potassium :



Ils se dédoublent par l'action des alcalis en acide carbonique et en monamines :

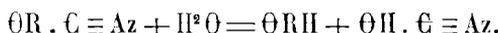


Leur véritable constitution paraît être exprimée par la formule $\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{C O} \\ \text{R} \end{array} \right\}$. Ce sont des carbonylamines correspondant aux carbylamines $\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{R} \end{array} \right\}$.

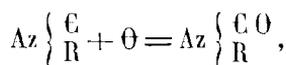
Les autres résultent d'une double décomposition effectuée entre le chlorure de cyanogène et un alcoolate alcalin :



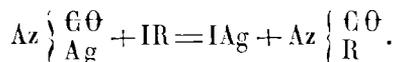
Les alcalis les transforment en alcool et en cyanates (ou en produits de décomposition des cyanates sous l'influence des alcalis). Le résidu forménique, au lieu d'être en relation avec Az, y est lié à O, d'où la constitution $\text{O R} \cdot \text{C} \equiv \text{Az}$:



On doit à M. Wurtz¹ la découverte des carbonylamines ou éthers isocyaniques. Ils prennent encore naissance par oxydation des carbylamines au moyen de l'oxyde de mercure :

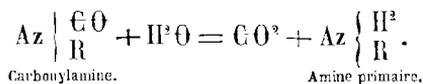


ou par double échange, à basse température, entre le cyanate d'argent et un iodure forménique :

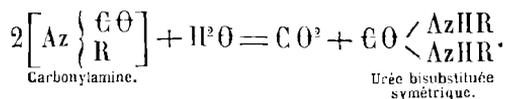


Leurs principales réactions sont résumées par les équations suivantes :

1° Action des alcalis :

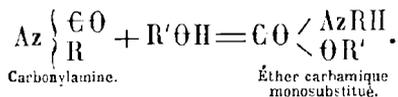


2° Action de l'eau :

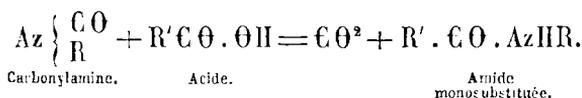


1. *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XLII, p. 43.

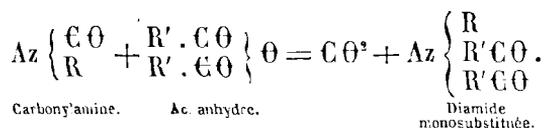
3° Action de l'alcool :



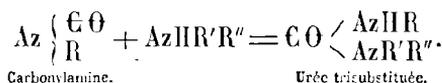
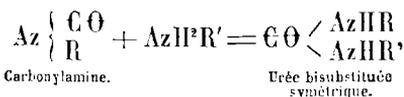
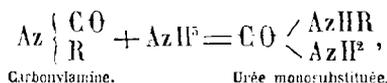
4° Action des acides organiques monobasiques :



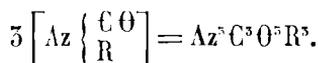
5° Action des acides anhydres monobasiques :



6° Action de l'ammoniaque et des amines primaires et secondaires :



Les carbonylamines constituent des liquides volatils, à odeur forte et repoussante, rappelant celle des carbylamines. Elles peuvent, comme l'acide cyanique lui-même, se transformer moléculairement en éthers isocyanuriques :

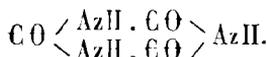


Les *éthers cyaniques vrais* ont été préparés par M. Cloëz. Ils sont moins volatils que les éthers isocyaniques; leur odeur est faible et aromatique. Les alcalis et l'acide chlorhydrique les dédoublent en alcools et en acides cyanique et cyanurique. (Voir pour chaque éther en particulier l'histoire des divers alcools.)

Acides cyanuriques. — On en connaît plusieurs isomères.

L'un d'eux a été décrit au t. II, p. 615. On l'obtient principalement par la décomposition de l'urée. La manière d'être de ses sels et de ses éthers conduit à le faire envisager comme une carbonylamine, ou comme

l'acide isocyanurique, peut être de la forme

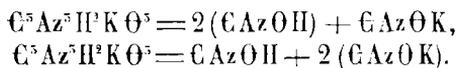


Les isocyanurates tribasiques $\text{C}^5\text{Az}^5\text{M}^3\text{O}^5$ sont moins faciles à préparer que les sels à deux ou à un atome de métal $\text{C}^5\text{Az}^5\text{HM}^2\text{O}^5$ et $\text{C}^5\text{Az}^5\text{MH}^2\text{O}^5$.

L'acide isocyanurique ou cyanurique ordinaire se reconnaît à l'odeur forte et piquante qu'il dégage par calcination dans un tube. Sa solution aqueuse, additionnée d'une lessive concentrée de soude et portée à l'ébullition, dépose de fines aiguilles de cyanurate tribasique, qui se redissout par refroidissement.

Cyanurates de potasse. — 1° Sel acide $\text{C}^5\text{Az}^5\text{H}^3\text{K}^2\text{O}^5$. A une solution d'acide cyanurique dans l'eau bouillante on ajoute une quantité convenable de carbonate de potasse. Le sel acide se sépare par refroidissement sous forme de cubes blancs, peu solubles. Le même sel se précipite si l'on ajoute de l'acide acétique, par petites portions, à une solution aqueuse et concentrée de cyanate de potasse.

2° En dissolvant le sel acide dans une lessive de potasse et en ajoutant de l'alcool, on précipite un sel cristallisé en aiguilles blanches, à réaction alcaline, dont la composition répond à la formule $\text{C}^5\text{Az}^5\text{HK}^2\text{O}^5$. L'eau le dédouble peu à peu en potasse et en sel acide. Les deux cyanurates précédents soumis à l'action d'une température élevée dégagent de l'acide cyanique en vapeur et laissent un résidu de cyanate :



Cyanurate de soude. — Hofmann a obtenu le cyanurate tribasique $\text{C}^5\text{Az}^5\text{Na}^3\text{O}^5$ en portant à une température voisine de l'ébullition une solution d'acide cyanurique dans un excès de lessive de soude caustique. Le sel, moins soluble à chaud qu'à froid, se sépare sous forme de belles aiguilles que l'on sépare à la trompe, à chaud, et qu'on lave à l'alcool.

Cyanurates de baryte. — 1° Le sel acide $\text{C}^5\text{Az}^5\text{H}^2\frac{\text{Ba}}{2}\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$ prend naissance lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'eau de baryte à une solution bouillante d'acide cyanurique, tant que le précipité formé d'abord se redissout. On arrête lorsque l'on voit apparaître un dépôt pulvérulent persistant, et l'on maintient le liquide pendant une heure à 60°; le sel acide se dépose sous forme de précipité cristallin, composé de petits prismes transparents, que l'on sépare à chaud et qu'on lave à l'eau; séché à 200°, il perd une molécule d'eau de cristallisation.

2° Le sel neutre s'obtient sous forme d'un précipité cristallin, lorsqu'on

ajoute de l'ammoniaque caustique à un mélange bouillant d'acide cyanurique et de chlorure de baryum dissous dans l'eau, ou lorsqu'on ajoute un excès d'eau de baryte à une solution aqueuse chaude d'acide cyanurique; la composition est représentée par la formule $C^5Az^5H^2BaO^7 + 1,5H^2\theta$.

Cyanurate de plomb, $C^5Az^5\left(\frac{Pb}{2}\right)^5\theta^5 + 1,5H^2\theta$. — Précipité lourd et cristallin composé de petits prismes à faces terminales obliques. Pour le préparer on verse goutte à goutte du sous-acétate de plomb dans une solution bouillante d'acide cyanurique, en ayant soin de laisser ce dernier en excès.

Cyanurate d'argent. — 1° Sel biargentique, $C^5Az^5H^2Ag^2\theta^5$. Poudre cristalline, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique. On l'obtient en mélangeant une solution chaude d'acétate d'argent avec une solution bouillante d'acide cyanurique.

2° Sel tribasique, $C^5Az^5Ag^3\theta^5 + Aq$. Précipité blanc, composé de prismes microscopiques, insolubles dans l'eau.

Pour le préparer, on verse une solution de nitrate d'argent dans une solution bouillante de cyanurate d'ammoniaque, additionnée d'un excès d'ammoniaque caustique.

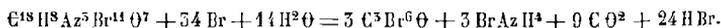
Cyanurate cuproammonique, $C^5Az^5H\left(AzH^3\frac{Cu}{2}\right)^2\theta^5 + H^2\theta$. — Si l'on mélange une solution chaude d'acide cyanurique dans l'ammoniaque étendue avec une solution étendue de sulfate de cuivre ammoniacal, il se sépare par refroidissement de beaux cristaux violacés, prismatiques, insolubles dans l'eau. La formation de ce sel est caractéristique pour l'acide cyanurique.

Isomères de l'acide cyanurique. — Hertzig¹ a obtenu deux isomères de l'acide cyanurique ordinaire en traitant l'urée par l'acétone hexabromée².

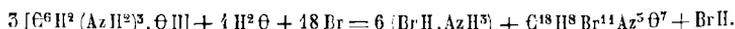
On broie ensemble un mélange d'acétone hexabromée et d'urée, et l'on chauffe. Dès que la masse commence à fondre, on constate une élimination notable de bromoforme, qui continue jusqu'à ce que le produit se fige de nouveau. Il contient alors deux isomères de l'acide cyanurique.

1. *Berichte*, t. XII, p. 170.

2. L'acétone hexabromée C_2Br_6 se forme par la réaction du brome sur la bromodichromazine :



La bromodichromazine résulte elle-même de l'action du brome sur le triamidophénol :



(Weidel et Gruber, *Berichte*, t. X, p. 1157.)

La proportion relative de chacun d'eux dépend de la température de la réaction. L'un des isomères est assez soluble dans l'alcool, tandis que l'autre l'est peu. C'est sur cette différence que repose la méthode de séparation.

Pour obtenir le composé le moins soluble, on mélange une partie d'urée avec trois ou quatre parties d'acétone hexabromée, et l'on chauffe au bain d'huile entre 150° et 160° dans une cornue munie d'un récipient, en faisant passer dans la cornue un courant d'hydrogène.

Le bromoforme distille; en même temps il se sépare de l'ammoniacque et de l'acide carbonique. On maintient quelque temps à 150°, puis on monte vers 180°, température à laquelle la masse fondue entre en ébullition très vive, accompagnée d'un abondant dégagement de vapeurs de bromoforme.

Peu de temps après le produit contenu dans la cornue se solidifie. On dissout dans l'eau bouillante, qui laisse un résidu brun; la solution est épuisée par l'éther pour éliminer le bromoforme; on concentre le liquide aqueux, pour l'amener à cristallisation; enfin les cristaux sont épuisés par l'alcool bouillant pour enlever l'isomère soluble.

Le corps, ainsi préparé et purifié par cristallisation dans l'eau, se présente sous forme de fines aiguilles terminées en pointe, plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide, presque insolubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool chaud, insolubles dans l'éther. Il contient une molécule d'eau facilement éliminable, pour la formule $C^5Az^5H^2O^5$. Dans l'acide nitrique il se dépose en cristaux anhydres. Il se sublime sans fondre. Chauffé brusquement dans un tube à essai, il donne des vapeurs cyaniques.

La solution aqueuse saturée à froid, additionnée d'une solution de nitrate d'argent ammoniacal, donne un précipité représenté par la formule $C^5Az^5(AzH^4)Ag^2O^5 + H^2O$.

Une solution chaude additionnée d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre donne un précipité pulvérulent brun-violacé, de composition représentée par la formule $C^5Az^5H(AzH^4)\frac{Cu}{2}O^5$.

En ajoutant goutte à goutte de l'eau de baryte à une solution chaude de l'acide, jusqu'à apparition d'un précipité stable, et en évitant un excès de baryte, enfin en filtrant rapidement et à chaud le précipité, on obtient un sel de baryte répondant à la formule $C^5HBaAz^5O^5 + 4H^2O$. Dans les mêmes conditions avec l'acide cyanurique ordinaire, on obtient un sel de formule $C^5H^2\frac{Ba}{2}Az^5O^5$.

Chauffé avec un excès de lessive de soude, cet acide fournit, comme l'acide ordinaire, un précipité formé d'aiguilles solubles par refroidissement.

Sous l'influence du perchlorure de phosphore, on obtient du chlorure de cyanogène tricondensé, comme avec l'acide cyanurique ordinaire.

Le sel barytique étant bouilli quelque temps avec l'acide sulfurique étendu, et le liquide étant filtré, on obtient par refroidissement des cristaux d'acide cyanurique ordinaire. La même transformation en acide ordinaire semble s'opérer sous l'influence de l'acide nitrique fumant et chargé de vapeurs nitreuses.

Le tableau suivant permet d'établir la différence entre les deux acides cyanuriques (ordinaire et α) :

ACIDE ORDINAIRE.	ACIDE α .
Cristallise avec 2 molécules d'eau; avec l'eau de baryte il donne un sel contenant 29,7 pour 100 de baryum; 100 parties d'alcool en dissolvent 0,319 parties; cristallise en gros cristaux mesurables.	Cristallise avec 1 molécule d'eau; avec l'eau de baryte il donne un sel contenant 40,7 pour 100 de baryum; 100 parties d'alcool en dissolvent 0,556 parties; cristallise en petits cristaux non mesurables.

Pour obtenir le second isomère β , on procède comme plus haut, en évitant seulement de dépasser la température de 170° ; la réaction est plus lente. Le produit se sépare d'une solution aqueuse saturée à chaud en fines aiguilles soyeuses, insolubles dans l'éther, notablement plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que l'acide cyanurique ordinaire et que l'acide α . L'acide β est sublimable sans fusion préalable; chauffé brusquement dans un tube, il ne donne pas de vapeurs cyaniques.

Avec une solution ammoniacale de sulfate de cuivre, on obtient un précipité violet clair de formule, $C^5Az^5H \frac{Cu}{2} (AzH^4) O^5$.

Avec le nitrate d'argent ammoniacal, on a un précipité de formule $C^5Az^5Ag^2 (AzH^4) O^5 + H^2O$.

Les mêmes substances prennent aussi naissance par l'action de l'acétone hexabromée sur le biuret à 170° ; dans ce cas, la production de l'acide β domine.

Enfin, en traitant le mellon par l'acide nitrique bouillant, on obtient par refroidissement un acide cyanurique $C^5Az^5H^2O^5 + 2H^2O$, cristallisant en larges feuilletts, *acide cyanilique*, plus solubles que l'acide cyanurique ordinaire¹. Le cyanilate d'ammoniaque donne avec le nitrate d'argent un précipité $C^5Az^5H^2AgO^5$. Le sel de potasse fournit avec le nitrate d'argent un précipité de formule $C^5Az^5Ag^2O^5$.

Les *ethers isocyanuriques* se forment, en même temps que les isocyanates, par distillation d'un mélange de cyanate de potasse et de sulfoforménate de potasse. On les obtient plus facilement et en proportions plus fortes en remplaçant le cyanate par l'isocyanurate.

1. Liebig, *Acide cyanilique*.

Ils sont solides, inodores, volatils et se dédoublent comme les isocyanates, sous l'influence des alcalis, en amines primaires et en acide carbonique.

Les *éthers cyanuriques normaux* se forment en même temps que les éthers cyaniques normaux par l'action du chlorure de cyanogène sur les alcoolates (alcoolate de sodium). Ils prennent aussi naissance par polymérisation des éthers cyaniques normaux.

L'ébullition avec les alcalis les dédouble en un alcool et en acide cyanurique. Par distillation ils se convertissent en éthers isocyanuriques.

Acides sulfocyaniques, CAzSH .

Voir t. II, p. 602.

Sulfocyanates métalliques, CAzSH .

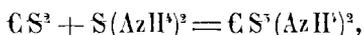
D'après Millon, le sulfocyanure d'ammonium se forme lorsqu'on mélange le sulfure de carbone avec un excès de solution alcoolique d'ammoniaque. On a



Le rendement est à peu près équivalent au poids du sulfure de carbone. On emploie un mélange de 1500 cent. c. d'ammoniaque caustique, 200 cent. c. de sulfure de carbone et de 1500 cent. c. d'alcool à 86 p. 100.

Après 24 heures on distille les deux tiers du liquide et on concentre le résidu à cristallisation. Les cristaux sont purifiés par une seconde cristallisation. L'alcool séparé par la distillation, contenant beaucoup de sulfure ammonique, peut servir à une nouvelle opération¹.

Gélis² évite l'emploi de l'alcool et fait réagir sur le sulfure de carbone un mélange d'ammoniaque caustique et de sulfure ammonique. Il se forme d'abord du sulfocarbonate d'ammonium,



qu'une température de 90 à 100° dédouble en hydrogène sulfuré et en sulfocyanure d'ammonium, d'après l'équation



Gélis prépare la solution ammoniacale de sulfocarbonate ammonique en mélangeant du sulfure de carbone, du sulfure ammonique saturé et de l'ammoniaque et en ajoutant 2 à 3 parties d'huile grasse pour 100

1. Milton, *J. Pharm.*, (3), t. XXXVIII, p. 401.

2. *J. Pharm.*, (3), t. XXXIX, p. 95.

de sulfure de carbone. Cette huile forme avec l'ammoniaque une émulsion qui maintient les produits en contact, en empêchant leur trop rapide séparation. Après quelques heures la réaction est terminée; l'huile se sépare au-dessus d'un liquide clair. La liqueur ammoniacale soutirée est distillée. Le produit qui passe contenant SII^2 , $\text{S}(\text{AzII}^2)^2$ et $\text{SH}(\text{AzII}^4)$, est condensé dans l'ammoniaque et sert à une nouvelle opération. Le résidu dans la cornue se compose uniquement de sulfocyanure ammonique. Claus¹ mélange 3 kilogr. d'ammoniaque concentrée, 3 kilogr. d'alcool et 700 à 800 gr. de sulfure de carbone; après 24-48 heures on distille les deux tiers du mélange et on filtre chaud.

On obtient encore le sulfocyanure ammonique par l'action de l'acide cyanhydrique sur le sulfure ammonique,



ou du soufre en présence d'un peu de sulfure ammonique sur le cyanhydrate d'ammoniaque. Ce dernier sel enlève très rapidement l'excès de soufre du polysulfure ammonique, de sorte qu'avec une quantité limitée de sulfure ammonique on peut opérer la transformation d'une quantité considérable de cyanhydrate ammonique en sulfocyanhydrate, en fournissant au mélange la dose voulue de soufre.

On sature d'hydrogène sulfuré 2 parties d'ammoniaque caustique d'une densité = 0,95, et on ajoute au produit 6 parties d'ammoniaque, puis 2 parties de fleur de soufre et enfin le produit de la distillation de 6 parties de cyanure jaune avec 3 parties d'acide sulfurique et 18 parties d'eau. Le mélange est digéré au bain-marie jusqu'à ce que le soufre ne se modifie plus et que le liquide prenne une coloration jaune; on porte ensuite à l'ébullition, en maintenant celle-ci jusqu'à ce que tout le sulfure ammonique soit expulsé et le liquide décoloré; on filtre et on évapore à cristallisation. On obtient ainsi 3 à 3 1/2 parties de sulfocyanure blanc.

Le sulfocyanure d'ammonium est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise par évaporation spontanée de ses solutions aqueuses en tables anhydres déliquescentes, fusibles à 159°.

A 0° 100 parties d'eau dissolvent 122,1 parties de sel.

A 20° 100 parties d'eau dissolvent 162,2 parties de sel.

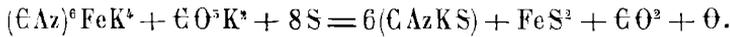
En versant 100 parties d'eau à 13°,2 sur 153 parties de sulfocyanure en poudre, et en remuant avec le thermomètre, la température s'abaisse à — 18°.

Sulfocyanure de potassium, CAzKS . — Ce sel se prépare d'après Liebigs² en fondant ensemble dans un creuset en fer 46 parties de cy-

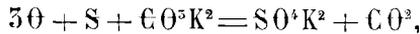
1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CLXXIX, p. 112.

2. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. L, p. 349 et t. LI, 288.

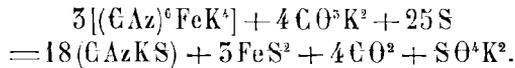
nure jaune desséché, 17 parties de carbonate de potasse et 32 parties de soufre. On a



L'oxygène ne se dégage pas, mais donne du sulfate de potasse avec une portion du soufre et du carbonate de potasse.



de sorte que l'équation réelle est



On continue à chauffer jusqu'à fusion tranquille, puis on porte à la fin au rouge-cerise. La masse épuisée par l'alcool fournit une solution incolore, d'où le sel cristallise en prismes incolores. La solution aqueuse de la masse saline fondue ne contient que du sulfocyanure et du sulfate de potasse. Henneberg préfère fondre préalablement ensemble le soufre et la potasse, et ajouter ensuite le cyanure jaune desséché.

D'après Löwe¹, le cyanure jaune bouilli longtemps, soit avec du sulfure de potassium, soit avec un mélange de soufre et de carbonate de potasse, se convertit entièrement en sulfocyanure, avec précipitation de sulfure de fer.

Ce sel se présente sous forme de fines aiguilles ou de prismes anhydres, fusibles à 161°, 2. 100 parties d'eau à 0° en dissolvent 177,2 parties et à 20° 217 parties. La solution s'effectue avec un abaissement notable de température, environ 30° pour les proportions indiquées.

Le perchlorure de phosphore réagit d'après l'équation



Le permanganate de potasse le convertit en sulfate et en cyanate de potasse.

Sulfocyanure de plomb, $(\text{CAzS})^2\text{Pb}$. — Cristaux jaunes, opaques et brillants, du système monoclinique, insolubles dans l'eau. Se sépare lorsqu'on mélange des solutions d'acétate de plomb et de sulfocyanure de potassium.

Sulfocyanure mercurique, $(\text{CAzS})^2\text{Hg}$. — Précipité blanc, formé d'aiguilles anhydres, obtenu par le mélange de solutions de chlorure ou de nitrate mercurique et de sulfocyanure de potassium. Très peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Chauffé en un point à

1. *Journ. prakt. Chem.*, t. IX, p. 478.

l'état sec, il se décompose d'une manière continue, en se boursoufflant beaucoup et en se développant sous forme d'un cylindre contourné, ayant une longueur 30 à 40 fois plus grande que la masse primitive (serpent de Pharaon).

Sulfocyanure mercureux, $(\text{C Az S})^2 \text{Hg}^2$. — Précipité blanc insoluble, formé par le mélange de solutions étendues de sulfocyanure de potassium et de nitrate mercureux. Se décompose par la chaleur comme le sel mercurique.

Sulfocyanure d'argent, $(\text{C Az S})\text{Ag}$. — Précipité blanc, cailleboté, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, qui l'abandonne par évaporation sous forme de paillettes brillantes; soluble dans un excès de sulfocyanure de potassium.

Sulfocyanure ferrique. — Sel rouge de sang foncé, incristallisable, déliquescent. Lorsqu'on mélange un sel ferrique et un sulfocyanure alcalin, on voit apparaître la teinte rouge caractéristique du sulfocyanure ferrique.

Sulfocyanure cuivrique, $(\text{C Az S})^2 \text{Cu}$. — Précipité noir, cristallin, obtenu en mélangeant une solution concentrée de sulfate de cuivre avec une solution de sulfocyanure de potassium additionnée d'un léger excès d'acide sulfurique.

Sulfocyanure cuivreux, $(\text{C Az S})^3 \text{Cu}^2$. — Précipité blanc, insoluble, qui prend naissance par addition de sulfocyanure de potassium à une solution de sulfate de cuivre mélangée avec de l'acide sulfureux ou du sulfate ferreux.

Sulfocyanure de silicium, $(\text{C Az S})^4 \text{Si}$. — Ce composé a été obtenu par M. P. Miquel¹ en chauffant doucement un mélange équivalent de sulfocyanure de plomb et de chlorure de silicium; il se forme du chlorure de plomb et du sulfocyanure de silicium que l'on sépare par distillation.

Il distille et se fige sous forme de longues aiguilles fusibles à 142° et entrant en ébullition vers 500°. L'eau le décompose aussitôt en silice et en acide sulfocyanique.

Il est insoluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

Sulfocyanure de phosphore, $(\text{C Az S})^5 \text{Ph}$. — Ce composé a été obtenu par M. Miquel¹ par l'action du trichlorure de phosphore sur le sulfocyanure de plomb. On mélange 5 parties de sulfocyanure avec un poids égal de sable siliceux et l'on ajoute 1 partie de trichlorure de phosphore; par distillation dans une atmosphère d'hydrogène, il passe un liquide huileux, jaune clair, non solidifiable à — 20°, distillable en partie sans décomposition; vers 260° il commence à bouillir et se détruit à une température plus élevée en dégageant du sulfure de carbone.

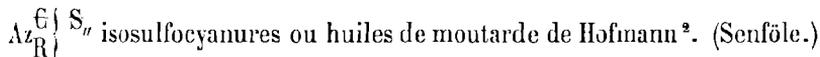
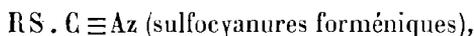
1. *Bulletin de la Société Chimique*, (2), t. XXV, p. 501.

Densité à 18° = 1,625. Le sulfocyanure de phosphore est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. L'eau froide le décompose lentement, en donnant de l'acide phosphoreux et de l'acide sulfocyanhydrique ¹.

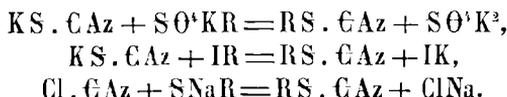
Sulfocyanure d'arsenic, (CAzS)³As. — Corps cristallisé, insoluble dans l'éther et la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme, décomposable par l'eau en acide arsénieux et acide sulfocyanique. Se prépare par l'action du chlorure d'arsenic sur le sulfocyanure de plomb (Miquel).

Éthers sulfocyaniques et isosulfocyaniques.

Il existe deux classes d'éthers sulfocyaniques qui correspondent aux éthers cyaniques et isocyaniques, aux nitriles et aux isocyanures :



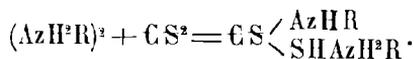
Les éthers sulfocyaniques vrais se forment par double échange entre un sulfocyanure alcalin et un sulfoforménate alcalin ou un iodure ou un bromure forménique, ou par réaction du chlorure de cyanogène sur les mercaptans sodés :



Il est à remarquer que les deux premières réactions appliquées aux cyanates donnent des carbonylamines, ce qui indique une plus grande tendance à la transposition moléculaire dans l'acide cyanique que dans l'acide sulfocyanique.

Les sulfocarbonylamines ont été obtenues par Hofmann au moyen de la méthode générale suivante :

Une monamine primaire est traitée par le sulfure de carbone, ce qui donne le sel de la monamine employée correspondant à un acide sulfo-carbamique substitué :

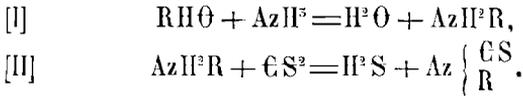


Sous l'influence de la chaleur ce sel dégage de l'hydrogène sulfuré et

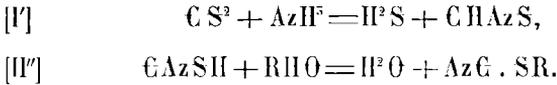
1. Miquel, *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. II, p. 349.

2. L'expression *huiles de moutarde*, en allemand Senföle, est inacceptable en français; nous proposons de la remplacer par celle de sulfocarbonylamines, qui rappellent les relations de constitution de ces corps avec les carbonylamines $Az \left\{ \begin{array}{l} C \\ R \end{array} \right\} S''$.

1° Pour les sulfocarbonylamines, on a



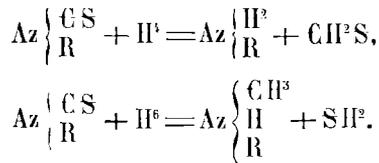
2° Pour les éthers sulfocyaniques, on a



Dans les deux cas l'action se passe entre 1 molécule d'alcool, 1 molécule de sulfure de carbone et 1 molécule d'ammoniaque, et il se sépare successivement $\text{H}^{\text{O}}\Theta$ et $\text{H}^{\text{S}}\text{S}$; mais l'ordre des réactions est différent, ce qui conduit à des liaisons particulières entre les divers éléments constitutifs. Les dédoublements auxquels se prêtent les deux isomères justifient les conclusions tirées de la synthèse. Hofmann a établi la comparaison avec les dérivés éthyliques :

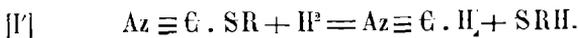
I. Action de l'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique en solution alcoolique).

1° *Sulfocarbonylamines*. — Les produits de la réaction sont multiples; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, sans trace d'acide carbonique; le liquide se remplit de fines aiguilles sublimes et distillables avec la vapeur d'eau, qui ne sont autre chose que du trisulfométhylène $\text{Z}(\text{CH}^{\text{S}}\text{S})$; enfin, la solution traitée par un excès de potasse fournit de l'éthylamine et de l'éthylméthylamine, caractérisées par leurs chloroplatinates. Les deux équations suivantes rendent compte des phénomènes :



2° *Éthers sulfocyaniques*. — Les gaz et les vapeurs qui accompagnent l'excès d'hydrogène dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique, sont : l'hydrogène sulfuré, le formène, des vapeurs de mercaptan et de sulfure d'éthyle, ainsi que d'acide cyanhydrique; on n'a constaté aucune trace d'acide carbonique. En ajoutant un excès de soude au liquide, bouilli préalablement pour expulser le mercaptan, on met en liberté de l'ammoniaque et de la méthylamine.

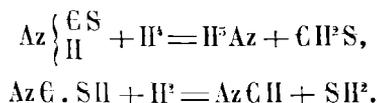
La réaction principale correspond à l'équation



Les autres produits signalés plus haut sont dus à des réactions secondaires :

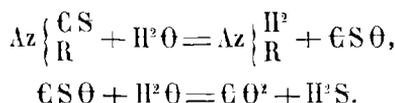


Si on applique la même réaction à l'acide sulfo-cyanique, on voit se développer simultanément les phénomènes observés avec les sulfocarbonylamines et avec les éthers sulfo-cyaniques :



II. Action de l'eau à 200°.

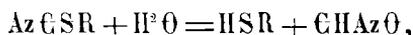
1° Sur les *sulfocarbonylamines*. — Elles se dédoublent en donnant de l'hydrogène sulfuré, de l'acide carbonique et une amine primaire. On a successivement



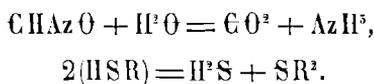
La réaction est favorisée par la présence de l'acide chlorhydrique.

2° Sur les *éthers sulfo-cyaniques*. — L'action est très lente avec l'eau seule à 200°, plus rapide en présence de l'acide chlorhydrique. On obtient un sulfure forménique SR^2 , de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré.

Il est probable qu'il se forme d'abord du sulfure forménique et de l'acide cyanique,

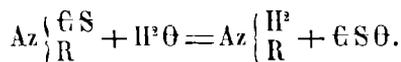


puis



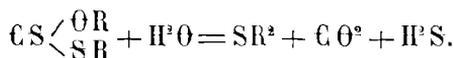
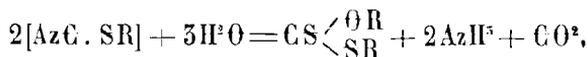
III. Action de l'acide sulfurique concentré.

1° Les *sulfocarbonylamines* se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré et se décomposent ensuite en dégageant abondamment de l'oxysulfure de carbone :



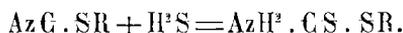
2° L'*éther sulfo-cyanique* se dédouble sous l'influence de l'acide

sulfurique concentré, d'après les deux équations successives

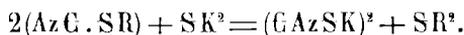


IV. 1° L'acide nitrique réagit sur les sulfocarbonylamines en oxydant le carbone et le soufre qui se changent en acide carbonique et en acide sulfurique, tandis que le résidu forménique R reste lié à l'azote sous forme d'amine primaire; 2° les éthers sulfocyaniques sont, au contraire, transformés en dérivés sulfonés, AzC . SR donnant R(SO²H), tandis que le groupe AzC est entièrement brûlé.

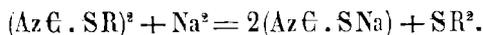
V. 1° Les sulfocarbonylamines ne s'unissent pas à l'hydrogène sulfuré; 2° les éthers sulfocyaniques s'unissent à l'hydrogène sulfuré à 100° et donnent des éthers disulfocarbamiques :



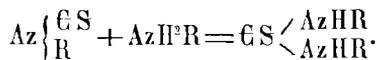
VI. 1° Les sulfocarbonylamines n'agissent pas sur les sulfures alcalins; 2° l'éther sulfocyanique réagit sur un sulfure alcalin et donne un sulfocyanure et un sulfure forménique :



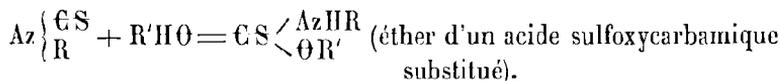
VII. Le sodium dédouble les éthers sulfocyaniques en donnant un sulfure alcoolique et un sulfocyanure :



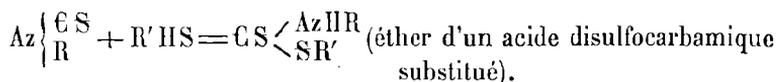
VIII. Les sulfocarbonylamines s'unissent directement à l'ammoniaque, aux ammoniaques composées et à la phosphine triéthylque, en donnant des sulfo-urées substituées :



Avec les alcools à 100°, elles donnent



Avec les mercaptans, on a également



Les éthers sulfocyaniques ne s'unissent pas à la triéthylphosphine.

A 0° ils forment avec les acides iodhydrique et bromhydrique des produits d'addition cristallisés que l'eau dédouble.

Acide disulfocyanique, $(\text{CAzSII})^2$.

Voir t. II, p. 619.

Acide thiocyanurique, $(\text{CAzSII})^3$.

Hofmann¹ a obtenu l'éther méthylique de cet acide en chauffant pendant plusieurs heures à 180° le sulfocyanure de méthyle; il se forme en même temps de la méthylsulfocarbonylamine Az $\left. \begin{array}{l} \text{CS} \\ \text{CH} \end{array} \right\}^g$.

Sulfure de cyanogène, $(\text{CAz})^2\text{S}$.

Voir t. II, p. 606.

Acide persulfocyanique, $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^2\text{S}^5$.

Voir t. II, p. 619.

Persulfocyanogène, $\text{C}^3\text{Az}^3\text{H}^3\text{S}^5$.

Voir t. II, p. 620.

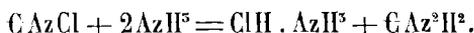
Acide séléniocyanhydrique, CAzSeII .

Voir t. II, p. 606.

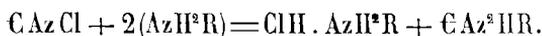
Cyanamide, CAz^2H^2 ou $\text{C} \begin{array}{l} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{array}$.

Voir t. II, p. 608.

La cyanamide prend naissance, comme nous l'avons vu, par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'ammoniaque. Il suffit de diriger ces deux gaz secs dans de l'éther anhydre. Le chlorhydrate d'ammoniaque formé se précipite; le liquide filtré et évaporé au bain-marie laisse un résidu de cyanamide² :



En remplaçant l'ammoniaque par une amine primaire, on obtient des cyanamides substitués :



Celles-ci se présentent sous forme de liquides sirupeux, neutres, solubles dans l'eau et dans l'alcool, susceptibles de se polymériser facilement en se convertissant en mélamines substituées $\text{C}^3\text{Az}^3\text{H}^3\text{R}^3$.

1. *Berichte*, t. XIII, p. 1551.

2. Cloëz et Cannizzaro.

Reynolds avait annoncé que la sulfo-urée traitée par l'oxyde d'argent se convertit par substitution de O à S en urée normale. D'après Hofmann, qui a repris cette étude, la réaction suit une autre marche. Si l'on fait digérer au bain-marie une solution aqueuse de sulfo-urée avec de l'oxyde d'argent, de l'oxyde de mercure ou de l'oxyde de plomb, jusqu'à désulfuration totale, le liquide séparé par filtration des sulfures métalliques dépose par refroidissement des prismes blancs, brillants ou des tables quadratiques, que l'on purifie aisément par une cristallisation dans l'eau bouillante. Le produit ainsi obtenu fond à 204°; il est identique avec la dicyanamide $C^2Az^2H^2$, l'un des polymères de la cyanamide.

Comme le polymère prend facilement naissance aux dépens de la cyanamide, dans diverses conditions, contact prolongé avec l'eau, température élevée, présence des alcalis, on pouvait espérer qu'en évitant ces causes de transformation on arriverait directement au produit simple. C'est en effet ce qui a lieu. On agite une solution alcoolique froide de sulfo-urée avec de l'oxyde de mercure fraîchement précipité, bien lavé et additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, pour saturer les dernières traces d'alcali, en ayant soin de ne pas employer un excès d'oxyde de mercure. La désulfuration s'effectue complètement et en très peu de temps à la température ordinaire et l'on n'obtient que de la cyanamide caractérisée par le précipité jaune que donne sa solution additionnée d'un peu d'ammoniaque, avec le nitrate d'argent ($CAzAg^3$). Le rendement en cyanamide est de 36 à 38 p. 100 du poids de la sulfo-urée employée¹. Volhard ajoute peu à peu de l'oxyde de mercure humide, fraîchement précipité et bien lavé à l'eau bouillante, à une solution aqueuse, presque saturée à froid de sulfo-urée. Lorsqu'il ne reste plus de sulfo-urée², on filtre, on évapore rapidement à un petit volume et on achève la concentration dans le vide. Au moyen de l'éther on sépare la dicyanamide insoluble. Par évaporation de la solution étherée, on obtient la cyanamide parfaitement pure.

Le résidu de dicyanamide est faible; malgré cela, les rendements ne sont que de 50 p. 100 environ du poids de la sulfo-urée.

Engel³ attribue la perte à la formation d'un composé mercurique insoluble, CAz^2Hg , formé aux dépens de la cyanamide,



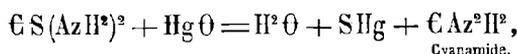
même avant que toute la sulfo-urée ait disparu. Il convient d'après cela d'éviter l'emploi d'un excès d'oxyde mercurique.

1. Baumann, *Berichte*, t. VI, p. 1376.

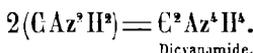
2. Ce que l'on reconnaît à l'absence de précipité noir de sulfure d'argent par addition de nitrate d'argent ammoniacal à une prise d'essai du liquide filtré.

3. *Bulletin de la Société chimique*, (2), t. XXIV, p. 272.

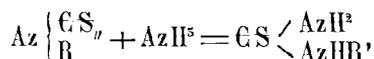
On a donc bien réellement



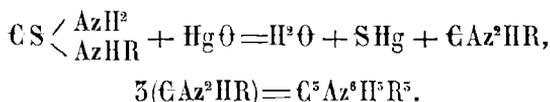
et si l'on opère, comme Hofmann, dans des conditions où la cyanamide se polymérise, il s'ajoute la réaction



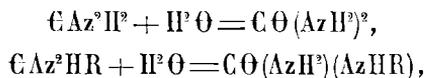
Les sulfo-urées monosubstituées obtenues par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur les sulfocarbonylamines,



se laissent également désulfurer avec une grande facilité, en solution aqueuse ou alcoolique, au moyen de l'oxyde de mercure ou de l'oxyde de plomb. Le produit de cette réaction représente une cyanamide substituée, *trois fois* condensée, ou une *mélamine* trisubstituée :

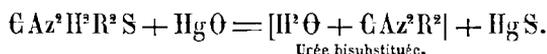


Il est donc établi que dans toutes ces réactions, aussi bien avec la sulfo-urée normale qu'avec les sulfo-urées monosubstituées, il se forme d'abord, par perte de H^2S , une cyanamide. La cyanamide simple donne ultérieurement un produit deux fois condensé, tandis que les cyanamides monosubstituées se changent en produits tricondensés. De plus, comme la cyanamide et ses dérivés de substitution peuvent, dans certaines conditions, fixer une molécule d'eau en donnant une urée,

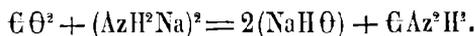


on comprend que dans ces réactions il soit possible de voir apparaître des composés du type urée.

C'est ce qui arrive dans la désulfuration, par l'oxyde de mercure, de la diéthylsulfo-urée ou de la diphenylsulfo-urée. Dans ce cas, on a

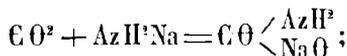


Beilstein et Geuther¹ ont obtenu de la cyanamide par l'action de l'acide carbonique sec sur l'ammoniaque sodée :

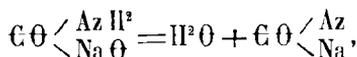


1. *Annalen der Chim. und Pharm.*, t. CVIII, p. 93.

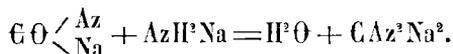
D'après Drechsel on aurait d'abord du carbamate de sodium,



celui-ci perdant de l'eau donnerait



enfin



Quoi qu'il en soit, lorsqu'on dirige du gaz carbonique sec sur l'amide $\text{Az H}^2\text{Na}$, l'action débute à une douce température; le composé $\text{Az H}^2\text{Na}$ fond, commence à bouillonner en dégageant beaucoup d'ammoniaque, et la masse peut devenir incandescente, si on ne modère pas le courant d'acide carbonique. Lorsque le tout est redevenu solide, la réaction est terminée. Il reste une masse rougeâtre. Celle-ci est traitée par l'eau; la solution étant neutralisée par l'acide azotique, qui dégage beaucoup d'acide carbonique et précipite de la silice empruntée aux parois du vase, puis filtrée, donne avec le nitrate d'argent, après addition d'ammoniaque, un précipité jaune de cyanamide argentique. Si, au lieu de neutraliser la solution par l'acide azotique, on emploie à cet effet l'acide acétique en léger excès, et si, après avoir filtré pour séparer la silice, on ajoute une solution neutre d'acétate de cuivre, le mélange neutralisé peu à peu par la potasse fournit un dépôt volumineux, brun foncé, de cyanamide cuivrique CAz^2Cu . En décomposant ce sel par l'hydrogène sulfuré, on n'obtient que des cristaux de param ou dicyanamide.

Les réactions les plus intéressantes de la cyanamide sont :

1° Sa transformation facile en son polymère, la dicyanamide, sous l'influence des alcalis étendus, de peu d'ammoniaque en solution aqueuse, ou par l'évaporation, ou la seule conservation de ses solutions aqueuses chaudes; sous l'influence de la chaleur (au-dessus du point de fusion).

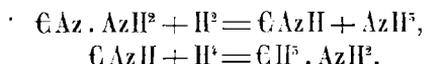
2° Sa conversion en urée avec fixation d'eau sous l'influence des acides (addition d'un peu d'acide azotique à une solution éthérée; action de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, de l'acide phosphorique assez concentré)¹;

3° Sa transformation en sulfo-urée par simple addition d'une molécule

1. La cyanamide forme avec l'acide chlorhydrique concentré une combinaison réalisée avec dégagement de chaleur. Cette combinaison est assez stable et ce n'est qu'après une ébullition prolongée avec un excès de ClH concentré que la cyanamide disparaît en se convertissant principalement en dicyanamide.

d'hydrogène sulfuré. Si l'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré sec dans une solution de cyanamide dans l'éther anhydre, le liquide, conservé à la température ordinaire, commence à se troubler et à déposer des cristaux de sulfo-urée au bout de 24 à 48 heures; une trace d'ammoniaque favorise la réaction et hâte la précipitation de la sulfo-urée, tandis que la présence d'un acide libre la retarde. On arrive plus aisément au but en mélangeant à une solution aqueuse concentrée de cyanamide du sulfure ammonique devenu jaune. Au bout de 24 heures le liquide se décolore. On évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'eau et on évapore à nouveau le liquide filtré; le résidu est formé de sulfo-urée, sans mélange de dicyanamide. On obtient également de la sulfo-urée en décomposant la cyanamide argentique par l'hydrogène sulfuré en présence de l'éther, ou par le sulfure ammonique en présence de l'eau.

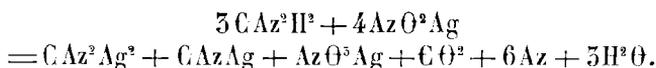
4° L'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique étendu) convertit la cyanamide en ammoniaque et en méthylamine :



5° Avec une solution chaude de nitrite de potasse la réaction est assez énergique. On a

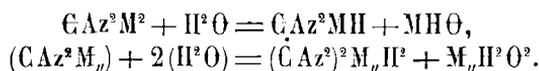


Avec le nitrite d'argent, on obtient



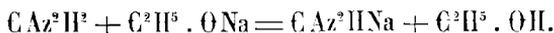
Dérivés métalliques de la cyanamide. — La cyanamide constitue un véritable acide, susceptible d'échanger un ou deux atomes d'hydrogène contre un ou deux atomes métalliques monovalents. C'est la présence du groupe CAz dans la molécule AzH² qui rend ainsi disponibles les 2 atomes d'hydrogène.

Avec les hydrates alcalins et alcalino-terreux, en présence de l'eau, on n'obtient que les sels acides de la forme CAz²HM. Par la voie sèche, on forme au contraire facilement des sels alcalins et alcalino-terreux de la forme CAz²Mⁿ ou CAz²M_n, que l'eau dédouble en hydrates et sels acides :



Les métaux lourds ont au contraire plus de tendance à former des sels saturés CAz²M_n, qui prennent naissance même en présence de l'eau.

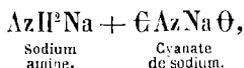
Sel acide de sodium, CAz^2HNa . — Poudre cristalline très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. S'obtient en versant dans une solution alcoolique d'éthylate de soude une solution de cyanamide dans l'alcool absolu :



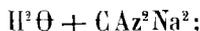
La chaleur le décompose d'après l'équation



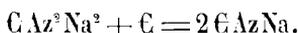
Sel neutre de sodium, CAz^2Na^2 . — Se forme par les réactions suivantes :



qui, chauffés ensemble, donnent



chauffé avec du charbon, il se convertit en cyanure :

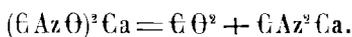


Sel double sodicopotassique, CAz^2NaK . — S'obtient en faisant passer sur du cyanure de potassium chauffé au rouge de l'azote chargé de vapeurs de sodium :



Sel acide de calcium, $(\text{CAz}^2)^2\text{CaH}^2$. — S'obtient par l'action d'un lait de chaux sur une solution aqueuse de cyanamide.

Sel neutre de calcium, $(\text{CAz}^2)\text{Ca}$. — Il prend naissance par la fusion ignée du cyanate de calcium :



Sel neutre d'argent, CAz^2Ag^2 . — Précipité amorphe, jaune foncé, insoluble dans l'ammoniaque étendue, soluble à chaud dans l'ammoniaque caustique et cristallisant en fines aiguilles jaunes par le refroidissement, soluble dans l'acide azotique étendu. Se prépare en ajoutant du nitrate d'argent ammoniacal à une solution de cyanamide.

Sel neutre de plomb, CAz^2Pb . — Précipité d'abord amorphe, jaune clair, devenant promptement cristallin et jaune-citron; obtenu en versant une solution de cyanamide dans une solution d'acétate de plomb additionnée d'ammoniaque.

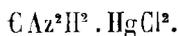
Sel neutre mercurique, CAz^2Hg . — Lorsqu'on traite la cyanamide par du sublimé corrosif, puis par un peu de potasse, on obtient un précipité blanc. Ce même corps se forme par l'action de l'oxyde de mer-

cure récemment précipité sur une dissolution de cyanamide. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

Sel neutre cuivrique, CAz^2Cu . — S'obtient en traitant une solution de cyanamide par un sel de cuivre, et en ajoutant au mélange un peu de potasse. C'est un corps brun-noirâtre, amorphe.

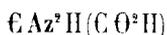
Chlorhydrate, $\text{CAz}^2\text{H}^2 \cdot 2\text{HCl}$. — On dirige un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une solution de cyanamide dans l'éther anhydre; il se forme un précipité cristallin, soluble dans l'eau et non décomposable par elle; la chaleur (au-dessus de 100°) décompose ce corps en acide chlorhydrique et en tricyanamide ou mélamine. Sa solution aqueuse étant concentrée fournit de la dicyanamide. Le chlorhydrate de cyanamide ne s'unit pas au perchlorure de platine¹.

Avec l'oxyde de mercure il donne le composé double

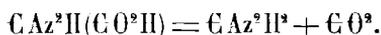


Cyanamides substituées ou forméniques. — Composés neutres, sirupeux, solubles dans l'eau, susceptibles de se polymériser facilement pendant l'évaporation de leurs solutions aqueuses, en se changeant en mélamines trisubstituées.

Acides cyanamidocarboniques. — L'acide monocarbonique



n'est pas connu à l'état libre; dès qu'on cherche à l'isoler, on le voit se dédoubler en acide carbonique et en cyanamide :



Les sels qui sont de la forme $\text{CAz}^2\text{M}(\text{C}\text{O}^2\text{M})^2$ prennent naissance par l'action directe de l'acide carbonique sur les cyanamides monosodique, monopotassique, monocalcique ou monobarytique :



On dirige un courant d'acide carbonique dans une solution alcoolique bouillante de cyanamide monosodique.

Les sels alcalins sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool; les sels alcalino-terreux sont peu solubles dans l'eau et se dédoublent assez facilement en cyanamide et en carbonate. On voit qu'ils représentent des isopolymères des cyanates, en lesquels ils peuvent se convertir par voie de fusion. Par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel potas-

1. Mulder et J. A. Rooda Smit, *Berichte*, p. VII, p. 1654.

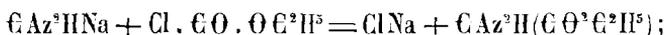
2. On ne connaît pas de sels acides $\text{CAz}^2\text{H}(\text{C}\text{O}^2\text{M})$.

sique à 150°, on a



Cet éther assez stable est liquide, insoluble dans l'eau ; il bout à 213° sans décomposition.

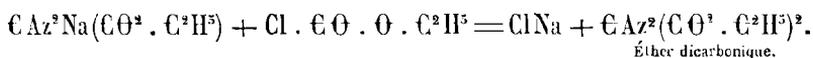
Lorsqu'on fait réagir l'éther chloroformique sur la cyanamide monosodée, on a d'abord



mais cet éther acide de l'acide monocarbonique réagit à son tour très énergiquement sur la cyanamide sodique :



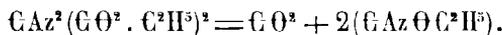
Enfin, par une troisième réaction entre ce sel et l'éther chloroformique, on a



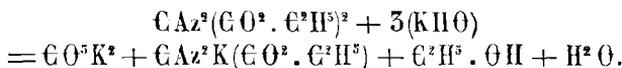
On délaye 150 gr. de cyanamide sodique sèche dans 500 gr. d'éther anhydre et l'on ajoute peu à peu 254 gr. d'éther chloroformique. Le début de la réaction est énergique. On laisse digérer le tout pendant 10 jours; on filtre ensuite, on épuise par l'éther, on distille et le résidu est lavé avec de l'eau à 35° ou 40°. Le produit liquide est solidifié par le froid, séché sur l'acide sulfurique et recristallisé dans l'éther sulfurique.

L'éther dicarbonique constitue de longs prismes soyeux, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et l'alcool, fusibles à 52°, 8.

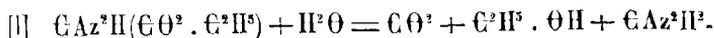
Sous l'influence de la chaleur il se dédouble en acide carbonique et en éther isocyanique :



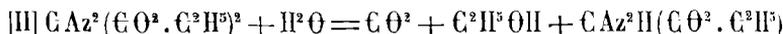
Traité par une solution alcoolique de potasse, il donne



Le sel $\text{CAz}^2\text{K}(\text{C}\Theta^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5)$ traité par un acide étendu donne l'éther acide de l'acide monocarbonique, $\text{CAz}^2\text{H}(\text{C}\Theta^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5)$, sous forme d'un sirop épais, très acide, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, se dédoublant par l'ébullition avec l'eau en acide carbonique, alcool et cyanamide :



Avec l'éther dicarbonique et l'eau bouillante, on a successivement



et en second lieu la réaction [I].

Combinaisons diverses se rattachant à la cyanamide.

La cyanamide s'unit à température élevée avec le chlorhydrate d'ammoniaque pour donner du chlorhydrate de guanidine¹ :



Avec le sulfocyanure d'ammonium, on produit du sulfocyanure de guanidine.

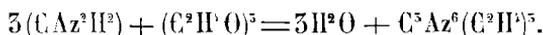
Avec le chlorhydrate d'oxyammoniaque, elle forme du chlorhydrate d'oxyguanidine $\text{CAz}^3\text{H}^5\text{O} \cdot \text{ClH}$.

Avec l'alloxantine, on obtient l'acide pseudo-urique (voir ce corps).

Avec la guanidine et la cyanamide, on forme la diguanide $\text{C}^2\text{Az}^3\text{H}^7$.

La cyanamide s'unit aux acides amidés $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{AzO}^2$. Ainsi avec le glycolle méthylé $\text{C}^2\text{H}^2(\text{AzH} \cdot \text{CH}^3) \cdot \text{CO}^2\text{H}$ on prépare la créatine synthétique.

Avec l'aldéhyde, on a



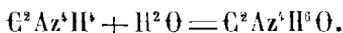
Avec le chloral, il se forme une combinaison moléculaire.

Dicyanamide, $2(\text{CAz}^2\text{H}^2)$. — Voir t. II, p. 617.

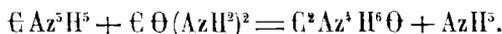
Dicyandiamidine, $\text{C}^2\text{Az}^4\text{H}^6\text{O}$. — Base énergique, cristallisable, très caustique, soluble dans l'eau et l'alcool.

Elle prend naissance :

1° Par la fixation d'une molécule d'eau sur la dicyanamide, sous l'influence des acides minéraux étendus :



2° Par fusion de l'urée avec un sel de guanidine, on a

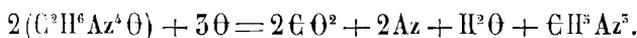


La réaction réussit surtout bien avec le carbonate de guanidine et peut servir comme moyen de déceler la présence de la guanidine. Avec les autres sels de cette dernière base (sulfate, chlorhydrate), elle est moins aisée à réussir et ne fournit que de faibles rendements. On chauffe entre 150° et 160° un mélange de 2 à 2,5 parties d'urée sèche

1. Voir *Guanidine*, t. II, p. 609.

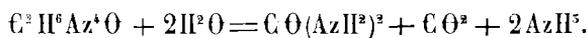
et de 1 partie de carbonate de guanidine sec. Dès que le dégagement d'ammoniaque, très abondant au début, s'est ralenti et que le carbonate de guanidine est entré en solution, on laisse refroidir. Le résidu est repris par l'eau et la liqueur est précipitée par le sulfate de cuivre avec le concours d'une lessive de soude. Il se sépare des cristaux caractéristiques, d'une couleur rose, ayant une composition représentée par la formule $(C^2H^3Az^1O)^2Cu$. Le composé cuivrique traité par l'hydrogène sulfuré fournit la base libre¹.

Lorsqu'on évapore au bain-marie une solution de chlorhydrate de la base, additionnée d'acide chlorhydrique étendu et de chlorate de potasse, on observe un dégagement d'azote et d'acide carbonique. Le résidu étant épuisé par l'alcool et la solution additionnée de chlorure de platine, il se sépare du chloroplatinate de potassium. On filtre et on concentre à un petit volume; le liquide dépose alors les prismes jaunerogeâtre caractéristiques du chloroplatinate de guanidine; on a donc

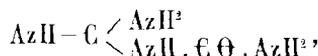


La dicyanamide oxydée en solution acide fournit également de la guanidine, mais c'est après avoir été préalablement changée en dicyandiamidine.

Une solution de sulfate ou de carbonate de dicyandiamidine additionnée d'eau de baryte donne d'abord un dépôt de sulfate ou de carbonate de baryte. Le liquide filtré, contenant la base en présence d'un excès de baryte, étant chauffé au bain-marie, dégage de l'ammoniaque et précipite du carbonate de baryte. En continuant l'action tant que ce liquide exhale l'odeur ammoniacale et en précipitant ensuite l'excès de baryte par l'acide carbonique, on obtient par concentration du liquide filtré des cristaux presque purs d'urée. On a

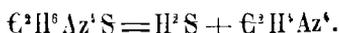


Baumann attribue à la dicyandiamidine la constitution suivante,



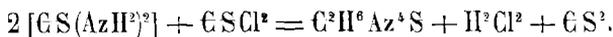
qui la rattache à la guanidine, avec laquelle elle offrirait les mêmes relations que le biuret avec l'urée.

Dicyandiamidine sulfurée, $C^2H^6Az^1S$. — Cristaux monocliniques, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, à réaction fortement alcaline; une solution ammoniacale de nitrate d'argent la dédouble en hydrogène sulfuré et dicyanamide :



1. Baumann, *Berichte*, t. VII, p. 1765 et 446.

Cette base prend naissance par l'action du sulfochlorure de carbone sur la sulfo-urée :

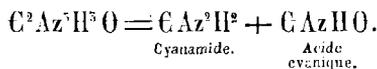


Elle est isomère du sulfocyanure de guanidine et se transforme en ce corps lorsqu'on la chauffe au-dessus de 100°.

Acide amidodicyanique, $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az}^5\text{O}$. — La dicyanamide peut perdre une molécule d'ammoniaque, en fixant une molécule d'eau, et se convertit ainsi en un acide amidodicyanique :



On fait bouillir dans un ballon de la dicyanamide avec une solution étendue de baryte hydratée, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, additionnée d'acide azotique et d'azotate d'argent et chauffée, ne dépose plus par refroidissement les cristaux caractéristiques de la combinaison de dicyanamide nitro-argentique (longues aiguilles soyeuses, incolores $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4 \cdot \text{AzO}^3\text{Ag}$). Pour 20 ou 30 gr. de produit, l'expérience exige environ 3 à 4 heures. Il se dégage beaucoup d'ammoniaque, et il se sépare du carbonate de baryte résultant de la décomposition partielle de l'acide amidodicyanique. L'excès de baryte est éliminé par un courant d'acide carbonique; le liquide filtré, chauffé doucement au bain-marie, est additionné d'acide nitrique jusqu'à réaction faiblement acide et persistante. On précipite l'acide amidodicyanique par le nitrate d'argent. Le précipité amorphe, dissous dans l'ammoniaque caustique étendue, se sépare de la liqueur, par évaporation lente, sous forme de petits cristaux dont la composition répond à la formule $\text{C}^2\text{Az}^5\text{H}^5\text{AgO}$. Les rendements sont très faibles, par suite de la décomposition partielle qu'éprouve l'acide amidodicyanique pendant l'ébullition avec la baryte, décomposition s'effectuant suivant l'équation



La cyanamide se polymérise de nouveau en donnant de la dicyanamide, tandis que l'acide cyanique se dédouble par hydratation en acide carbonique et en ammoniaque.

Le dédoublement bien constaté de l'acide amidodicyanique en cyanamide et acide cyanique conduit à une bonne méthode de synthèse de l'acide amidodicyanique.

1 partie de cyanamide et 2 parties de cyanate de potassium sont réunies en solution aqueuse et le mélange est abandonné pendant 24 heures à la température ordinaire. Au bout de ce temps toute la cyanamide a disparu. Le liquide, chauffé au bain-marie et acidulé avec

de l'acide azotique étendu, fournit avec le nitrate d'argent un abondant précipité d'amidodicyanate d'argent. Les rendements sont presque théoriques.

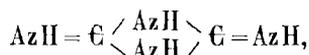
Sel d'argent, $\text{C}^2\text{Az}^5\text{H}^2\text{Ag}\Theta$. — Poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'acide azotique étendu, très soluble dans l'ammoniaque. L'évaporation lente de sa solution ammoniacale le fournit en fines aiguilles à éclat vitreux.

Sel de cuivre, $\text{C}^2\text{Az}^5\text{H}^2\frac{\text{Cu}}{2}\Theta + 2\text{H}^2\Theta$. — S'obtient en décomposant le sel d'argent par une solution de chlorure cuivrique. Le liquide filtré, pour séparer le chlorure d'argent, est concentré à cristallisation. Gros cristaux bleu de ciel, peu solubles à froid.

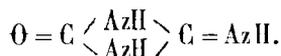
Sel barytique, $\text{C}^2\text{Az}^5\text{H}^2\frac{\text{Ba}}{2}\Theta + 1,5\text{H}^2\Theta$. — Sel très soluble, donnant par évaporation un sirop épais, qui à la longue se prend en masse cristalline radiée. Se prépare par double décomposition entre le sel d'argent et le chlorure de baryum.

Sel potassique, $\text{C}^2\text{Az}^5\text{H}^2\text{K}\Theta$. — Sel très soluble, difficilement cristallisable; se prépare par double décomposition entre le sel d'argent et le chlorure de potassium.

La constitution de la dicyanamide étant représentée par la formule¹



celle de l'acide amidodicyanique serait



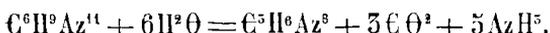
Les acides sulfurique et azotique étendus convertissent l'acide amidodicyanique en biuret.

Mélanine ou *tricyanamide*; *cyanuramide*, $\text{C}^5\text{Az}^6\text{H}^6$. — En se condensant, la cyanamide tend plutôt à former la dicyanamide que la tricyanamide, tandis qu'avec les cyanamides forméniques monosubstituées CAz^2HR on constate une plus grande aptitude à la production de tricyanamides trisubstituées $\text{C}^5\text{Az}^6\text{H}^5\text{R}^5$. Cependant, si l'on chauffe la cyanamide jusqu'à décomposition commençante, on provoque une vive réaction, accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque; il se forme un mélange de mélanine et de dicyanamide, en même temps qu'il se sublime de la cyanamide non altérée. De même, en chauffant la dicyanamide jusqu'à fusion, on obtient de l'ammoniaque, de la mélanine et une faible proportion d'un corps amorphe. Chauffée brusquement, la dicyanamide se dédouble en cyanamide et en mélanine².

1. Strecker.

2. Drechsel, *Journ. prakt. Chem.*, (2), t. XIII, p. 330.

Par une ébullition prolongée avec la potasse caustique (voir t. II, p. 618), le mélam fournit de la mélamine (Liebig)¹ :



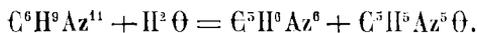
Claus et Hen² font bouillir 25 gr. de mélam avec 100 gr. de potasse caustique et 2,5 litres d'eau, pendant 20 heures environ. Le rendement est de 50 p. 100 du poids du mélam employé.

En versant 6 parties d'acide sulfurique concentré dans un ballon contenant 1 partie de mélam en poudre, on voit la température s'élever à 120°, puis baisser de nouveau. En chauffant alors au bain-marie, on provoque la solution des dernières traces de mélam.

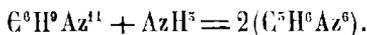
Après une demi-heure de digestion, on filtre sur de l'amianté et on précipite le liquide par l'alcool. Le précipité obtenu, volumineux, blanc sale, insoluble dans l'eau froide, se dissout en partie (les deux tiers) dans l'eau bouillante, et la solution refroidie se prend en un magma cristallin composé de belles aiguilles de sulfate de mélamine, $C^3H^6Az^6 \cdot 2SO^4H^2 + 2H^2O$. Ce sel décomposé par la soude caustique ou par un carbonate alcalin fournit la mélamine libre, qu'une seule recristallisation permet d'obtenir pure. Le rendement est de 17 p. 100 du poids du mélam employé. Le procédé est avantageux à cause de la facilité avec laquelle on obtient un produit pur⁵. Le résidu insoluble dans l'eau bouillante, séparé de la solution de sulfate de mélamine, est composé d'amméline $C^5H^5Az^5O$, formée probablement aux dépens de la mélamine,



ou bien aux dépens du mélam, d'après l'équation



Le mélam chauffé en vase clos à 150° avec de l'ammoniaque caustique se convertit en grande partie en mélamine :



Lorsqu'on chauffe rapidement à 250° du sulfocyanure d'ammonium jusqu'à ce que la masse liquide se solidifie, on trouve dans le résidu du sulfocyanure de mélamine. Les cavités formées par le mélam brut boursofflé sont remplies d'un beau sublimé blanc cristallin, composé de petits prismes, que l'on sépare du mélam en traitant la masse par l'eau chaude. Par refroidissement de la liqueur, le sulfocyanure de mélamine

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. X, p. 18; t. LIII, p. 542.

2. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIX, p. 120.

5. Jaeger, *Berichte*, t. IX, p. 1554.

se sépare de nouveau; on le purifie par plusieurs recristallisations dans l'eau.

Ce même sel prend naissance par l'action de l'ammoniaque caustique, à 160° et en vase clos, sur le persulfocyanogène.

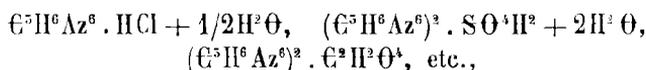
Le sulfocyanure de guanidine fondu avec du plomb très divisé se dédouble d'après une équation assez complexe, en donnant un corps cristallin, dont la composition est représentée par la formule $C^7H^{15}Az^{15}\Theta$ et auquel Byk¹ donne le nom de *cyanmélamidine*. Celle-ci chauffée avec de l'acide chlorhydrique se dédouble d'après l'équation



Le carbonate de guanidine chauffé d'abord à 100°, puis à 160° avec son poids de phénol et un peu d'eau, en vase ouvert, fournit également de la mélamine.

La mélamine est une base puissante, monacide, qui précipite facilement les sels métalliques.

Les sels de mélamine,



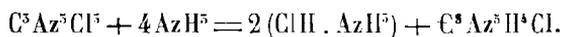
sont plus ou moins solubles dans l'eau et cristallisables.

Avec le nitrate d'argent elle donne un précipité cristallin $C^5H^6Az^6 \cdot Az\Theta^5Ag$, soluble dans l'eau bouillante et l'ammoniaque. Dissous à chaud dans un excès de solution de nitrate d'argent, il donne un dépôt composé d'aiguilles cristallines renfermant $C^5H^6Az^6 \cdot 2Az\Theta^5Ag$.

Pour les propriétés de la mélamine, voir t. II, p. 618.

Chlorocyanuramide. — On pouvait espérer obtenir par l'action du chlorure de cyanogène solide $C^3Az^3Cl^3$ sur l'ammoniaque un composé identique ou isomère avec la mélamine. Selon les expériences de Liebig, lorsqu'on arrose du chlorure de cyanogène solide avec de l'ammoniaque aqueuse, en chauffant doucement, le chlorure se convertit en une poudre blanche sans éclat, que l'on peut facilement débarrasser de sel ammoniac par lavage à l'eau froide. On arrive au même résultat en faisant passer du gaz ammoniac sec sur du chlorure de cyanogène solide placé dans un tube.

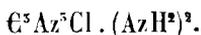
La réaction est exprimée par l'équation



Le composé $C^3Az^3H^3Cl$ a évidemment une constitution représentée

1. *Journ. prakt. Chem.*, (2), t. XX, p. 540.

par la formule



Il se présente sous forme d'une poudre amorphe, peu soluble dans l'eau chaude, soluble à chaud dans une lessive de potasse caustique, qui le dédouble en acide chlorhydrique et en améline :



Mélam, $\text{C}^5\text{H}^9\text{Az}^{11}$. — Lorsqu'on chauffe brusquement, à une température assez élevée (300°), du sulfocyanure d'ammonium ou un mélange de sulfocyanure de potassium et de sel ammoniac, il se dégage de l'ammoniaque, des vapeurs de sulfure de carbone et de sulphydrate d'ammoniaque. Le résidu (mélam brut) offre l'apparence d'une masse grisâtre, spongieuse, à cavités tapissées souvent d'aiguilles blanches de sulfocyanure de mélamine.

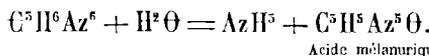
On lave le mélam brut à l'eau froide, puis on le fait bouillir avec une lessive de potasse moyennement concentrée, jusqu'à ce que la majeure partie soit dissoute. La solution filtrée et refroidie dépose le mélam sous forme d'une poudre blanche, grenue, insoluble dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther¹.

L'ébullition prolongée avec la potasse le convertit en un mélange d'amméline et de mélamine.

L'acide sulfurique concentré agit de même.

Il se pourrait que le mélam ne fût qu'une modification polymère de la mélamine.

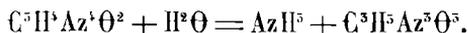
Amméline, $\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}^5\text{O}$; *acide mélanurique*, $\text{C}^5\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^2$. — L'amméline constitue le premier terme de l'hydratation progressive que peut subir la mélamine dans son passage à l'état d'acide cyanurique, dont elle est la triamide :



Elle prend naissance par une ébullition prolongée du mélam ou de la mélamine avec une lessive de potasse ou avec de l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré et chaud la dédouble d'après l'équation



Enfin l'acide mélanurique bouilli longtemps avec les alcalis ou les acides minéraux se transforme en ammoniaque et en acide cyanurique :



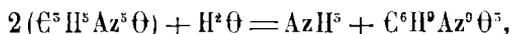
L'*amméline* est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, l'alcool et

1. Liebig, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. X, p. 10.

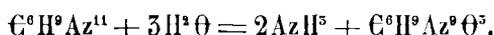
l'éther, soluble dans les acides minéraux et les alcalis caustiques, insoluble dans l'acide acétique; base faible.

L'*acide mélanurique* est une poudre blanche, crayeuse, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, l'ammoniaque et les acides.

Ammélide, $C^6H^9Az^2O^5$. — D'après certaines conditions de sa synthèse, l'ammélide se formerait aux dépens de 2 molécules d'amméline avec perte de 1 molécule d'ammoniaque et fixation de 1 molécule d'eau,



ou bien encore aux dépens du mélam par perte de $2AzH^5$ et addition de $3H^2\Theta$,

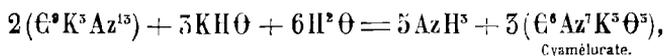


On a observé la production de l'ammélide dans les conditions suivantes :

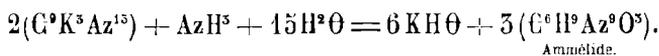
1° Action de l'acide sulfurique concentré sur le mélam ou sur l'amméline (Liebig). Suivant Gabriel et Jaeger, il ne se formerait dans ce cas que de l'acide mélanurénique.

2° Action de la chaleur sur l'azotate d'amméline jusqu'à ce que la masse, d'abord pâteuse, soit devenue solide.

3° Ébullition du mellon potassique $C^9K^3Az^{15}$ avec une lessive de potasse; il se formerait en même temps de l'acide cyamélurique :

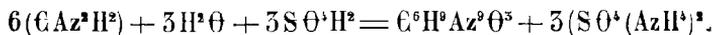


Cyamélurate.



Ammélide.

4° L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau versé sur la cyanamide provoque une élévation de température qui peut atteindre 130° . Si la cyanamide est employée en excès, il se sépare par refroidissement de la liqueur une substance blanche amorphe, offrant la composition de l'ammélide; il se produit en même temps du sulfate d'ammoniaque. On a donc

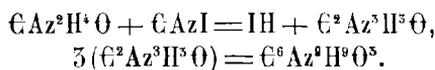


Mais cette réaction ne porte que sur une faible fraction de la cyanamide et fait défaut avec l'emploi d'un excès d'acide sulfurique. La majeure partie de la cyanamide est transformée dans les deux cas en urée et en dicyanamide¹.

5° Lorsqu'on cherche à préparer de l'urée cyanogénée par l'action de l'iodure de cyanogène sur l'urée, à une température de $140-150^\circ$, il se

1. Baumann, *Berichte*, t. VI, p. 1573.

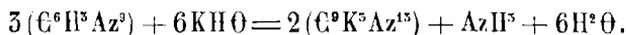
forme de l'ammélide¹ :



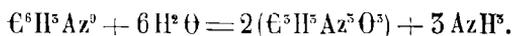
6° L'isurétine maintenue à une température supérieure à son point de fusion perd de l'eau et se change en un corps amorphe, offrant toutes les propriétés de l'ammélide de Liebig, et qu'une ébullition avec l'acide nitrique étendu convertit en acide cyanurique.

Il est difficile d'affirmer que tous les corps amorphes insolubles, obtenus dans ces diverses réactions, sont absolument identiques. L'ammélide constitue une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans la potasse, très peu soluble dans l'ammoniaque, susceptible de se dédoubler par l'ébullition avec les acides en ammoniaque et en acide cyanurique. Elle forme avec le nitrate d'argent un composé cristallin $\text{C}^6\text{H}^9\text{Az}^9\text{O}^3 \cdot 2\text{AzO}^5\text{Ag}$, que l'ammoniaque transforme en ammélide argentique $\text{C}^6\text{H}^9\text{Az}^9\text{Ag}^2\text{O}^3$ soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique. Elle ne donne pas de combinaisons cristallisables avec les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique.

Mellon, $\text{C}^6\text{H}^9\text{Az}^9$. — Poudre jaune clair, insoluble dans l'eau, les alcalis et les acides étendus. L'ébullition avec la potasse le dédouble en ammoniaque et en mellon potassique :



L'acide nitrique bouillant le dédouble en ammoniaque et en acide cyanilique :



Cette réaction, bien qu'elle ne soit qu'une réaction par hydratation, ne réussit qu'avec l'acide nitrique.

Le mellon chauffé au rouge se décompose en donnant de l'azote, du cyanogène et de l'acide cyanhydrique :



Le mellon semble produit par la décomposition sèche du mélam :



On l'obtient, en effet, par calcination ménagée du sulfocyanure ammonique, du sulfocyanure de mercure, du persulfocyanogène, du mélam, de la mélamine, de l'amméline, de l'ammélide, tous corps qui par décomposition pyrogénée peuvent fournir du mélam.

La chlorocyanuramide se décompose par la chaleur en acide chlor-

1. Poensgen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 359; Hallwachs, *ibid.*, t. CLIII, p. 294; Schmidt, *Journ. prakt. Chem.*, (2), t. V, p. 36.

hydrique, chlorhydrate d'ammoniaque et mellon :



Acide mellonique, $\text{C}^9\text{H}^5\text{Az}^{15} = 1,5 \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^9 - 1/2 \text{AzH}^3$. — Trois molécules de mellon perdant 1 molécule d'ammoniaque se changent et 2 molécules d'acide mellonique. Ce corps s'obtient sous forme de composé potassique $\text{C}^9\text{K}^5\text{Az}^{15}$ dans diverses circonstances¹ :

1° Fusion du sulfocyanure de potassium avec du trichlorure d'antimoine. On fond dans une capsule en porcelaine spacieuse 7 parties de sulfocyanure de potassium, et on maintient la température jusqu'à ce que le liquide ne mousse plus et reste en fusion tranquille. On introduit à ce moment, par petites portions successives, 3 parties de trichlorure d'antimoine récemment fondu. A chaque addition il se produit un fort boursoufflement et un dégagement abondant de sulfure de carbone, qui généralement s'enflamme; aussi doit-on étouffer le feu en couvrant le vase avec une capsule plate. A la fin, il reste une masse poreuse, brun-rouge, que l'on pulvérise et que l'on chauffe dans un creuset de fer, en remuant jusqu'à ce que le sulfure d'antimoine contenu dans le produit ramolli se soit liquéfié et réuni au fond du creuset.

On dissout le produit dans l'eau; le liquide filtré est bouilli avec un peu d'hydrate de plomb, tant que celui-ci noircit, afin d'enlever les sulfures de potassium et d'antimoine entrés en dissolution. On filtre à nouveau et on laisse refroidir. Le liquide se prend en une masse cristalline formée par le sel $\text{C}^9\text{K}^5\text{Az}^{15}$. Les cristaux, égouttés à la trompe et exprimés entre des doubles de papier à filtre, sont purifiés par plusieurs cristallisations et enfin lavés à l'alcool jusqu'à élimination de toute trace de sulfocyanure.

On peut remplacer avec avantage le chlorure d'antimoine par du chlorure de bismuth, obtenu directement ($\text{Cl}^3 + \text{Bi}$) et récemment fondu et pulvérisé. On emploie 2 parties de sulfocyanure et 1 partie de chlorure de bismuth.

2° On fond ensemble 8 parties de sulfocyanure de potassium et 4 parties de mélam brut, récemment calciné. Le mélam est ajouté peu à peu, en évitant une température trop élevée. Lorsque le gaz qui s'échappe ne brûle plus avec une flamme bleue (sulfure de carbone), mais avec une teinte rouge, qui indique la présence du cyanogène, on modère l'action de la chaleur².

1. Liebig, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCV, p. 271.

2. Le produit servant à cette expérience se prépare en chauffant dans une capsule en porcelaine un mélange à parties égales de sel ammoniac et de sulfocyanure de potassium, en remuant constamment, tant qu'il se dégage des vapeurs de sulfocarbonate d'ammoniaque et jusqu'à ce qu'il commence à se sublimer du sel ammoniac. Le résidu est lavé à l'eau froide, séché et légèrement calciné.

blanche, soluble dans 420 parties d'eau à 17°, jouissant de propriétés acides assez énergiques et donnant des sels de formule $C^3M^5Az^7O^3$. Bouilli avec de l'acide nitrique, il se convertit en acide cyanurique. Chauffé, il donne de l'acide cyanique, de l'acide cyanurique et un résidu de mellon.

DEUXIÈME PARTIE

COMPOSÉS DONT LE NOYAU FONDAMENTAL RENFERME DEUX ATOMES DE CARBONE.
GROUPE ÉTHANIQUE OU ACÉTIQUE.

Éthane. — Dérivés chlorés, bromés, iodés, fluorés, cyanés, nitrés de l'éthane. — Alcool éthylique; oxyde d'éthyle; mercaptan éthylique; sulfure, sélénure, tellure d'éthyle. — Éthers composés de l'éthyle, dérivés d'acides minéraux oxygénés : sulfate; azotate; azotite; phosphates; phosphites; arséniate; arsénite; borate; silicate d'éthyle. — Composés éthylmétalliques : éthylphosphines; éthylamines; éthyldihydroxylamine; acides oxyéthansulfoniques et leurs dérivés sulfurés. — Acide acétique; acétates; éthers acétiques; acétamide; aldéhyde acétique.

CHAPITRE V

ÉTHANE ET SES DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS, IODÉS, FLUORÉS,
CYANÉS, NITRÉS

Éthane, C^2H^6 ou $C^2H^5 \cdot CH^3$.

Hydure d'éthyle; diméthyle. — Gaz inodore, incolore, presque insoluble dans l'eau (100 parties à 0° en dissolvent 9,45 parties); très peu soluble dans l'alcool. Densité = 1,036. Se liquéfie à + 6° sous une pression de 46 atmosphères. Combustible et brûle avec une flamme peu éclairante.

État naturel. — Certains puits de pétrole dégagent des quantités abondantes de gaz, en grande partie formé d'éthane mélangé à une petite proportion d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

D'après les renseignements fournis par M. Lawrence Smith¹, les principaux puits à gaz sont situés dans le comté de Butler en Pensylvanie. Si l'on creuse dans ces régions jusqu'à certaines profondeurs, le gaz se dégage avec violence.

1. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. VIII, p. 566.

Les puits de gaz les plus abondants sont ceux connus sous les noms de puits de Burns et de Delamater. Ce dernier, foré d'abord jusqu'à la troisième couche de sable, était un puits à pétrole de 1600 litres; creusé ensuite jusqu'à la quatrième, il donna du gaz dont la pression au puits est de 100 livres par pouce carré dans un tuyau de 5 5/8 pouces. Le débit du gaz est de 1 million de pieds cubes par heure.

Dans la région de l'huile supérieure, des puits ont fourni du gaz pendant douze années sans aucune diminution apparente. Celui de Burns fonctionnait en 1876 depuis un an et avait produit l'équivalent de plus de 300 millions de kilogrammes de charbon bitumeux.

Le puits de Delamater est le plus remarquable; il produit près du double de celui de Burns et fournit de la lumière et du combustible à tous les environs, y compris la ville de Saint-Joe¹.

Dans les environs de Bakoum, sur les bords de la mer Caspienne, il se dégage également des gaz combustibles contenant certainement de l'éthane. Il suffit de gratter le sol, en certains endroits, à une profondeur de quelques centimètres et d'approcher une torche pour voir se produire une flamme qui persisterait des années, si les courants d'air ne venaient l'éteindre.

Modes de formation. — Électrolyse de l'acétate de potasse². D'après les expériences de M. Bourgoin³, l'électrolyse d'une solution d'acétate neutre de potasse, faite avec 4 éléments Bunsen, a pour effet principal d'accumuler au pôle positif de l'acide acétique et de la potasse au pôle négatif; en même temps il se dégage de l'oxygène au pôle positif et de l'hydrogène au pôle négatif. Une combustion partielle de l'acide, accusée par un faible dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, se produit également.

Lorsqu'on électrolyse une solution concentrée, faite à équivalents égaux d'acétate et d'alcali, il ne se dégage que de l'oxygène au pôle positif. Le résultat reste le même quand on augmente la proportion d'alcali. Si au contraire on opère sur une solution saturée, faite avec deux équivalents d'acétate pour un peu d'alcali, la réaction de Kolbe devient prépondérante.

1. Il est situé dans une vallée entourée de hautes montagnes. Plusieurs conduites partent de ce puits; l'une mène le gaz directement au cylindre d'une forte machine motrice qui, par la seule pression, acquiert une prodigieuse vitesse et si l'on allume le gaz qui s'échappe du tuyau de dégagement, il se produit une flamme immense. Un autre tuyau alimente une flamme capable de réduire autant de minerai de fer que la moitié des hauts fourneaux de Pittsburg n'en mettent en œuvre par jour. A 20 mètres plus loin est l'écoulement principal du puits; d'un tuyau de 3 pouces jaillit une colonne de feu de 40 pieds de hauteur, dont le bruit fait trembler les collines. Par une nuit calme, le bruit peut s'entendre à 15 milles de distance. Jusqu'à présent on n'a utilisé les puits de gaz que pour le chauffage et le travail du fer.

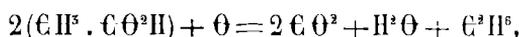
2. Voir t. II, p. 137.

3. *Ann. Chim. Phys.*, (IV), t. XIV, p. 166.

Voici la composition des gaz recueillis au pôle positif après 30 heures de marche :

Oxygène.	0
Oxyde de carbone.	4,3
Éthane.	95,5

L'acide carbonique formé en même temps, par la combustion électrolytique de l'acide acétique, d'après l'équation



est retenu par l'alcali de la liqueur.

L'oxygène qui sert de comburant provient en partie de l'électrolyse de l'hydrate de potasse.

Dans cette expérience, la presque totalité du sel qui disparaît est empruntée au pôle positif.

La méthode de Kolbe ne fournit du reste jamais de l'éthane pur. Le carbure est toujours mélangé avec de l'oxyde de carbone et peut être de l'oxyde de méthyle.

Le procédé Frankland consistant à décomposer l'iodure de méthyle par le zinc ne fournit également qu'un mélange d'éthane et de formène; ce dernier est envisagé par Frankland comme un produit secondaire, dû à l'action de l'humidité sur le zinc-méthyle qui prend naissance en même temps.

Buckeisen et Wanklyn¹ ont étudié l'action du sodium sur l'iodure de méthyle en présence de l'éther anhydre dans l'espoir que l'on pourrait former ainsi de l'éthane pur. Les produits gazeux obtenus, malgré tous les soins apportés à l'expérience (voir le mémoire original), contenaient toujours une forte proportion de formène, ainsi qu'un peu d'éthylène :

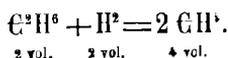
Éthane.	23,3
Formène.	65,0
Ethylène.	9,3
Azote	2,4

La production du formène ne peut être considérée comme complémentaire de celle de l'éthylène, d'après l'équation



qui donne 1 demi-volume d'éthylène pour 1 volume de formène.

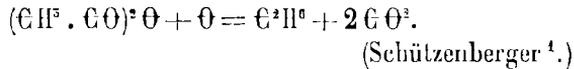
On a en outre établi, par des expériences absorptionométriques, que le gaz compté comme formène n'est pas un mélange d'éthane et d'hydrogène:



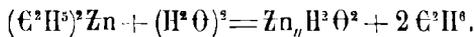
1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVI, p. 329.

L'excès apparent d'hydrogène signalé plus haut s'explique difficilement. Le potassium a donné à Buckeisen et Wanklyn les mêmes résultats que le sodium.

Lorsqu'on chauffe doucement un mélange d'acide acétique anhydre et d'acide acétique hydraté avec du bioxyde de baryum en poudre, il se dégage assez régulièrement un gaz dont les deux tiers sont absorbables par la potasse ; la partie non absorbée donne, à l'analyse eudiométrique, les résultats de l'éthane. On a



On obtient l'éthane pur en ajoutant goutte à goutte de l'eau à du zinc-éthyle bien refroidi :



Le couple zinc-cuivre de Gladstone et Tribe agit déjà à la température ordinaire (14°) sur un mélange d'iodure d'éthyle et d'eau. Les rendements sont presque théoriques ; l'éthane obtenu est souillé par de faibles quantités d'hydrogène libre. Si dans cette expérience on remplace l'eau par de l'alcool, il est nécessaire de garder au début la température à 20° ; les rendements sont moins bons qu'avec l'eau, mais l'éthane obtenu est très pur².

D'après Sabanejeff, la poudre de zinc chauffée doucement avec un mélange d'iodure d'éthyle et d'alcool aqueux donne lieu à un dégagement assez énergique de gaz éthane³.

Le même gaz prend encore naissance lorsqu'on chauffe un mélange de potassium et de cyanure d'éthyle.

DÉRIVÉS CHLORÉS DE L'ÉTHANE.

Éthane monochloré, $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$.

Éther éthylchlorhydrique. — Chlorhydrate d'éthylène. — Chlorure d'éthyle. — Liquide bouillant à 12°,5 ; densité à 0° = 0,9214, très peu soluble dans l'eau, qui en absorbe 1/20 de son volume ; miscible en toutes proportions dans l'alcool. Odeur aromatique, forte, douceâtre et un peu alliacée.

Modes de formation. — Schorlemmer⁴ a obtenu du chlorure d'éthyle

1. Dans un mémoire publié dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 217, Darling dit qu'en chauffant de l'acide acétique anhydre avec du bioxyde de baryum il se produit toujours des explosions, et que si l'on parvient à les éviter par des additions de sable, le gaz est en grande partie composé de formène. Dans mes expériences, je n'ai jamais eu d'explosions. Les rapports de volume entre $\text{C} \Theta^2$ et le gaz non absorbable étaient de 1 à 2 ; enfin l'analyse eudiométrique se rapprochait beaucoup des nombres exigés pour l'éthane. Les différences ne peuvent tenir qu'à la méthode opératoire, probablement à la plus ou moins grande dilution de l'anhydride acétique par de l'acide acétique monohydraté.

2. Gladstone et Tribe, *Berichte*, t. VI, p. 202.

3. *Berichte*, t. IX, p. 1810.

4. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXI, p. 76.

bouillant entre 41 et 43°, en exposant à la lumière diffuse, à une température de +5°, des flacons de 2 à 3 litres de capacité remplis d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'éthane¹. La couleur du chlore disparaît assez rapidement et il se condense des gouttes huileuses mobiles, qui disparaissent, en se volatilissant, à une température de 15°. Les gaz recueillis sur une solution tiède de sel marin, additionnée de soude caustique, puis condensés par un mélange réfrigérant, fournissent un liquide dont les 2/3 passent entre 41 et 50°, et d'où il est facile d'isoler le chlorure d'éthyle pur, par fractionnement. Les portions du liquide à point d'ébullition plus élevé distillent en grande partie entre 60 et 70°, et se composent surtout de chlorure d'éthyle monochloré $C^2H^5Cl^2$ bouillant entre 62 et 65°. Huit litres de gaz éthane n'ont donné que 8 grammes de mélange chloré, soit 1/3 de la quantité théorique de chlorure d'éthyle.

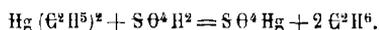
La préparation de l'éther chlorhydrique par substitution du chlore à l'hydrogène dans l'éthane est une opération plutôt théorique que pratique.

Généralement on s'adresse à l'alcool sur lequel on fait réagir l'acide chlorhydrique. On sature l'alcool absolu ou très concentré par du gaz chlorhydrique, puis on distille au bain-marie. Le gaz est lavé dans de l'eau maintenue entre 20 et 25°, puis condensé dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant. On lave à l'eau salée froide et on rectifie sur de la magnésie.

D'après Groves², on arrive à de meilleurs rendements en opérant cette réaction en présence du chlorure de zinc anhydre. On dissout 1 partie de chlorure de zinc en poudre dans 2 parties d'alcool absolu. La solution est maintenue bouillante, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, pendant qu'on y dirige un courant de gaz chlorhydrique; le chlorure d'éthyle est lavé à l'eau, puis condensé par le froid. On peut aussi distiller un mélange de 5 parties d'alcool, 5 parties d'acide sulfurique concentré et 12 parties de sel marin; ou bien un mélange d'alcool absolu et d'un perchlorure anhydre: de soufre, d'étain, de bismuth, d'antimoine, de fer, d'arsenic. Dans ce cas, l'éther chlorhydrique est mélangé à de l'oxyde d'éthyle.

Une source assez importante de chlorure d'éthyle a été signalée par Krømer, Schering et Hofmann. Ce sont les produits secondaires de la

1. L'auteur a opéré avec l'éthane préparé par la méthode de Kolbe (électrolyse de solutions concentrées d'acétate de potasse additionnées de potasse caustique) ainsi qu'avec l'éthane préparé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le mercurethyle :



Les résultats obtenus ont été les mêmes.

2. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXIV, p. 372.

préparation du chloral par l'action prolongée du chlore sur l'alcool, d'abord à froid, ensuite à chaud.

Il est accompagné, dans ces produits secondaires, des dérivés d'une substitution plus avancée du chlorure d'éthyle.

La formation du chlorure d'éthyle et de ses dérivés chlorés se comprend facilement dans ces conditions, puisque l'alcool, l'acide chlorhydrique et le chlore se trouvent en présence.

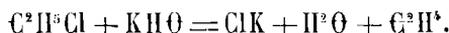
Il suffit pour en tirer parti de condenser, par un refroidissement convenable, les produits gazeux et volatils qui se dégagent dans l'action du chlore sur l'alcool. Le liquide lavé à l'eau est ensuite distillé en fractionnant. Hofmann¹ a utilisé avantageusement le chlorure d'éthyle venant de cette source à la préparation des bases éthylées.

Propriétés chimiques. — Le chlorure d'éthyle brûle avec une flamme éclairante, bordée de vert, en développant des fumées d'acide chlorhydrique aqueux.

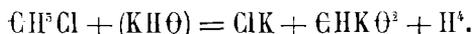
La chaleur rouge le décompose en acide chlorhydrique et en éthylène. L'acide sulfurique concentré et chaud provoque une réaction analogue; en même temps il se dégage de l'acide sulfureux et la masse se carbonne.

Il est neutre aux papiers et ne précipite pas les solutions de nitrate d'argent.

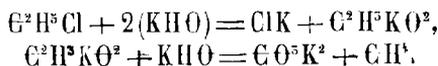
D'après Dumas et Stas² on obtient de l'éthylène pur en dirigeant des vapeurs de chlorure d'éthyle sur de la chaux potassée légèrement chauffée :



Cette réaction très nette différerait ainsi entièrement de celle qui se passe entre le chlorure de méthyle et les alcalis caustiques, réaction qui fournit de l'hydrogène et un formiate ou les produits de la décomposition de ce dernier corps par les alcalis :



M. Lothar Meyer³ n'a pu réaliser ce dédoublement : dans tous les cas où la chaux potassée était assez chauffée pour donner lieu à la formation d'un gaz entièrement privé de chlore, celui-ci était constitué par un mélange d'hydrogène et de formène. Le phénomène serait donc semblable à la décomposition du chlorure de méthyle. On aurait d'abord :



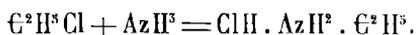
1. *Berichte*, t. III, p. 410 et 257.

2. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1840, t. LXXIII, p. 154.

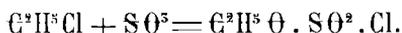
3. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 2887.

Néanmoins, on constate dans cette expérience la présence de petites quantités de gaz absorbables par le brome, avec production de bromure d'éthylène.

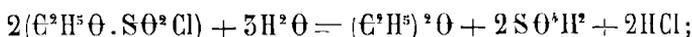
Le chlorure d'éthyle réagit lentement sur l'ammoniaque, en donnant du chlorhydrate d'éthylamine :



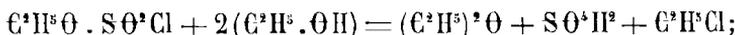
L'acide sulfurique anhydre absorbe une grande quantité de vapeurs de chlorure d'éthyle¹. Si l'on opère à 0°, l'acide sulfurique anhydre se liquéfie. Le produit de la réaction étant versé goutte à goutte dans l'eau glacée laisse déposer une huile d'où, après lavage et dessiccation, on peut séparer, par fractionnement dans le vide, un liquide bouillant dans le vide entre 80 et 82°, incolore, réfringent, d'une odeur forte et irritante. Sa composition centésimale et son action sur l'eau, l'alcool et l'acétate de soude conduisent à le faire envisager comme de l'éther chlorosulfurique :



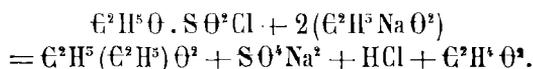
En effet, avec l'eau, à 100°, en tube scellé, on a



avec l'alcool, on a



avec une solution concentrée d'acétate de soude, on a



L'eau de lavage de l'éther chlorosulfurique contient une certaine proportion d'acide chloriséthionique $\text{C}^2\text{H}^5 \text{Cl} . \text{S O}^5 \text{H}$, isomère du précédent éther, ainsi que de l'acide iséthionique, $\text{C}^2\text{H}^5 (\Theta \text{H}) \text{S O}^5 \text{H}$, formé par l'action de l'eau sur le chlorure d'iséthionyle, $\text{C}^2\text{H}^5 (\Theta \text{H}) . \text{S O}^2 \text{Cl}$, également isomère de l'éther chlorosulfurique.

D'après cela, le chlorure d'éthyle, en s'ajoutant molécule à molécule à l'anhydride sulfurique, produirait simultanément trois isomères :



Le potassium réagit assez vivement sur le chlorure d'éthyle liquide, avec production de chlorure alcalin et d'un composé blanc potassé que

1. Kuhlmann, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIII, p. 108; Purgold, *ibid.*, t. CXLIX, p. 124; *Berichte*, t. VI, p. 502

l'eau décompose en donnant de l'hydrate de potasse et un composé huileux volatil, de nature encore indéterminée.

Le chlorure d'éthyle dissout le soufre, le phosphore et une foule de matières organiques riches en carbone (graisses, résines, etc.). On l'a employé en médecine. L'éther muriatique alcoolisé est un mélange d'éther chlorhydrique et d'alcool.

Éthane bichloré, $C^2H^4Cl^2$.

La théorie prévoit deux isomères distincts du dérivé bichloré de l'éthane :

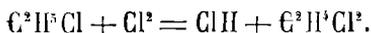


Le premier est connu sous le nom de *chlorure d'éthylidène* ; le second n'est autre que le *bichlorure d'éthylène*.

1° Chlorure d'éthylidène, CH^3CHCl^2 .

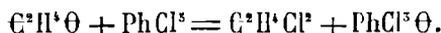
Liquide mobile, incolore, bouillant à $59^{\circ},9$; densité à $20^{\circ} = 1,1743$ par rapport à l'eau à 49° . Odeur rappelant celle du chlorure d'éthylène, saveur sucrée et poivrée.

Préparation. — Regnault¹ prépare le chlorure d'éthylidène en dirigeant dans un ballon à deux tubulures et à pointe renversée à la fois du chlorure d'éthyle et du chlore, la vapeur du premier étant en léger excès par rapport à l'équation



La pointe communique avec deux flacons, dont le premier est vide et sert à condenser la majeure partie du produit, et dont le second à moitié plein d'eau et bien refroidi arrête l'acide chlorhydrique et le reste du chlorure. Au début, il convient d'exposer le ballon à la lumière directe ; l'action une fois commencée sous l'influence des rayons solaires peut se poursuivre à la lumière diffuse.

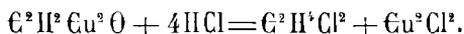
On obtient facilement en 6 à 8 heures de réaction 250 à 300 grammes de produit liquide, qu'on lave ensuite à l'eau, qu'on distille au bain-marie, puis sur de la chaux vive et qu'on rectifie au thermomètre, afin de séparer les dérivés chlorés plus avancés qui se forment en même temps. L'éther chlorhydrique monochloré ainsi obtenu offre un point d'ébullition un peu plus élevé (64° au lieu de $57^{\circ},6$) que le chlorure d'éthylidène obtenu par M. Wurtz dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde :



1. *Ann. Phys. et Chim.*, t. LXXI, p. 355 ; voir aussi Laurent, *Ann. Phys. et Chim.*, t. LXIV, p. 328.

Cette différence tient surtout à la difficulté que l'on éprouve à séparer entièrement les produits plus chlorés, engendrés en même temps que le chlorure d'éthyle monochloré. L'ensemble des caractères chimiques établit du reste l'identité des deux substances, comme l'a fait ressortir Beilstein¹.

L'acétylure de cuivre décomposé par l'acide chlorhydrique concentré fournit également du chlorure d'aldéhydène, formé par addition de 2ClH à C^2H^2 :



M. Damoiseau² a tiré parti du pouvoir que possède le charbon poreux de provoquer des réactions chimiques, propriété déjà mise en évidence par M. Melsens.

En faisant passer sur du charbon animal chauffé dans un tube, entre 250 et 400°, un mélange en proportions convenables de chlore et de vapeur de chlorure d'éthyle, on voit apparaître d'épaisses fumées d'acide chlorhydrique et des gouttelettes huileuses viennent ruisseler le long des parois. La substitution s'opère d'une manière si nette, d'après l'auteur, que l'on peut à volonté, en faisant varier la proportion de chlore, obtenir les chlorures d'éthyle monochloré, bichloré, trichloré, tétrachloré et perchloré. Le charbon employé se prépare par la calcination d'un mélange de sang desséché et de carbonate de potasse ; on lessive avec soin et on calcine à nouveau.

Le chlorure d'éthylidène, comme le chlorure d'éthyle, se retire facilement des produits secondaires de la fabrication du chloral, produits qui se réunissent sous forme d'une huile insoluble dans les eaux de lavage et dans les ballons de condensation disposés à cet effet. Après expulsion de la majeure partie du chlorure d'éthyle par distillation poussée jusqu'à 30° environ, le produit huileux est lavé à l'eau et à l'eau alcaline et séché par l'action de l'acide sulfurique concentré, enfin fractionné en trois parties.

La fraction la plus volatile passe de 40 à 60°, la moins volatile distille au-dessous de 120°. Les deux premières ne sont que peu ou point attaquées par la potasse alcoolique. Après avoir épuisé sur elles l'action de cet agent, à froid, on lave et on sèche, puis on fractionne. Kramer a pu isoler ainsi plusieurs kilogrammes de chlorure d'éthylidène passant d'un bout à l'autre à 60°. Cette expérience fait disparaître la différence observée entre les points d'ébullition du chlorure d'éthylidène.

Le chlorure d'éthylidène est converti par l'hydrate de soude en chlo-

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 110.

2. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 113.

rure d'aldéhyde :



Une réaction analogue a lieu avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, chauffée en vase clos :

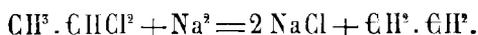


Avec une solution alcoolique d'ammoniaque, on a



Tollens' a étudié l'action du sodium sur le chlorure d'éthylidène. Il espérait ainsi séparer l'éthylidène $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ par une réaction analogue à celle qui permet d'isoler l'éthylène du chlorure ou de l'iodure d'éthylène. A froid, le sodium est sans action ; celle-ci commence à 100° et ne se complète qu'à 180° - 200° . Il est nécessaire d'ouvrir les tubes toutes les trois heures pour laisser échapper les gaz et éviter une trop forte pression. Le gaz recueilli sur l'eau renferme : 1° de l'acétylène, facile à caractériser par les précipités jaune ou rouge qu'il donne avec des solutions ammoniacales de nitrate d'argent ou de chlorure cuivreux ; 2° de l'éthylène, caractérisé par la production de son bromure ; 3° de l'hydrogène et de l'éthane ; 4° du chlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.

La formation de l'acétylène et du chlorure de vinyle s'explique par l'action de l'hydrate sodique, dont la présence est difficile à éviter. L'éthylène résulte d'une transposition moléculaire éprouvée par l'éthylidène, au moment où il est mis en liberté :



2° Chlorure d'éthylène, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$.

Liqueur des Hollandais. Liquide incolore, d'une odeur agréable rappelant le chloroforme.

Bout à $84^\circ,5$; densité à 0° (eau à 4°) = $4,28082$; presque insoluble dans l'eau ; soluble dans l'alcool et dans l'éther.

On le prépare en faisant arriver dans un ballon à deux tubulures, muni d'une pointe, à peu près volumes égaux de chlore et d'éthylène humides. On commence par remplir le ballon de gaz oléfiant ; l'action engagée à la lumière diffuse se poursuit même dans l'obscurité. Le liquide huileux condensé s'écoule dans des récipients communiquant avec la pointe du ballon.

Lavé à l'eau et à l'eau alcaline et séché sur du chlorure de calcium, il

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVII, p. 312.

est rectifié pour séparer les produits plus chlorés qui se forment en même temps et dont le point d'ébullition est plus élevé.

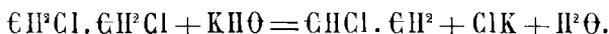
On peut aussi diriger jusqu'à refus de l'éthylène dans le perchlorure d'antimoine; on distille; on lave le produit à l'eau et on l'agite avec de l'acide sulfurique concentré, tant qu'il noircit; enfin on distille au bain-marie.

Linpricht¹ indique le procédé suivant comme plus avantageux que les précédents. Dans une cornue tubulée on introduit un mélange de 2 parties de peroxyde de manganèse, 3 parties de sel marin, 4 parties d'eau et 5 parties d'acide sulfurique, de façon à la remplir à moitié. Un tube adducteur, plongeant de 2 centimètres dans le liquide, amène un courant d'éthylène; on chauffe très doucement et on ne distille que lorsque le chlore disponible formé par le mélange a été absorbé.

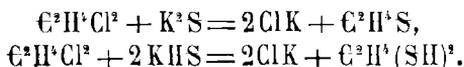
Kraemer a trouvé le chlorure d'éthylène en proportions notables parmi les produits secondaires de la préparation du chloral; il admet que ce corps a pris naissance, comme son isomère, par l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle, contrairement à la règle générale, d'après laquelle le chlore en agissant sur un produit déjà chloré entre toujours dans le groupe chloré. L'interprétation de Kraemer a été confirmée par Geuther et Stapff, qui ont trouvé du chlorure d'éthylène (84°) et du chlorure d'éthylène monochloré (115°) parmi les produits de l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle.

Städel, au contraire, n'a pu isoler trace de chlorure d'éthylène des produits de l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle, même en fractionnant 5000 grammes de liquide brut chloré.

Le chlorure d'éthylène traité par une solution alcoolique de potasse se dédouble en chlorure de potassium et en éthylène monochloré :



Avec des solutions alcooliques de sulfure ou de sulphydrate de potassium, on obtient des composés sulfurés :



La chaleur rouge le décompose, avec dépôt de charbon et production d'acide chlorhydrique et de carbure d'hydrogène. Il brûle avec une flamme verte fuligineuse.

L'acide sulfurique concentré ne l'attaque pas à froid; on peut même le distiller sur cet agent sans l'altérer; l'ammoniaque et le chlorure d'éthylène en vapeur donnent du sel ammoniac et un gaz carburé.

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIV, p. 245.

Éthane trichloré, $C^2H^5Cl^3$.

Deux isomères sont possibles et ont été obtenus. L'un $C^2H^5 \cdot CCl^3$ fond à 75° et peut être envisagé comme un dérivé chloré du chlorure d'éthylidène $C^2H^5 \cdot CHCl^2$; l'autre bout à 115° et représente le chlorure d'éthylène monochloré $CH^2Cl \cdot CHCl^2$.

L'action du chlore sur le chlorure d'éthylidène donne simultanément ces deux isomères; 400 grammes de chlorure d'éthylidène ont fourni facilement à Städel 100 parties de produit bouillant à 115° ($CH^2Cl \cdot CHCl^2$). On obtient en même temps des termes à points d'ébullition plus élevés, dont le degré de chloruration est plus avancé.

Au contraire, le chlore, en réagissant sur le chlorure d'éthylène ($CH^2Cl \cdot CH^2Cl$), ne fournit que le dérivé trichloré, bouillant à 115° , ($CH^2Cl \cdot CClH^2$), ainsi que des produits plus chlorés.

1° Chlorure d'éthylidène monochloré, $C^2H^5 \cdot CCl^2$.

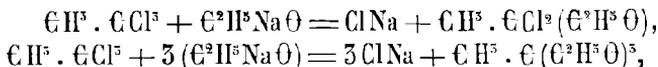
Liquide bouillant à $74^{\circ},5$; densité = 1,3465 à 0° .

Pour le préparer, Regnault place dans une grande éprouvette à pied 600 à 700 grammes de chlorure d'éthylidène, qu'il recouvre d'une couche d'eau. Le produit est saturé de chlore, dont il absorbe une grande quantité, à l'abri de la lumière. En exposant ensuite à la lumière, on voit s'établir une réaction très vive, qu'il convient de modérer en refroidissant. Il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique.

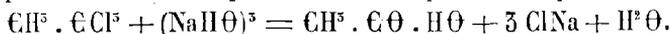
Au bout de deux jours, on sépare par distillation les parties les plus volatiles, passant au-dessous de 70° , pour les soumettre à nouveau à l'influence du chlore. Enfin on rectifie en recueillant les parties qui passent vers 75° .

Ce composé ne se trouve pas dans les produits secondaires de la fabrication du chloral.

Chauffé à 100° avec de l'alcoolate de sodium, il est lentement attaqué; il fournit des produits de substitution oxéthylés,



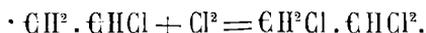
ainsi que de l'acide acétique formé aux dépens de l'hydrate de soude,

**2° Chlorure d'éthylène monochloré, $CH^2Cl + CHCl^2$.**

Liquide incolore, bouillant à 115° , huileux, d'une odeur rappelant celle du chlorure d'éthylène; densité = 1,422 à 17° ; insoluble dans l'eau.

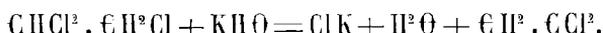
Il prend naissance : 1° par l'action du chlore sur le chlorure d'éthy-

lène, et par conséquent aussi, comme produit secondaire, par l'action du chlore sur l'éthylène; 2° par l'union directe du chlore et de l'éthylène monochloré :



On dirige le gaz éthylène monochloré dans un vase contenant du perchlorure d'antimoine refroidi. L'éthylène monochloré est rapidement et complètement absorbé; on distille et on lave à l'eau; 3° par l'action du chlore sur le chlorure d'éthylidène; on sépare par fractionnement les deux isomères produits simultanément.

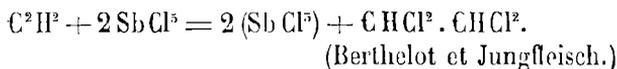
Le chlorure d'éthylène monochloré est promptement décomposé par une solution alcoolique de potasse :



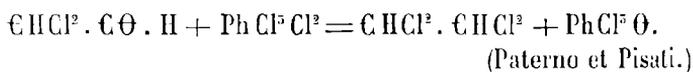
Éthane tétrachloré, $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$.

Les isomères possibles sont :

1. $\text{C}_2\text{HCl}^{\cdot} \cdot \text{C}_2\text{HCl}^{\cdot}$, liquide bouillant à 147°, formé : 1° Par l'action du perchlorure d'antimoine sur l'acétylène :

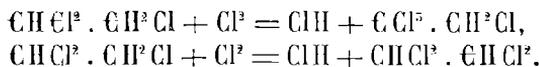


2° Par l'action du perchlorure de phosphore sur le dichloraldéhyde :



3° En même temps que son isomère $\text{C}_2\text{H}^{\cdot}\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{Cl}^{\cdot}$, par l'action du chlore sur le chlorure d'éthylène monochloré $\text{C}_2\text{HCl}^{\cdot} \cdot \text{C}_2\text{H}^{\cdot}\text{Cl}$.

On a simultanément les deux réactions :



II. $\text{C}_2\text{Cl}^{\cdot} \cdot \text{C}_2\text{HCl}^{\cdot}$, liquide bouillant à 127°,5.

Il prend naissance seul, à côté d'autres produits plus chlorurés, lorsqu'on traite par le chlore l'éthane trichloré $\text{C}_2\text{H}^{\cdot} \cdot \text{C}_2\text{Cl}^{\cdot}$, bouillant à 75°. Le chlorure d'éthylène monochloré soumis à l'action du chlore ne donne pas de terme à point d'ébullition constant; le thermomètre s'élève graduellement de 115° à 180°. Il est probable que dans ce cas on a un mélange des deux éthanes tétrachlorés (127°,5 et 147°).

Avec l'alcoolate de sodium, on a



Éthane pentachloré, C²HCl⁵.

Un seul terme est possible, C₂HCl⁵. — Liquide bouillant à 159^o,1; densité à 0^o = 1,70893; se solidifie au-dessous de — 18^o; insoluble dans l'eau.

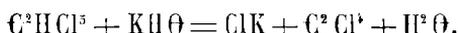
Il prend naissance dans l'action prolongée du chlore sur le chlorure d'éthylène ou sur le chlorure d'éthylidène.

On le prépare plus aisément pur en mettant en présence 1 molécule de chloral anhydre et 1 molécule de perchlorure de phosphore :



On ajoute du perchlorure de phosphore à du chloral anhydre contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. En chauffant légèrement, il se développe une réaction énergique. Le liquide entre en ébullition et le perchlorure de phosphore se liquéfie sans que l'on observe de dégagement d'acide chlorhydrique; on ajoute successivement de nouvelles quantités de chlorure de phosphore jusqu'à utilisation de la dose théorique, après quoi on chauffe pendant quelques heures, puis on traite par l'eau pour décomposer PhCl⁵Θ et PhCl⁵. Il se sépare une huile que l'on décante et que l'on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le produit séché avec du chlorure de calcium est rectifié¹.

La potasse alcoolique le dédouble en éthylène perchloré :



Le chlore, sous l'influence de la lumière directe, le convertit en sesquichlorure de carbone C²Cl³.

Chauffé à 250^o en vase clos avec PhCl⁵, il donne

**Éthane perchloré, C²Cl⁶.**

Sesquichlorure de carbone. Cristallise en tables rhombiques d'un mélange d'alcool et d'éther. D'après Hahn², le point de fusion et le point de solidification se confondent et coïncident avec 187^o ³.

1. Paterno, *Ann der Chem. und Pharm.*, t. CLI, p. 117.

Regnault avait indiqué l'existence de deux éthanes pentachlorés : l'un formé par chloruration du chlorure d'éthylène bouillant à 155^o; densité = 1,663; l'autre obtenu par chloruration du chlorure d'éthyle tétrachloré bouillant à 145^o; densité = 1,844. Il est probable que ces deux corps sont identiques entre eux et avec le produit de Paterno, les faibles différences observées tenant à la difficulté que l'on rencontre dans la purification des dérivés chlorés.

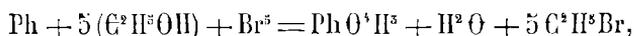
2. *Berichte*, t. II, p. 1735.

3. C'est par erreur typographique que le point de fusion est marqué 100^o au t. II. Voir l'histoire de ce corps, *Chimie générale*, t. II, p. 525.

Éthane monobromé, C²H⁵Br.

Bromure d'éthyle. — Liquide incolore, odeur et saveur étherées pénétrantes; densité à 15°,5 = 1,4685. Bout à 38°,57. Quand on le distille, il ne commence à bouillir que vers 50°; mais dès qu'il est entré en ébullition, le thermomètre descend et se maintient à 40°. Très peu soluble dans l'eau, miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

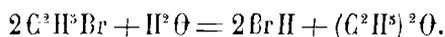
On obtient le bromure d'éthyle en ajoutant peu à peu 400 parties de brome à un mélange de 250 parties d'alcool et de 60 parties de phosphore rouge. On distille ensuite le produit de la réaction,



en ayant soin de bien refroidir les vapeurs.

Si l'on chauffe vers 100°, en vase clos, un mélange de 1 molécule d'éther et de 3 atomes de brome (éther bromuré), on obtient de grandes quantités de bromure d'éthyle, par la distillation du produit lavé à l'eau. Dans cette réaction il se forme en même temps du bromal, que l'eau dissout et sépare.

A 200° avec l'eau, en vase clos, on a

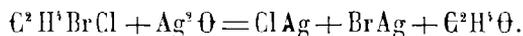


La chaleur rouge le décompose en acide bromhydrique et en éthylène.

M. Lescœur¹ a étudié l'action du chlore sur l'éther bromhydrique.

En faisant passer lentement le chlore dans l'éther refroidi et exposé à la lumière diffuse, l'attaque est régulière. Les produits obtenus et isolés par fractionnement sont :

1° Un liquide incolore non solidifiable à 19°, bouillant à 84°,5, d'une odeur de chloroforme; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, dont la composition correspond à la formule C²H³BrCl. Ce produit ne donne pas de gaz avec une solution alcoolique de potasse. Avec l'oxyde d'argent il se forme de l'aldéhyde :



L'auteur envisage ce corps comme de l'aldéhyde chlorobromé (chlorobromure d'aldéhyde).

2° Un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant vers 106°; densité = 1,79.

Sa composition est la même que celle du corps précédent, C²H³BrCl. Une solution alcoolique de potasse le décompose énergiquement, avec

1. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 83.

dégagement d'éthylène monochloré. D'après cela, ce corps est le chlorobromure d'éthylène.

Les deux composés précédents sont les produits principaux; ils se forment en égales proportions.

Dans la même réaction, on obtient, comme produits secondaires, deux ou trois isomères répondant à la formule $C^2H^2Cl^2Br$, bouillant à 157° , à 151° et de 158 à 162° .

D'après M. Rabuteau, le bromure d'éthyle a une action anesthésique semblable à celle du chloroforme.

Éthane dibromé, $C^2H^4Br^2$.

1^o Bromure d'éthylidène, $C_2H^5 \cdot C_2HBr^2$.

Liquide incolore, insoluble dans l'eau; densité à $40^{\circ} = 2,129$. Bout de 109° à 110° .

Denzel l'a obtenu en exposant au soleil un mélange de 1 molécule de bromure d'éthyle et de 2 molécules de brome; dans ces conditions on n'obtient pas de bromure d'éthylène $C_2H^2Br \cdot C_2H^2Br$, mais seulement son isomère $C_2H^5 \cdot C_2HBr^2$, ainsi que le bromure d'éthylidène bromé $C_2H^5 \cdot C_2Br^3$.

Lorsque au contraire on chauffe, en tube scellé, à 180° un mélange de brome et de bromure d'éthyle, on obtient à la fois du bromure d'éthylène et du bromure d'éthylidène, ainsi que les dérivés tri et quadribromés $C_2H^2Br \cdot C_2HBr^3$ et $C^2H^2Br^4$.

Le bromure d'éthylidène chauffé en solution alcoolique avec de l'acétate de potasse ne donne que de l'aldéhyde et de l'acétate, sans trace d'éther du glycol.

L'éthylène monobromé $C_2H^2 \cdot C_2HBr$ maintenu à 100° avec de l'acide bromhydrique étendu donne par addition



Paterno et Pisati obtiennent le même produit par l'action du bromochlorure de phosphore $PhCl^3Br^2$ sur l'aldéhyde :



Par l'action du perbromure de phosphore sur l'aldéhyde, Wurtz et Frapollé ont obtenu un dérivé distinct, qu'on ne peut distiller sans décomposition, et qui n'est que de l'oxybromure de diéthylidène $C^2H^7BrO^2$.

On fait couler goutte à goutte de l'aldéhyde sur du bromure de phosphore $PhBr^3$ bien refroidi. Au début la réaction est violente; à la fin on la favorise en chauffant à 60° ; l'oxybromure de phosphore formé est

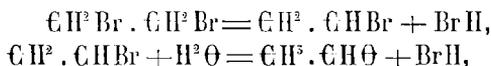
décomposé par l'eau glacée; le liquide huileux qui se sépare est lavé et distillé à la vapeur d'eau.

Traité par une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium, il n'est pas attaqué, tandis que le bromure d'éthylène se change en sulfo-glycol éthylénique $C^2H^4(SH)^2$.

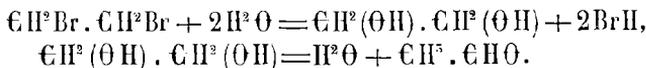
A 130° l'eau additionnée d'oxyde de plomb le convertit en aldéhyde :



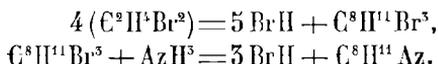
Le bromure d'éthylène donne un résultat analogue lorsqu'on le chauffe avec de l'eau seule, ou mieux avec de l'eau additionnée de carbonate de chaux ou d'oxyde de plomb, pour saturer l'acide bromhydrique mis en liberté. D'après Nevole, cette transformation peut s'expliquer de deux manières :



ou



Le bromure d'éthylidène, chauffé à 140° avec de l'ammoniaque caustique, donne de la collidine bouillant à 181°, $C^8H^{14}Az$. On a



2° Bromure d'éthylène.

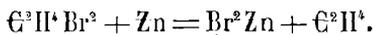
Liquide incolore, se solidifiant vers 0° en cristaux fusibles à 9°,53; bout à 131,6; densité à 0° = 2,21524. Très peu soluble dans l'eau; odeur éthérée rappelant le chloroforme.

Il se prépare facilement en dirigeant de l'éthylène dans du brome sous l'eau et en refroidissant. A la suite des flacons laveurs remplis de brome, on dispose un laveur contenant une lessive étendue de potasse, pour absorber les vapeurs de brome qui peuvent être entraînées au début. Lorsque les appareils ne contiennent plus que du gaz éthylène, l'absorption est complète et immédiate.

Chauffé avec un mélange d'eau, d'iodure de potassium et de cuivre, le bromure d'éthylène régénère l'éthylène :



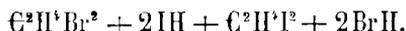
En présence de l'alcool, le zinc produit un résultat semblable :



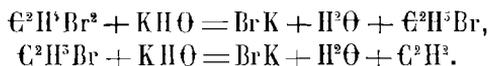
(Gladstone.)

Cette réaction est très énergique, surtout si l'on fait usage du couple zinc-cuivre.

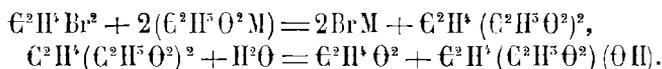
L'acide iodhydrique concentré convertit à l'ébullition le bromure d'éthylène en iodure d'éthylène :



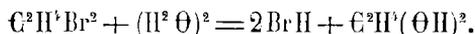
Avec une solution alcoolique de potasse, on a



Le bromure d'éthylène est généralement employé dans les doubles décompositions qui conduisent à l'obtention du glycol; avec les acétates de sodium ou d'argent, il donne le monacétate ou le diacétate de glycol :



Bouilli pendant longtemps avec de l'eau seule, employée en grand excès, le bromure d'éthylène se change en grande partie en glycol, dont la quantité atteint 60 pour 100 de la dose théorique :



La proportion d'eau doit être égale à 26 ou 30 fois le poids du bromure, afin d'éviter l'action secondaire de l'acide bromhydrique, qui convertirait le glycol en aldéhyde, comme cela arrive dans l'expérience de Carius¹.

Éthane tribromé, $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}^3$.

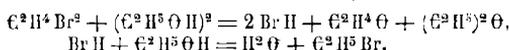
1° Bromure d'éthylène monobromé, $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br} \cdot \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$.

Liquide bouillant entre 187 et 188° : densité = 2,663 à 0°.

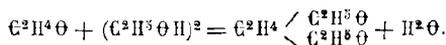
On a obtenu ce corps dans les circonstances suivantes :

1° Hofmann et Caventou² l'ont préparé par l'action du brome sur le bromure d'éthyle à 170°. Dans cette réaction il ne se forme que du bromure d'éthylidène (110°), du bromure d'éthylène (130°) et du bromure d'éthylène monobromé (187°); on ne trouve pas trace du second isomère tribromé $\text{C}^2\text{H}^3 \cdot \text{C}^2\text{Br}^3$.

1. Bromure d'éthylène chauffé avec 5 à 4 fois son volume d'eau à 150-160°. On obtient comme produit unique de l'aldéhyde et de l'acide bromhydrique, ainsi qu'une masse résineuse formée par l'action de l'acide bromhydrique sur l'aldéhyde. En chauffant à 150-170° un mélange de bromure d'éthylène avec 2 à 3 fois son volume d'alcool, on a nettement



Avec une plus forte proportion d'alcool, l'aldéhyde, réagissant sur ce dernier, donne de l'acétal :

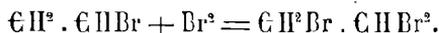


2. *Comptes rendus*, t. LII, p. 1550.

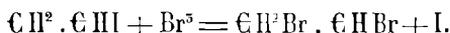
2° Par l'action du brome sur le bromure d'éthylène à 200°.

3° Par l'union du brome avec l'éthylène monobromé.

L'éthylène monobromé est refroidi dans un matras à long col, au moyen d'un mélange de glace et de sel, et l'on ajoute le brome goutte à goutte. Le liquide est lavé à l'eau alcaline, puis à l'eau seule, et séché sur le chlorure de calcium :



4° Par l'action du brome sur l'éthylène monoiodé,



Traité par l'éthylate de soude, il se change en deux isomères $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}^2$, dont l'un, $\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{Br}^2$, bout à 91° et dont l'autre, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ (dibromure d'acétylène), bout à 157°.

Une solution alcoolique de potasse conduit au même résultat et donne en outre de l'acétylène et de l'acétylène bromé.

Une solution alcoolique d'acétate de potasse à 150°, ainsi qu'un mélange d'eau et d'hydrate de plomb, le dédoublent en acide bromhydrique et en éthylène bibromé (91°).

Chauffé à 150° avec du cyanure d'argent en présence de l'alcool, il donne



Avec l'alcool seul à 180°, on a



2° Bromure d'éthylidène monobromé, $\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{Br}^2$.

Ce corps n'a été obtenu dans aucune des circonstances qui auraient pu lui donner naissance. On voit toujours paraître à sa place le composé $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}^2$.

Éthane tétrabromé, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$.

Deux modifications sont possibles : 1 et 3 ; 2 et 2.

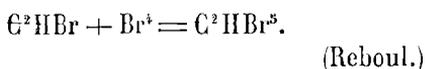
1° $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{Br}^2$.

Liquide insoluble dans l'eau ; densité à 22° = 2,88 ; se solidifie en masse cristalline dans un mélange réfrigérant ; bout vers 200°, avec décomposition partielle et dégagement de vapeurs de brome et d'acide bromhydrique.

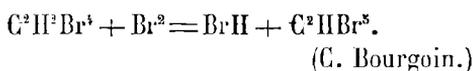
On l'obtient par l'union directe du brome avec l'éthylène bibromé bouillant à 88°, préparé par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur le bromure $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}^2$.

Lorsqu'on dirige de la vapeur de brome dans de l'alcool tenant en suspension du phosphore rouge, il s'établit quelquefois une réaction très vive, à la suite de laquelle on peut isoler par fractionnement :

2° Par l'union directe du brome avec l'acétylène monobromé :



3° Par l'action du brome à 165° sur le tétrabromure d'acétylène :



4° Par l'action du brome à 120° sur une solution aqueuse d'acide succinique.

5° D'après Demole, l'éthylène tribromé exposé à l'air humide se changerait en éthane pentabromé et en acide dibromacétique :



Éthane perbromé, C^2Br^6 .

Tribromure de carbone. — Gros cristaux dérivés du prisme rhomboïdal oblique. (Voir t. II, p. 527.)

PRODUITS DE SUBSTITUTION CHLOROBROMÉS DE L'ÉTHANE.

Nous nous contenterons d'une courte revue de ces composés, qui ont été particulièrement étudiés par Denzel¹.

Éthane chlorobromé, $\text{C}^2\text{H}^4\text{BrCl}$.

En exposant au soleil un mélange moléculaire de chlorure d'éthyle et de brome, on obtient comme produit le plus volatil le *dérivé* $\text{CH}^3. \text{CHBrCl}$. Liquide mobile; densité = 1,667 à 16°; point d'ébullition 84 à 84,5 sous une pression de 750 millimètres.

Dans cette réaction on n'a pas obtenu le *dérivé* $\text{CH}^2\text{Cl} . \text{CH}^2\text{Br}$.

Celui-ci a été préparé par Henry par l'action du brome sur l'éthylène chloroiodé, et par Lössner par l'action du perchlorure d'antimoine sur le bromure d'éthylène. C'est un liquide bouillant entre 105 et 108°.

Les deux isomères se distinguent nettement par leurs points d'ébullition et par la résistance plus ou moins grande à l'action d'une solution alcoolique de potasse, qui n'altère que faiblement le premier et aisément le second.

Éthane chlorodibromé, $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}^2\text{Cl}$.

1° $\text{CH}^3. \text{CHClBr}^2$. — Dans l'action du brome à froid et sous l'influence de la lumière solaire sur le chlorure d'éthyle, on obtient comme second

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXCY, p. 189.

produit un liquide incolore, mobile, bouillant entre 123 et 124° , sous une pression de 653 millimètres; densité à $16^{\circ} = 2,134$; odeur d'essence de térébenthine; ne se solidifie pas à -20° . L'analyse conduit à la formule $C^2H^5Br^2Cl$. Si l'on admet qu'il s'est formé par l'action ultérieure du brome sur $C^2H^5 \cdot C^2HBrCl$, sa constitution ne peut être que $C^2H^5 \cdot C^2Br^2Cl$ ou $C^2H^3Br \cdot C^2HBrCl$. Le point d'ébullition et la difficulté avec laquelle il est attaqué par une solution alcoolique de potasse conduisent à la première formule.

2° $C^2H^3Br \cdot C^2HBrCl$. — Comme troisième terme du fractionnement du liquide provenant de l'action du brome à la lumière sur le chlorure d'éthyle, on a isolé un liquide incolore; densité à $16^{\circ} = 2,268$, non solidifiable à -20° ; d'une odeur rappelant celle de l'essence de térébenthine, bouillant entre $163,5$ et 162° , dont la composition est la même que celle du produit précédent. Il est facilement attaqué par une solution alcoolique de potasse.

Éthane chlorotribromé, $C^2H^2Br^5Cl$ ou $C^2H^2Br \cdot C^2Br^2Cl$.

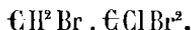
On a obtenu ce corps :

1° Parmi les produits de l'action du brome à froid, sous l'influence de la lumière, sur le chlorure d'éthyle;

2° Par l'action du brome sur le dérivé $C^2H^5 \cdot C^2ClBr^2$;

3° Par l'action du brome sur le dérivé $C^2H^3Br \cdot C^2HBrCl$.

Liquide incolore, non solidifiable à -20° ; densité à $16^{\circ} = 2,602$. Bout entre 200 et 201° sous une pression de 755 millimètres, avec décomposition partielle; sans décomposition et entre 170 et 171° , sous une pression de 555 millimètres; entre 165 et 167° sous une pression de 285 millimètres. La potasse alcoolique l'attaque immédiatement. Sa constitution ne peut donc être que celle indiquée par la formule



Éthane chlorotétrabromé, C^2HBr^4Cl .

Ce corps a pris naissance par l'action prolongée d'un excès de brome sur l'un ou sur l'autre des éthanes chlorodibromés $C^2H^5 \cdot C^2ClBr^2$ et $C^2H^3Br \cdot C^2HBrCl$, ce qui fixe sa constitution à la formule $C^2HBr^2 \cdot C^2Br^2Cl$.

Solide, cristallisé, fusible entre 32 et 33° ; densité à $16^{\circ} = 3,566$.

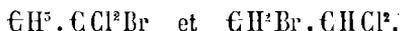
Il bout entre 200 et 205° sous une pression de 285 millimètres; il est probable qu'à une pression de 755 millimètres son point d'ébullition serait de 240° .

Éthane dichlorobromé, $C^2H^3BrCl^2$.

On fait réagir le brome, à la lumière et à froid, sur le chlorure d'al-déhydène $C^2H^5 \cdot C^2HCl^2$. L'action est très lente et peut être activée si l'on

chauffe quelque temps les tubes à 160°. En ouvrant la pointe sous l'eau après avoir donné un trait de lime, on constate qu'il ne s'est formé que de l'acide bromhydrique. Comme premier produit du fractionnement du produit lavé, on a obtenu un liquide mobile, incolore; densité = 1,752 à 16°; non congelable à — 20°; bouillant entre 98 et 99° sous une pression de 758 millimètres. La potasse alcoolique ne l'attaque que très lentement.

L'origine du composé ne permet d'hésiter qu'entre les deux structures



Le point d'ébullition et l'action de la potasse plaident en faveur de la première.

Éthane dichlorobromé, $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2\text{Cl}^2$.

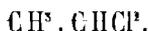
A été obtenu comme second produit du fractionnement dans l'action du brome sur $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C H Cl}^2$. Liquide incolore, bouillant entre 176 et 178°; non solidifiable à — 20°; densité = 2,270. Son origine conduit à la structure $\text{C H}^2\text{Br} \cdot \text{C Cl}^2\text{Br}$.

Éthane dichlorotribromé, $\text{C}^2\text{H Br}^3\text{Cl}^2$.

A été obtenu comme troisième terme du fractionnement dans l'action du brome sur $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C H Cl}^2$. Liquide oléagineux, non solidifiable à — 20°; bout entre 215 et 220°. Constitution $\text{C H Br}^3 \cdot \text{C Cl}^2\text{Br}$.

En rapprochant les résultats précédents, on peut en tirer les conclusions générales suivantes :

1° Le chlorure d'éthyle soumis à la chloruration donne d'abord



Le même corps soumis à la bromuration donne d'abord



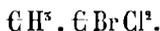
2° L'action ultérieure du chlore sur le chlorure d'éthylidène donne simultanément



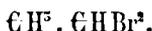
de même l'action ultérieure du brome sur le chlorobromure d'éthylidène donne simultanément



3° L'action du brome sur le chlorure d'éthylidène ne donne que



4° L'action du brome sur le bromure d'éthyle ne donne d'abord que



La substitution chlorée ou bromée dans les éthanes substitués, contenant un groupe $\text{C}\text{H}^{\text{R}}$ ($\text{R} = \text{Br}$ ou Cl), porte de préférence sur ce groupe. Si l'éthane substitué renferme un groupe $\text{C}\text{H}\text{R}^{\text{R}}$ à côté d'un groupe $\text{C}\text{H}^{\text{S}}$, la substitution nouvelle porte indifféremment sur les deux; la seule exception se trouve dans le cas 3.

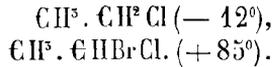
Le tableau suivant montre la loi de variation des points d'ébullition des dérivés chlorés et chlorobromés de l'éthane :

Formule.	Point d'ébullition.	Différence.
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Cl}$	120°	
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}\text{Cl}\text{Br}$	85°	75°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Cl}\text{Br}^{\text{R}}$	124°	30°
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{Cl}\text{Br}^{\text{R}}$	201°	77°
$\text{C}\text{H}\text{Br}^{\text{R}}, \text{C}\text{Cl}\text{Br}^{\text{R}}$	240°	39°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}\text{Cl}\text{Br}$	85°	
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Cl}$	105°	20°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Cl}\text{Br}^{\text{R}}$	124°	
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{H}\text{Cl}\text{Br}$	165°	39°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}\text{Cl}^{\text{R}}$	58°	
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Br}\text{Cl}^{\text{R}}$	98°	40°
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{Br}\text{Cl}^{\text{R}}$	178°	80°
$\text{C}\text{H}\text{Br}^{\text{R}}, \text{C}\text{Br}\text{Cl}^{\text{R}}$	217°	39°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}$	38°	
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}\text{Br}^{\text{R}}$	110°	72°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Br}^{\text{R}}$	188°	78°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Br}^{\text{S}}$	188°	
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}\text{Br}^{\text{R}}$	110°	
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}$	130°	20°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Br}^{\text{S}}$	188°	
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{H}\text{Br}^{\text{R}}$	209°	21°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Cl}$	120°	
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}$	59°	27°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}\text{Cl}^{\text{R}}$	58°	
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}\text{Br}\text{Cl}$	85°	27°
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Cl}, \text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Cl}$	85°	
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Cl}$	105-108°	25°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Cl}^{\text{S}}$	75°	
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Cl}^{\text{R}}\text{Br}$	99°	24°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}\text{Br}\text{Cl}$	85°	
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{H}\text{Br}^{\text{R}}$	110°	25°
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Cl}$	105°	
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}$	150°	25°
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{H}\text{Br}\text{Cl}$	165°	
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{H}\text{Br}^{\text{R}}$	188°	25°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Cl}^{\text{R}}\text{Br}$	99°	
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Cl}\text{Br}^{\text{R}}$	124°	25°
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{Cl}^{\text{R}}\text{Br}$	178°	
$\text{C}\text{H}^{\text{R}}\text{Br}, \text{C}\text{Cl}\text{Br}^{\text{R}}$	201°	25°
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Cl}^{\text{S}}$	75°	
$\text{C}\text{H}^{\text{S}}, \text{C}\text{Cl}\text{Br}^{\text{R}}$	124°	2 × 25

Lorsqu'on remplace 1 atome de chlore par 1 atome de brome, le point d'ébullition s'élève régulièrement de 20°.

Dans les produits de substitution chlorobromés de l'éthane, chaque atome de brome nouveau élève le point d'ébullition d'environ 40°, tant

que le brome se fixe à un atome de carbone déjà combiné à un élément halogène. Dans le cas contraire, l'élevation est de 80°. Cette règle ne trouve d'exceptions que pour l'intervalle entre le premier et le second terme :

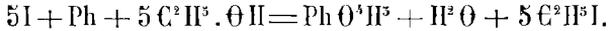


Différence 73° au lieu de 40°.

Éthane monoiodé, $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$.

Iodure d'éthyle, éther éthyliodhydrique $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{I}$. Liquide incolore, très peu soluble dans l'eau; densité à 14°,5 = 1,9444; bout à 72°,34.

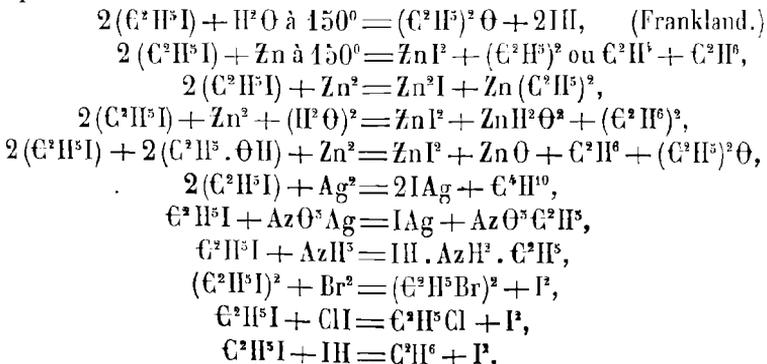
Il se prépare généralement par l'action de l'iode sur l'alcool, en présence du phosphore :



On mélange dans une cornue, munie d'un réfrigérant à reflux, 10 parties de phosphore rouge et 50 parties d'alcool à 90 pour 100; on ajoute par petites portions 100 parties d'iode sec. Après 24 heures de repos, dans un endroit frais, on distille pour séparer l'iodure d'éthyle, on ajoute de l'eau au liquide distillé et on lave à l'eau alcaline, puis à l'eau seule; on sèche avec du chlorure de calcium, et on rectifie.

On réussit aussi très bien en ajoutant, par petits fragments à la fois, 1 atome de phosphore à un mélange de 5 atomes d'iode et de 5 à 6 molécules d'alcool. Le ballon contenant ce mélange communique avec un réfrigérant à reflux; il porte, fixé à son bouchon, un gros tube plongeur; un lit de verre concassé disposé au fond amortit le choc des fragments de phosphore.

L'iodure d'éthyle est fréquemment employé dans les laboratoires, à cause de la facilité avec laquelle il se prête aux doubles décompositions. Les équations suivantes rappellent les principales réactions de ce corps :

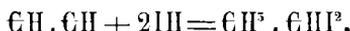


Éthane iodé, C²H⁵I.

1° C²H⁵. HI. Liquide bouillant de 170 à 177°; densité = 2,84 à 0°.

Il s'obtient :

1° Par addition d'acide iodhydrique à l'acétylène :



2° Par l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthylène monobromé :



il se forme en même temps



3° Par l'action de l'iodure d'aluminium sur le chlorure d'éthylidène.

Le reste des cadres des dérivés iodés, chloroiodés, bromoiodés, chlorobromoiodés de l'éthane, que la théorie permet de construire, ne sont pas remplis par des termes actuellement connus.

Éthane fluoré, C²H⁵F.

Éther éthylfluorhydrique. — D'après Reinsch¹, lorsqu'on reçoit dans de l'alcool absolu et refroidi l'acide fluorhydrique provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le spath fluor, et qu'on distille ensuite le quart de la liqueur dans un alambic en platine, on obtient, en précipitant par l'eau, un liquide mobile très volatil, à odeur de raifort, brûlant avec une flamme bleue (C²H⁵F).

Frémy², en distillant dans un alambic en platine un mélange de sulféthylate de potassium et de fluorhydrate de fluorure potassium, a obtenu un gaz qu'il considère comme l'éther fluorhydrique.

Éthane cyané, C²H⁵. C≡Az.

Deux isomères répondent à cette formule :

1° Le cyanure d'éthyle ou propionitrile C²H⁵. C≡Az.

2° L'isocyanure d'éthyle, ou éthylcarbylamine Az { C²H⁵.

Cyanure d'éthyle, C²H⁵. C≡Az.

Liquide à odeur étherée, bouillant à 98°,1; densité à 0° = 80101; assez soluble dans l'eau; il se sépare de sa solution aqueuse par addition de chlorure de calcium.

La distillation d'un mélange de cyanure de potassium et d'éthylsulfate de potassium ou de baryum ne fournit qu'un cyanure d'éthyle

1. *Journ. prakt. Chem.* t. XIX, p. 314.

2. *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 393.

impur, bouillant vers 80°. Il se forme, en effet, dans ces conditions¹ un composé, $C^2H^5 \cdot C Az \cdot 3 C^2H^6O$, indécomposable par l'eau et par le chlorure de calcium, bouillant à 79°.

On obtient le cyanure d'éthyle pur, bouillant à 98° :

1° Par double décomposition entre l'iodure d'éthyle et le cyanure de potassium pur, en présence de l'alcool, à 180°.

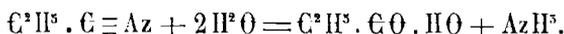
2° Par double décomposition entre le chlorure d'éthyle et le cyanure de potassium. Le chlorure d'éthyle est mélangé à trois fois son volume d'alcool à 85 pour 100. On ajoute la quantité théorique de cyanure et on chauffe entre 100 et 105°.

3° Le chlorure de cyanogène gazeux réagit sur le zinc-éthyle et donne le propionitrile



4° On traite la propionamide soit par l'acide phosphorique anhydre, soit par le quintisulfure de phosphore (voir p. 72).

Bouilli avec une solution de potasse caustique, le cyanure d'éthyle se dédouble, comme tous les éthers cyanhydriques, en acide gras (propionique) et en ammoniaque :



L'action du chlore sur le cyanure d'éthyle a été étudiée par Otto².

Le chlore sec dirigé jusqu'à refus, à la lumière diffuse, dans le cyanure d'éthyle, fournit un liquide épais, à odeur forte et irritante, qui dépose dans un mélange réfrigérant des cristaux de propionamide bichlorée, $C^2H^5Cl^2 \cdot CO \cdot AzH^3$, souillée d'un peu de propionamide monochlorée, sublimable et fusible entre 117 et 118°. Le liquide, séparé de ces cristaux, donne par la distillation un produit liquide qui, après plusieurs rectifications, passe de 104° à 107°; densité = 1,451 à 15°, répondant à la formule $C^2H^5Cl^2Az$ (propionitrile bichloré); miscible à l'alcool et à l'éther, insoluble dans l'eau. On a comme résidu de la distillation précédente une masse brune, cristalline, qui fournit par cristallisation dans l'alcool des cristaux tabulaires ou prismatiques incolores, inodores, fusibles vers 74°,5, difficilement sublimables, insolubles dans l'eau et dont la composition est la même que celle du composé liquide.

Il se formerait d'après cela deux corps isomères ou polymères, répondant à la composition du cyanure d'éthyle bichloré. La propionamide bichlorée trouvée en même temps résulterait d'une hydratation partielle.

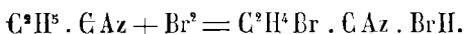
Par l'action du chlore en présence de l'eau, on obtient de l'acide

1. En distillant 1 p. $C Az K + 2 p. S O^4 C^2 H^5 K$.

2. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVI, p. 195; t. CXXXII, p. 181.

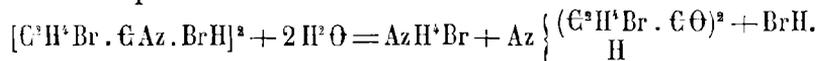
chlorhydrique, de la propionamide, deux composés solides et cristallisés, répondant aux formules $C^9H^{15}Cl^5Az^3O^3$ (fusible de 166 à 168°), et $C^9H^{13}Cl^6Az^3O^3$ (fusible de 151 à 152°).

En chauffant à 100°, en tube scellé, parties égales de cyanure d'éthyle et de brome, puis en ajoutant à la masse, après disparition du brome, une nouvelle quantité de ce corps, jusqu'à ce qu'on en ait employé une molécule pour une molécule de cyanure, on obtient une masse cristalline, que l'on exprime et qu'on purifie par sublimation. Le composé bromé ainsi formé fond à 64°, et commence à se sublimer avec décomposition partielle vers 72°. Engler¹ l'envisage comme du bromhydrate de propionitrile monobromé :

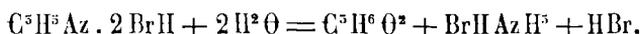


Il correspond à une combinaison analogue de l'acétonitrile. Le nitrate d'argent en solution alcoolique précipite la moitié du brome.

Abandonné au contact de l'air, il attire l'humidité et se fluidifie. En faisant bouillir avec de l'eau, on obtient par refroidissement de la dipropionamide monobromée; en même temps il se sépare du bromhydrate d'ammoniaque :



Le cyanure d'éthyle se combine à l'acide bromhydrique, en donnant $C^5H^5Az \cdot 2 BrH$, fusible à 50-55°, décomposable par l'eau d'après l'équation



On connaît également une combinaison $C^5H^5Az \cdot ClH$, fusible à 121°, formée par l'union directe du gaz ClH avec le cyanure d'éthyle, ainsi que des combinaisons du cyanure d'éthyle avec divers chlorures anhydres (SnCl⁴, SbCl³, PtCl⁴, Au Cl³, etc.).

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DU PROPIONITRILE.

Monochloré $C^2H^5 \cdot C H Cl \cdot C Az$ Bout à 121-122° Liquide à odeur S'obtient par l'action
avec décompo- irritante. de l'anhydride phos-
sition partielle. phorique sur la chloro-
propionamide.

Dichloré $C^2H^5 \cdot C Cl^2 \cdot C Az$. Modi-
fication liquide. Bout à 105°. Densité à 15° =
1,431. }
Modification solide. Tables rhombiques, fusibles à 73°,5, Tous deux se for-
insolubles dans l'eau. } ment par chloruration
du cyanure d'éthyle.

1. La réaction est plus aisée avec le cyanure obtenu par l'action d'un sulféthylate sur le cyanure de potassium qu'avec le propionitrile de déshydratation de la propionamide.

Ces deux produits bouillis avec de l'eau et de l'acide sulfurique se transforment en un même acide dichloropropionique, bouillant entre 185 et 190°, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_2\text{H}$. Le produit solide paraît donc être un polymère du liquide ; il se forme en quantités d'autant plus grandes que la température est plus basse pendant la chloruration.

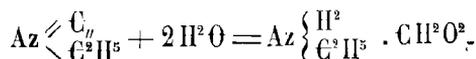


Éthylcarbylamine. — Corps isomère du cyanure d'éthyle ; liquide mobile, incolore, ne se solidifiant pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther (— 66°) ; odeur rappelant celle du propionitrile, avec un arrière-goût amer ; bout à 78°,1 (corrigé) sous une pression de 760 ; densité à 4° = 0,7591.

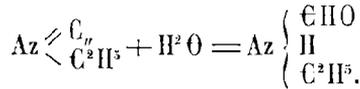
Pour le préparer, on chauffe en vase clos pendant quelques heures, ou dans un ballon ouvert muni d'un réfrigérant à reflux, 100 parties de cyanure d'argent bien sec avec 115 parties d'iodure d'éthyle. La réaction met un certain temps à se produire ; bientôt le tout devient pâteux, puis visqueux et semi-liquide. On obtient ainsi trois couches : l'inférieure est de l'iodure d'argent ; l'intermédiaire est le composé $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{AzG} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, qui cristallise par refroidissement ; la supérieure est formée de l'excès d'iodure d'éthyle ajouté. Si l'on continuait à chauffer plus longtemps, la masse brunirait et une bonne partie du sel double se résinifierait. On laisse refroidir, on décante l'excès d'iodure d'éthyle. La masse colorée, broyée et séchée, est additionnée de 130 grammes de cyanure de potassium pur en poudre et de 120 grammes d'eau. La réaction se fait avec élévation de température ; l'éthylcarbylamine vient surnager la solution de cyanure double de potassium et d'argent. Le tout est chauffé au bain d'huile à 125°, jusqu'à ce que le produit distillé se compose de deux couches : l'inférieure, aqueuse, est une solution de carbonate et de cyanure d'ammonium, avec un peu d'éthylcarbylamine ; la couche supérieure est lavée à l'eau salée, séchée sur de la chaux et rectifiée. 100 parties de cyanure d'argent donnent 19 parties d'éthylcarbylamine.

Ce corps est neutre ; il brûle avec une flamme bleue bordée de vert ; chauffé pendant longtemps en tube scellé à 200°, il se polymérise partiellement, en donnant un produit huileux, qui détone avec violence lorsqu'on continue à chauffer, après avoir expulsé la carbylamine non transformée.

La carbylamine éthylée maintenue pendant quelques heures à 180°, avec de l'eau pure ou chargée de potasse caustique, ou encore avec de l'eau acidulée, fixe deux molécules d'eau et se change en formiate d'éthylamine :



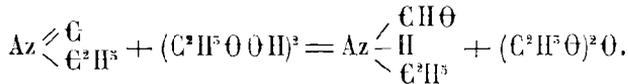
Si l'on arrête l'hydratation avant la transformation complète, on constate la présence de l'éthylformamide, résultant de la fixation d'une seule molécule d'eau :



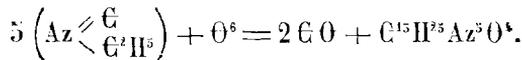
Tous les acides s'unissent directement et avec violence avec l'éthylcarbylamine, qu'ils transforment en matières brunes et résineuses, si l'on agit sans précautions. Pour obtenir des produits incolores, il est nécessaire de dissoudre la carbylamine dans l'éther et d'ajouter peu à peu une solution éthérée de l'acide.

Le chlorhydrate forme des lamelles d'un blanc nacré; sa composition répond à la formule $\left(\text{Az} \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}\right)^2 \cdot 3 \text{HCl}$.

Le mélange d'éthylcarbylamine et d'acide acétique cristallisable s'effectue tranquillement; au bout de quelques minutes il s'échauffe et atteint près de 100°. En distillant dans le vide, on constate la formation d'éthylformamide et d'acide acétique anhydre :



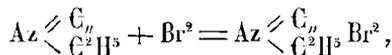
L'éthylcarbylamine, comme ses homologues, est très oxydable. Avec l'oxyde d'argent délayé dans l'éther, pour affaiblir la réaction, on obtient un corps cristallisé, bouillant au-dessus de 200°, dont la composition répondrait à la formule complexe $\text{C}^{13}\text{H}^{25}\text{Az}^3\text{O}^4$; il se formerait d'après l'équation



Avec l'oxyde de mercure, en présence de l'éther, on obtient, comme principal terme de l'oxydation, un corps cristallisé, bouillant vers 190°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et répondant à la formule $\text{C}^9\text{H}^{22}\text{Az}^4\text{O}^2$:



L'éthylcarbylamine s'unit au brome, comme son isomère le propionitrile. On ajoute le brome à une solution de carbylamine dans le sulfure de carbone :



c'est une huile dense, non volatile, décomposable à l'air humide.

Cyanéthine, $C^3H^{15}Az^5$.

Tripropionitrile. — Comme le cyanure de méthyle, comme la plupart des composés cyanés, le cyanure éthylique jouit de la propriété de se polymériser dans des circonstances déterminées.

Ce phénomène s'observe pendant l'attaque du cyanure d'éthyle par le potassium ou le sodium, attaque dans laquelle il se forme du cyanure de potassium et de l'hydrure d'éthyle. La production de ce dernier aux dépens du cyanure d'éthyle sec ne s'explique que s'il y a substitution du métal alcalin à l'hydrogène et formation d'un composé intermédiaire potassé ou sodé :



Celui-ci serait ultérieurement décomposé par l'eau¹.

On verse, par petites portions, 8 à 9 parties de cyanure d'éthyle bien sec sur 1 partie de sodium placé dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux, dont l'extrémité recourbée plonge dans le mercure à une profondeur de 15 centimètres. On achève la réaction, en chauffant au bain d'huile, jusqu'à disparition totale du métal alcalin ; puis on chasse par distillation l'excès de cyanure éthylique ; le résidu est repris par l'eau, qui laisse comme résidu la cyanéthine peu soluble ; elle est purifiée par cristallisation dans l'alcool. Les rendements sont toujours assez faibles.

Ce composé intéressant cristallise en feuillets nacrés ou en prismes monocliniques, fusibles à 189°, bouillant à 280° avec décomposition partielle ; très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud ; la solution aqueuse offre une réaction faiblement alcaline.

Elle forme avec les acides des combinaisons salines, de saveur amère, solubles dans l'eau et l'alcool.

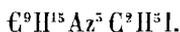
Le nitrate qui cristallise en gros prismes incolores a une composition représentée par $C^3H^{15}Az^5 \cdot AzO^3H$.

Le sulfate et le chlorhydrate sont difficilement cristallisables.

Le chloroplatinate $(C^3H^{15}Az^5 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$ cristallise, par évaporation lente de sa solution aqueuse, en volumineux octaèdres rouge-rubis.

Le permanganate de potasse en solution acide la convertit en acide formique et en ammoniaque.

La cyanéthine s'unit à l'iodure d'éthyle à 150°, en donnant



Lorsqu'on chauffe à 185°, en vase clos, une dissolution de cyanéthine

1. Frankland et Kolbe, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 269 ; E. Meyer, *Journ. prakt. Chem.*, (2), t. XXII, p. 261.

dans l'acide chlorhydrique à 30 pour 100, celle-ci perd 1 molécule d'ammoniaque et la liqueur retient une base oxygénée, précipitable par saturation de l'acide libre au moyen de l'ammoniaque :

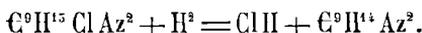


Le nouveau corps cristallise en prismes ou en aiguilles brillantes, fusibles à 156-157°, sublimables sans décomposition; peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool. Cette base chauffée à 165° avec de l'iodure d'éthyle fournit un dérivé $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{Az}^{\circ}\text{O}$. $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{I}$; avec le chlorure d'acétyle on a $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{Az}^{\circ}\text{O}$. $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{OCl}$.

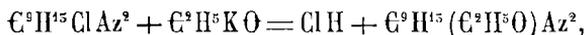
Chauffée avec du perchlorure de phosphore, la base oxygénée donne, par la réaction



un composé huileux, chloré, qu'un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique transforme en une base huileuse $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{Az}^{\circ}$, bouillant entre 204 et 205° :



Avec une solution alcoolique de potasse, on a, par la réaction



une base éthylée bouillant de 229 à 231°.

Éthane mononitré, $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}$. AzO° .

CH° . CH° . $\text{Az} = \text{O}^{\circ}$. Corps isomère du nitrite d'éthyle. Il constitue un liquide incolore, réfringent, d'une odeur éthérée agréable, insoluble dans l'eau; densité = 1,0582 à 13°; bout sans décomposition entre 111 et 113°.

Il se prépare comme tous ses homologues par la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'azotite d'argent :

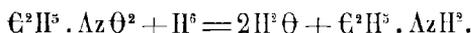


Il convient de mélanger préalablement le nitrite d'argent avec son volume de sable quartzeux. Il se produit toujours une certaine quantité d'éther éthylnitreux. Dans l'action de l'iodure d'éthyle sur le nitrite d'argent, une fraction de l'iodure alcoolique reste indécomposée.

D'après cela, il est avantageux, une fois la première action achevée, de séparer l'iodure d'éthyle inattaqué par distillation au bain-marie; on chasse ensuite au bain d'huile l'éthane nitré; le résidu est pulvérisé finement et repris par de l'iodure d'éthyle. On obtient ainsi un nitroéthane presque pur et exempt d'iodure.

Le bromure d'éthyle ne réagit pas à l'ébullition sur le nitrite d'argent.

Un mélange de nitroéthane, de fer en limaille et d'acide acétique ne réagit pas à froid. Vient-on à chauffer, il s'établit une réaction tumultueuse, qu'il convient de modérer en refroidissant. Dans ces conditions, et si l'on a soin d'éviter l'ébullition du mélange, le produit nitré est nettement transformé en éthylamine :



Une solution aqueuse de potasse caustique dissout le nitroéthane avec élévation de température ; les acides reprécipitent le produit initial inaltéré.

On peut dans le nitroéthane remplacer 1 atome d'hydrogène par 1 atome de sodium, soit en ajoutant du sodium à une solution d'éthane nitré dans la benzine,



soit en traitant le nitroéthane par une solution alcoolique de soude et en lavant le précipité à l'alcool absolu.

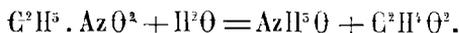
Le composé sodé se présente sous la forme d'une poudre amorphe, blanche et légère, qui se décompose brusquement avec déflagration lorsqu'on la chauffe au-dessus de 100°. Il est très soluble dans l'eau et déliquescents ; très peu soluble dans l'alcool, qui le dépose par évaporation spontanée au-dessus de l'acide sulfurique en masses cristallines peu distinctes.

La solution aqueuse donne avec les sels métalliques des précipités caractéristiques :

Chlorure mercurique.	Précipité cristallin blanc $\text{C}^2\text{H}^4(\text{HgCl}) \cdot \text{AzO}^2$.
Nitrate mercureux.	Précipité gris.
Chlorure de baryum.	Pas de précipité.
Sulfate de cuivre.	Solution vert foncé.
Acétate de plomb.	Pas de précipité.
Nitrate d'argent.	Précipité blanc devenant brun.

Traitée par un acide, la solution de nitroéthane sodé fournit un dépôt de nitroéthane liquide régénéré.

Le nitroéthane chauffé à 140° avec de l'acide chlorhydrique concentré, d'une densité de 1,14, se dédouble nettement en acide acétique et en hydroxylamine :

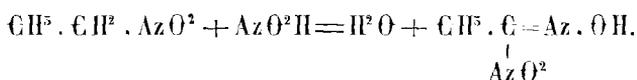


Nitroso-nitroéthane, $\text{C}^2\text{H}^4(\text{AzO})(\text{AzO}^2)$.

Acide éthylnitrolique. — Longs prismes jaune clair, transparents et brillants, rappelant par leur forme les cristaux de salpêtre, appartenant au système rhombique ; saveur

sucrée, réaction fortement acide, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La différence de solubilité dans l'eau froide et dans l'eau tiède est telle, qu'une solution saturée à 30° forme une abondante cristallisation par un léger refroidissement. Il fond entre 81 et 82°, en se décomposant.

Pour préparer l'acide éthylnitrolique, on ajoute à une solution aqueuse et alcaline de nitroéthane un excès d'une solution d'azotite de potasse; on acidule ensuite le liquide avec de l'acide sulfurique étendu. Dans ces conditions il ne se sépare plus d'éthane nitré; le liquide prend une teinte rouge passagère. On agite avec de l'éther et l'on évapore doucement la solution étherée. L'acide nitrolique ainsi isolé est à peu près pur; il suffit de le faire cristalliser une ou deux fois. On a



Le même corps se forme en plus petites quantités lorsqu'on dissout l'éthane nitré dans la potasse alcoolique, qu'on acidule et qu'on agite avec de l'éther.

L'acide nitrolique ne prend pas naissance par la simple addition d'un mélange de nitroéthane et d'acide sulfurique étendu dans une solution de nitrite; il est indispensable de faire intervenir d'abord une solution alcaline d'éthane nitré.

On peut aussi obtenir l'acide éthylnitrolique en faisant absorber des vapeurs nitreuses au nitroéthane; on ajoute ensuite une solution alcaline et l'on acidule.

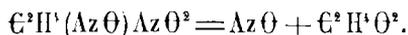
Les éthylnitrolates métalliques constituent de beaux précipités colorés; les sels alcalins sont solubles. Il est difficile de les obtenir à l'état de pureté.

Sous l'influence de la chaleur, l'acide éthylnitrolique se décompose en donnant de l'acide acétique, de l'azote et des vapeurs nitreuses. A la température ordinaire, il subit spontanément une décomposition analogue. Bouilli avec de l'eau alcaline, il dégage de l'azote. L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, le transforme en acide acétique et en ammoniaque; au début il se sépare de l'acide azoteux; il convient de refroidir avec de la glace lorsqu'on effectue cette réaction.

Cependant dans d'autres conditions l'acide nitrolique donne, par réduction, de l'hydroxylamine et de l'acide acétique; on dissout l'acide nitrolique dans aussi peu d'eau tiède que possible; le liquide refroidi rapidement laisse déposer l'acide sous forme de fines aiguilles. A ce moment on ajoute un excès de zinc grenaille, puis goutte à goutte, en agitant constamment, de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que de nouvelles additions de ce dernier ne provoquent plus d'élévation de température, et qu'une prise d'essai ne cède plus d'acide nitrolique à l'éther.

Le liquide contient alors de l'acide acétique libre, qu'on sépare par distillation, et du chlorhydrate d'hydroxylamine, qui reste dans le résidu.

L'acide sulfurique concentré le dédouble en acide acétique et en protoxyde d'azote :



Éthane bromonitré, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br} \cdot \text{Az}\Theta^2$.

Huile dense, insoluble, bouillant sans décomposition entre 146 et 147°; odeur rappelant celle de la chloropicrine.

V. Meyer et Riliet l'ont obtenu, en versant goutte à goutte du brome dans une solution aqueuse de nitroéthane sodé, ou dans une solution de nitroéthane dans la quantité nécessaire de solution aqueuse de potasse caustique; pendant ces additions, on a soin de bien refroidir le liquide, et l'on arrête les additions de brome lorsque la couleur de cet élément cesse de disparaître. L'huile dense, qui se précipite, est lavée à l'eau alcaline, séchée sur du chlorure de calcium et fractionnée.

Selon Tcherniac, on réussit mieux en versant goutte à goutte la solution alcaline d'éthane nitré dans du brome. On modère la réaction en agitant et par des additions de fragments de glace; après deux rectifications, on obtient ce produit pur. Le brome ne réagit pas sur le nitroéthane libre. Les réactions de ce corps sont acides; il se dissout, avec dégagement de chaleur, dans les solutions d'ammoniaque et de potasse caustiques; avec la soude caustique concentrée, il donne aussitôt une masse cristalline très soluble dans l'eau. Avec une solution alcoolique d'ammoniaque, on obtient un magma de feuilletts cristallins brillants. Les sels alcalins de l'éthane bromonitré $\text{C}^2\text{H}^4\text{MBr} \cdot \text{Az}\Theta^2$ se décomposent partiellement, en donnant probablement le composé, $\text{C}^2\text{H}^4(\text{OH}) \cdot \text{Az}\Theta^2$,



de sorte que le produit séparé par un acide de la solution alcaline d'éthane bromonitré est moins pur que le produit initial.

Nitroéthane bibromé, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2\text{Az}\Theta^2$.

$\text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{CBr}^2\text{Az}\Theta^2$. — Liquide incolore, mobile, dense, neutre, bouillant vers 165°; insoluble dans l'eau et les alcalis même concentrés, odeur forte rappelant la chloropicrine.

Pour le préparer, on mélange 2 molécules de brome avec 1 molécule de nitroéthane, on ajoute un peu d'eau, puis peu à peu de la potasse caustique en solution concentrée, jusqu'à décoloration, en remuant constamment. Le dérivé bibromé, qui se sépare abondamment, est isolé par

un entonnoir à robinet ; le liquide aqueux et alcalin surnageant contient encore de l'éthane nitré et de l'éthane bromonitré ; on y verse du brome jusqu'à apparition de couleur jaune persistante, ce qui donne lieu à une nouvelle précipitation de dérivé dibromé. On lave à la lessive caustique, puis à l'eau ; on sèche sur du chlorure de calcium et on rectifie. Le produit est facile à purifier en raison de son insolubilité dans les lessives alcalines, ce qui permet d'éliminer rapidement les composés $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzO}^2$ et $\text{C}^2\text{H}^4\text{BrAzO}^2$.

En traitant par le brome une solution alcaline d'acide éthylnitrolique, on obtient également le dérivé dibromé¹



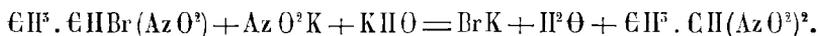
Ethane binitré, $\text{C}^2\text{H}^4(\text{AzO}^2)^2$.

$\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{CH}(\text{AzO}^2)^2$. — Liquide incolore, oléagineux, réfringent, non miscible à l'eau, bouillant à 185° et 186°, non congelable à - 17°; densité à 23°, 5 — 1,3503.

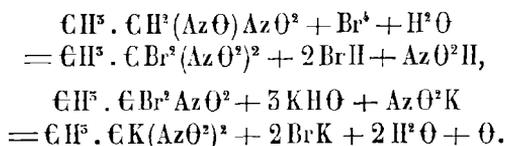
On dissout 21 parties de nitroéthane monobromé dans 42 parties d'alcool, puis on ajoute 12 parties de nitrite de potassium et 12 parties d'eau et enfin, peu à peu et en refroidissant, 46 parties d'une solution de 1 partie d'hydrate de potasse dans 5 parties d'alcool. Il se sépare des cristaux jaunes, brillants, monocliniques, du composé potassique binitré $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{CK}(\text{AzO}^2)^2$.

La solution aqueuse de ce dernier est acidulée et laisse précipiter l'éthane binitré.

La réaction génératrice est représentée par l'équation



L'acide éthylnitrolique traité par le brome et l'hydrate de potasse donne également l'éthane binitré :



L'éthane binitré fonctionne comme acide fort.

Le sel de sodium $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C}^2\text{Na}(\text{AzO}^2)^2$ et le sel d'ammonium



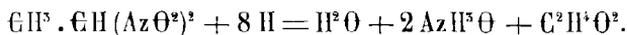
crystallisent en aiguilles jaunes, solubles.

1. Voir aussi t. III, p. 127.

Le sel barytique également.

Le sel argentique constitue des feuilletts cristallins jaunes, peu solubles et explosifs ¹.

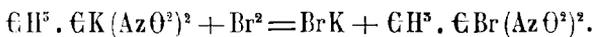
L'éthane et l'acide chlorhydrique réduisent l'éthane binitré en donnant de l'hydroxylamine et de l'acide acétique :



Éthane binitrobromé, $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)^2$.

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{Br}(\text{AzO}^2)^2$. — Liquide oléagineux, susceptible d'être distillé avec la vapeur d'eau.

Se prépare par l'action du brome sur l'éthane binitré potassé :



Éthane binitrochloré, $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}(\text{AzO}^2)^2$.

Lauterbach l'a obtenu en chauffant longtemps, en tube scellé à 100°, un mélange de chlorure d'éthylidène et d'acide azotique en excès, ou en abandonnant pendant 15 jours à la lumière un mélange de chlorure d'éthylidène et d'acide azotique fumant.

1. E. ter Meer, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXXI, p. 1.

CHAPITRE VI

ALCOOL ÉTHYLIQUE — OXYDE ET SULFURE D'ÉTHYLE — ÉTHERS ÉTHYLIQUES — COMPOSÉS ÉTHYLOMÉTALLIQUES STIBINES, ARSINES, PHOSPHINES, AMINES ÉTHYLIQUES

Alcool éthylique, C²H⁵. OH.

C²H⁵. OH. — Méthylcarbinol, alcool ordinaire. — Liquide incolore, mobile, de saveur brûlante caractéristique; bout à 78^o,3 sous une pression de 760^{mm}; densité à 15^o par rapport à l'eau à 4^o = 0,79567. Refroidi vers — 100^o, il s'épaissit beaucoup sans se solidifier. Il est miscible à l'eau en toutes proportions. Le mélange s'effectue avec contraction; le maximum de cette contraction correspond à un mélange de 40,836 volumes d'eau avec 53,939 volumes d'alcool, donnant ensemble 100 volumes; ce rapport est celui de 1 molécule d'alcool pour 3 molécules d'eau.

Le tableau suivant donne les densités à 15^o correspondant à divers mélanges d'eau et d'alcool, ainsi que le nombre des gouttes fournies par 5 centimètres cubes de liquide à 15^o, avec un compte-goutte qui donne 100 gouttes avec 5 centimètres cubes d'eau pure. Le rapport $\frac{100 \cdot d}{n}$ est celui du poids des gouttes du liquide et de l'eau et, par conséquent, il représente le rapport des tensions superficielles de ces deux liquides.

Alcool pour 100 en volumes.	Densité <i>d</i> .	Nombre des gouttes à 15 ^o n.	Tensions superficielles. $\frac{100 \cdot d}{n}$.
1	0,9985	107	09,55
2	0,9970	115	0,881
3	0,9956	118	0,845
4	0,9952	122,5	0,812
5	0,9929	126,5	0,785
6	0,9916	130,5	0,760
7	0,9905	134	0,740
8	0,9891	137,5	0,720
9	0,9878	140,5	0,700
10	0,9867	144	0,682
11	0,9855	147	0,665

1. Duclaux, *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XIII, p. 88.

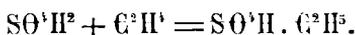
Alcool pour 100 en volumes.	Densité d .	Nombre des gouttes à 15° n.	Tensions superficielles. $\frac{100 \cdot d}{n}$.
12	0,9844	150	0,650
13	0,9855	153,5	0,657
14	0,9822	157	0,625
15	0,9812	160	0,615
20	0,9765	176	0,568
25	0,9711	195	0,527
30	0,9657	205	0,490
35	0,9594	216	0,465
40	0,9525	226	0,440
45	0,9440	235	0,425
50	0,9348	243	0,410
60	0,9141	251	0,382
70	0,8907	256	0,365
80	0,8645	259	0,350
90	0,8546	261	0,358
100	0,7947	270	0,302

MODES DE FORMATION ET DE SYNTHÈSE. — La synthèse de l'alcool est effectuable de diverses manières :

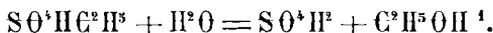
1° L'éthane monochloré C^2H^5Cl , quel que soit son mode de formation ($C^2H^4 + HCl = C^2H^5Cl$, $C^2H^6 + Cl^2 = C^2H^5Cl + HCl$), fournit l'alcool éthylique, avec l'éther éthylicé comme terme de passage, lorsqu'on chauffe un mélange d'acide acétique cristallisable, d'acétate de potasse et de chlorure d'éthyle; l'acétate d'éthyle est ensuite décomposé par une solution de soude caustique.

Le bromure et l'iodure d'éthyle, formés par addition de BrH de II à C^2H^4 , conduisent au même résultat.

2° L'éthylène est absorbé par l'acide sulfurique monohydraté avec production d'acide sulféthylique :



Cette absorption est favorisée par l'agitation. L'acide sulféthylique bouilli avec de l'eau se dédouble en alcool et en acide sulfurique :



On a cherché, mais sans succès, à rendre cette expérience pratique pour la préparation industrielle de l'alcool.

3° L'alcool éthylique se rencontre, en mélange avec du cyanure de méthyle et du sulfure de carbone, dans les produits légers provenant du fractionnement des benzines brutes du goudron de houille (Vincent de Delachanal).

Hémilian² a reconnu la présence de quantités notables d'alcool ordi-

1. Hannel, *Ann. de Poggend.*, t. IX, p. 22; t. XIV, p. 282, 1827 et 1828. Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. XLIII, p. 385, 1855.

2. *Berichte*, t. VIII, p. 661.

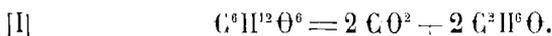
naire dans les parties de l'esprit de bois brut qui passent au-dessus de 70°.

En se servant de la réaction si sensible basée sur la formation de l'iodoforme (voir t. IV, p. 70), M. Muntz¹ a pu démontrer la présence de traces d'alcool dans le sol, dans les eaux naturelles les plus diverses et dans l'atmosphère. On distille lentement 15 litres d'eau, en recueillant les premiers 150 centimètres cubes. Ceux-ci sont fractionnés à nouveau; les premiers 5 centimètres cubes distillés sont soumis à l'essai de l'iodoforme. La neige, l'eau de pluie, l'eau de rivière, l'eau de mer contiendraient environ un millionième d'alcool. Il ne faut pas perdre de vue cependant que l'acétone et d'autres composés organiques sont également aptes à donner la réaction de l'iodoforme.

L'alcool éthylique se rencontre encore, généralement sous forme de combinaisons étherées, dans l'organisme végétal, principalement dans les fruits; on a signalé sa présence dans l'urine des diabétiques et dans certaines parties de l'organisme animal.

4° La totalité de l'alcool commercial provient d'une seule et unique source, la *fermentation alcoolique des sucres*. Aucune réaction chimique ne peut remplacer industriellement la cellule de levure de bière.

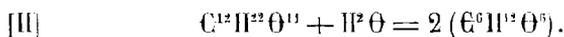
La plupart des sucres appartenant à la famille des glucoses, dont la composition est représentée par la formule $C^6H^{12}O^6$, peuvent se scinder en alcool et en acide carbonique, selon l'équation



Cette réaction n'a pu être provoquée nettement, jusqu'à présent, que par l'intervention d'un organisme vivant, cellulaire, appelé levure alcoolique.

Tous les sucres de formule $C^6H^{12}O^6$ ne sont pas susceptibles de fermenter, ou ne fermentent pas avec la même facilité. Ceux qui subissent le plus aisément l'action décomposante des levures alcooliques sont : le glucose, la levulose, la maltose, la galactose, le sucre inverti ou mélange de glucose et de lévulose.

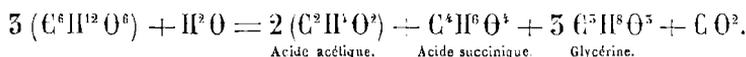
Le sucre de canne et ses analogues de formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ ne fermentent qu'après avoir préalablement fixé une molécule d'eau et avoir été convertis en glucoses :



Le dédoublement du glucose en alcool et en acide carbonique ne se fait jamais avec la netteté de l'équation [I]. La somme des deux produits ($CO^2 + C^2H^6O$) ne forme généralement que les 94 à 95 centièmes du poids du glucose détruit. Le reste, 5 à 6 pour 100, est

1. *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 499.

converti en d'autres produits secondaires, que l'on retrouve dans le liquide fermenté, ou qui servent au développement des cellules de la levure : acide acétique, aldéhyde, glycérine, acide succinique, matières extractives mal connues, cellulose, etc. Les quatre premiers corps, et notamment la glycérine et l'acide succinique, apparaissent comme produits assez constants des fermentations alcooliques. Les expériences de M. Pasteur démontrent que la glycérine et l'acide succinique sont formés aux dépens du sucre et non aux dépens des principes organiques de la levure. La proportion relative de ces deux corps est assez constante et se maintient généralement dans le voisinage de $\frac{5,6}{0,75}$. Par contre, le rapport entre l'alcool et la glycérine ou l'acide succinique varie dans des limites assez étendues pour que l'on soit fondé à admettre que la production de la glycérine et de l'acide succinique n'est pas liée à celle de l'alcool ; qu'elle est plutôt la conséquence d'un phénomène secondaire. Il convient donc de faire deux parts avec le sucre décomposé : l'une (95 pour 100) subit le dédoublement de l'équation [I] ; l'autre (5 pour 100) se transforme en glycérine, acide succinique, acide carbonique, etc. Rien n'est plus aisé que de trouver une équation hypothétique rendant compte du phénomène secondaire. Ainsi, par exemple,



A côté de l'alcool éthylique on voit apparaître, en très petites quantités il est vrai, d'autres alcools à poids moléculaires plus élevés : alcools propylique, isopropylique, isobutylique, isoamylique, méthylpropylcarbinol / alcools qui avec d'autres principes tels que l'aldéhyde, l'acide acétique, l'acétal, l'aldéhyde crotonique, la collidine, forment une somme ne dépassant pas 1/15000 du volume total.

La décomposition du glucose en alcool et en acide carbonique est provoquée, nous l'avons dit plus haut, par un organisme vivant auquel on donne le nom de levure alcoolique ou de ferment alcoolique.

/ La plupart des cellules vivantes, placées dans des conditions convenables, se révèlent comme aptes à réaliser le dédoublement ; mais leur activité sous ce rapport est très variable. Les diverses espèces de levures alcooliques, parmi lesquelles la levure de bière peut servir de type, se distinguent par une puissance de transformation remarquable.

Ce sont des champignons cellulaires simples, sans mycélium, du genre *Saccharomyces*, constitués par une enveloppe en grande partie composée d'une substance analogue à la cellulose. Le contenu ou protoplasma est demi-fluide et transparent, si la cellule est jeune ; il contient au contraire de petites granulations, lorsque la cellule est vieille. On

observe dans le protoplasma une ou deux vacuoles plus ou moins grandes renfermant du suc cellulaire.

Le plus souvent, les cellules sont isolées ou réunies par groupes articulés. Placé dans un milieu et dans des conditions convenables, le *Saccharomyces* se multiplie par bourgeonnement.

Ainsi, lorsqu'on dépose les cellules de levure dans un liquide aqueux nutritif, contenant du sucre, des composés azotés et des phosphates alcalins, on voit bientôt naître, en un point de leur surface, un renflement vésiculeux, dont l'intérieur se remplit aux dépens du protoplasma de la cellule mère. Ces renflements s'accroissent et finissent par atteindre les dimensions de l'organisme primitif, puis s'étranglent à la base. Les nouvelles cellules se séparent alors assez rapidement de la cellule mère.

Le bourgeonnement n'est cependant pas le seul mode de reproduction de la levure. Privée brusquement de toute nourriture, surtout sucrée, et exposée dans une atmosphère humide, elle peut fructifier et fournir des spores.

Il est certainement très intéressant, au point de vue biologique, de suivre la levure dans ses diverses évolutions et d'étudier les modifications qu'elle éprouve dans sa constitution chimique, selon les conditions dans lesquelles elle peut se trouver. Cette étude trouvera mieux sa place ailleurs. Nous n'insisterons ici que sur la fonction de ferment alcoolique.

La cellule de levure n'agit que sur le sucre qui a pénétré par diffusion dans son protoplasma. Des expériences nombreuses, variées et concluantes établissent nettement que son activité comme ferment s'arrête au delà de son enveloppe externe, qu'elle n'est due à l'intervention d'aucun principe soluble, susceptible d'être isolé par lavage.

La levure décompose le sucre qui pénètre dans son protoplasma en vertu d'une puissance spécifique qu'elle partage avec d'autres organismes simples et cellulaires, mais qu'elle possède à un degré beaucoup plus avancé.

Cette puissance n'est nullement liée, comme on l'a prétendu, à l'organisation, au développement et à la multiplication des globules. Lorsqu'on ajoute de la levure à une solution sucrée, contenant ou non des matières azotées et des phosphates, on constate, il est vrai, que la décomposition du sucre est accompagnée d'une multiplication des globules par bourgeonnement. Les éléments nutritifs nécessaires à ce développement sont empruntés soit au milieu, soit aux principes solubles que les premiers globules laissent diffuser dans le liquide ; mais est-ce à dire que la fermentation est une conséquence de ce

développement et qu'on puisse mesurer le pouvoir comme ferment d'une levure par le rapport entre la quantité de sucre décomposée et le poids de la levure de nouvelle formation ?

L'expérience suivante répond à cette question. Par des lavages à grande eau, suffisamment prolongés et faits à basse température pour éviter l'altération, on parvient à éliminer tous les principes solubles, phosphates, etc., qui sont nécessaires à son développement. Une semblable levure placée dans un milieu sucré provoquera immédiatement une fermentation alcoolique active, qui ne sera plus accompagnée d'un développement et d'une multiplication par bourgeonnement. Les deux phénomènes, ordinairement concomitants, se trouvent ainsi séparés¹.

Il est donc bien établi que l'action décomposante de la levure sur le sucre s'exerce dès que celui-ci pénètre dans le globule, que le globule soit placé ou non dans des conditions lui permettant de remplir ses autres fonctions vitales : fonctions de respiration, de nutrition et de multiplication.

Cependant l'activité du phénomène, que l'on peut mesurer par le poids de sucre dédoublé dans l'unité de temps par l'unité de poids de la levure, dépend de la vitalité du globule ; elle est donc accrue par toutes les conditions propres à élever ou à maintenir normale cette vitalité. Telles sont : la présence de l'oxygène dissous dans le milieu fermentescible, le concours d'éléments nutritifs convenables, la température, l'âge de la levure et son degré de conservation.

La quantité de levure employée dans une expérience pouvant être facilement mesurée avec précision², on vérifie sans peine les lois suivantes :

1° La quantité de sucre décomposée dans l'unité de temps est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la quantité de levure employée.

2° Pour une même quantité de levure, un même volume d'eau et une même température, le poids de sucre décomposé dans l'unité de temps croît *jusqu'à une certaine limite* avec la dose de sucre employée, limite au delà de laquelle il se maintient constant, quel que soit l'excès de sucre ajouté, au moins tant que le sirop de sucre n'est pas assez concentré pour altérer les conditions vitales du protoplasma.

Ce résultat était facile à prévoir. La vitesse de diffusion du sucre

1. Dans les expériences que j'ai eu l'occasion de faire sur ce sujet, j'ai observé que la levure lavée diminue tantôt notablement de poids pendant qu'elle fait fermenter le sucre, par suite de la transformation en principes azotés solubles et diffusibles d'une partie de son protoplasma ; tantôt, au contraire, elle conserve son poids primitif, sans augmentation ni diminution. Le résultat dépend de l'espèce de levure à laquelle on s'adresse, mais dans aucun cas il n'y a augmentation de poids.

2. Il suffit de délayer un poids connu de levure fraîche dans un volume mesuré d'eau et de rélever avec une pipette jaugée un volume déterminé de la liqueur bien agitée.

dans le protoplasma de chaque cellule augmente avec la richesse en sucre du milieu ambiant. Pour arriver à une activité de fermentation indépendante de la concentration du milieu, celle-ci doit être telle, que la vitesse de diffusion soit égale ou supérieure à la vitesse de fermentation.

3° Toutes choses égales d'ailleurs, le poids de sucre dédoublé dans l'unité de temps augmente avec la température, jusqu'à une certaine limite. De 0° à 10° la vitesse de fermentation croît très lentement, un peu plus vite de 10 à 15° et assez rapidement de 15 à 25°. De 25° à 45° l'activité n'est plus guère modifiée; enfin, vers 50° le globule cesse d'agir et perd définitivement toute vitalité.

4° Une levure altérée par une conservation prolongée, à l'état humide, à une température de 20 à 25°, puis privée par lavage des principes solubles et diffusibles formés aux dépens de son protoplasma, n'a plus qu'une très faible activité comme ferment. Si, au contraire, on la met sous cette forme en présence du sucre et des principes solubles que le lavage lui a enlevés, elle reprend au bout de quelque temps son activité initiale.

À la suite de ses belles recherches sur les fermentations, M. Pasteur a été amené à envisager ces phénomènes comme une conséquence du développement et de la vie des organismes cellulaires sans le concours de l'oxygène de l'air.

Dans cette hypothèse, le sucre fournirait à la cellule l'oxygène ou, ce qui revient au même, l'ÉNERGIE nécessaire à son développement. Le pouvoir comme ferment d'un organisme se mesure alors par le rapport entre le poids du sucre décomposé et le poids de la levure de nouvelle formation.

Plus il y a de sucre dédoublé pour un même poids de levure formée, plus le pouvoir comme ferment est grand.

Dans un milieu aéré (contenant de l'oxygène libre), la fermentation est plus rapide et plus active que dans un milieu privé d'oxygène; la multiplication des globules est également fortement exaltée. Il en résulte que, dans le premier cas, il se forme relativement plus de levure pour le même poids de sucre dédoublé que dans le second. Le pouvoir comme ferment dans un milieu aéré est donc plus faible que dans un milieu privé d'oxygène. Le pouvoir comme ferment serait donc inversement proportionnel à l'activité de la fermentation. Nous avons vu plus haut que le développement de la levure pendant la fermentation est ou nul ou négatif, avec la levure lavée jusqu'à épuisement (c'est-à-dire que la levure diminue de poids au lieu d'augmenter). Dans ces conditions, le pouvoir comme ferment est ou infini $\frac{1}{0}$, ou négatif. Ces conséquences rigoureuses mais *inadmissibles* du pouvoir comme ferment tel que le

définit M. Pasteur montrent nettement qu'il n'y a pas lieu de maintenir cette notion dans la science.

Nous admettons volontiers, comme une conséquence des faits d'observation, que dans une certaine mesure le dédoublement du sucre peut suppléer l'oxygène dans son rôle capital, c'est-à-dire fournir à la cellule l'énergie nécessaire à son développement, lorsque du reste celle-ci rencontre les principes matériels indispensables. On sait, en effet, que la décomposition du glucose en alcool et en acide carbonique est un phénomène exothermique et constitue, comme la combustion, une source d'énergie; en réalité, la fermentation alcoolique est une véritable combustion intramoléculaire. Mais nous ne pouvons admettre que la *vie sans air* de la cellule est la cause *déterminante* de la décomposition du sucre.

Cette décomposition s'effectue, nous l'avons déjà dit, dans un milieu aéré et dans un milieu non aéré; elle s'effectue mieux dans le premier que dans le second. Si le milieu est aéré, la levure respire et absorbe de l'oxygène; en même temps elle décompose du sucre et, comme sa vitalité est accrue par la respiration directe, elle agit plus énergiquement sur le sucre et se multiplie avec une grande rapidité. Au contraire, le milieu est-il privé d'oxygène, la décomposition du sucre s'accomplit seule; en même temps la levure se développe paresseusement, en utilisant une partie de l'énergie mise à sa disposition.

Si la décomposition du sucre en alcool et en acide carbonique était réellement la conséquence de la *vie sans air* de la levure, elle ne pourrait se produire dans un milieu suffisamment aéré. En effet, l'activité respiratoire de la levure mesurée par la dose d'oxygène consommée dans l'unité de temps par l'unité de poids, à une température donnée, est limitée comme l'est l'activité de fermentation. Cette activité respiratoire s'exerce indifféremment, que le milieu aéré contienne ou non du sucre. Il en résulte que dans un milieu aéré la levure consomme pour son développement tout l'oxygène libre dont elle a besoin et ne peut en emprunter au sucre et partant ne pourrait le dédoubler, si ce dernier acte était une conséquence directe de la *vie sans air*.

D'après cela, nous croyons rester d'accord avec les faits d'observation et d'expérience en renversant la proposition de M. Pasteur et en disant :

Si dans certains milieux contenant du sucre, des phosphates et des matières azotées, la levure est apte à se développer et à réaliser les synthèses chimiques endothermiques qui caractérisent le développement, sans le concours de l'énergie fournie par la combustion lente ou par la respiration, c'est uniquement parce que la décomposition du sucre provoquée par la cellule vivante, en vertu d'une puissance spécifique, peut suppléer la respiration en tant que source d'énergie.

Pour nous un organisme ne devient pas ferment alcoolique parce qu'il est mis dans les conditions de la vie sans air, mais il peut vivre sans air *parce qu'il fonctionne* comme ferment ¹.

Les expériences de MM. Bellamy et Lechartier, Pasteur, Muntz, sur la formation de l'alcool aux dépens du sucre dans les cellules des fruits plongés dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'azote, seraient un appui solide à la théorie de la vie sans air comme cause de la fermentation. Mais les faits de cet ordre sont susceptibles d'être expliqués différemment. Lorsque le fruit reste exposé à l'air, on ne peut constater la présence de l'alcool, mais rien ne prouve qu'il ne s'en forme pas. Il est possible que l'alcool soit brûlé au fur et à mesure de sa production.

Des expériences directes prouvent, en effet, que l'alcool éthylique est un des combustibles qui se prêtent le mieux aux combustions lentes intraorganiques.

Les levures alcooliques ne sont pas toutes semblables. On en distingue plusieurs espèces ou variétés, caractérisées par leur origine, leur forme, leurs dimensions, la rapidité plus ou moins grande avec laquelle elles bourgeonnent et décomposent le sucre.

L'espèce la mieux étudiée et qui a servi à la plupart des recherches est celle qui se développe dans la bière en fermentation, et que l'on désigne sous le nom de levure de bière ou *Saccharomyces cerevisiæ*.

On distingue deux variétés de levure de bière : la levure supérieure, formée dans les fermentations à température élevée (15 à 20°), et la levure inférieure, qui accompagne les fermentations du moût de bière opérées à basse température (12 à 14°). Dans le premier cas, la levure entraînée par les bulles de gaz se réunit à la surface du liquide sous forme de mousse, et si la fermentation est effectuée dans des tonneaux, elle sort à mesure de sa production par les trous de bonde. La levure inférieure se dépose, au contraire, au fond des cuves.

Les cellules isolées du ferment supérieur ne se distinguent pas beaucoup de celles du ferment inférieur. La seule différence bien constatée entre les deux levures réside dans la plus grande rapidité du bourgeonnement et dans une activité plus marquée du ferment supérieur.

Les cellules sont rondes ou ovales, de 8 à 9 millièmes de millimètre dans leur plus grand diamètre.

Les autres levures alcooliques sont :

1. Dans une note insérée dans son *Traité sur la bière*, M. Pasteur, pour combattre mes conclusions, m'a adressé le reproche de méconnaître les principes fondamentaux de la thermodynamique en faisant intervenir le temps. Il compare la décomposition d'un poids donné de sucre à un travail effectué, dont le complément serait représenté par la levure de nouvelle formation et où le temps n'a rien à voir. Cette objection n'est pas fondée. Le dédoublement alcoolique du sucre étant une réaction exothermique ne peut être assimilé à un travail effectué qui consomme de la chaleur.

Le *Saccharomyces minor*, contenu dans le levain de farine. Il ne se distingue du *Saccharomyces cerevisiæ* que par de plus faibles dimensions, 6 millièmes de millimètre de diamètre au plus, et une activité moindre.

Le *Saccharomyces ellipsoïdes*, ou ferment alcoolique ordinaire du vin. Les cellules sont ellipsoïdales (6 millièmes de longueur sur 4 à 5 millièmes de largeur).

Le *Saccharomyces pastorianus* est une variété de ferment alcoolique du vin. Il se présente sous forme de cellules ovales, pyriformes ou allongées en massues.

Les *Saccharomyces exiguus, conglomeratus, apiculatus*.

La levure fraîche en pâte, telle qu'on la trouve dans le commerce, laisse après dessiccation à 120° un résidu représentant 28 ou 30 pour 100 de son poids. Un lavage à l'eau réduit ce poids à 22 ou 23 pour 100. Ce résidu contient en moyenne pour 100 :

Carbone.	50,8
Hydrogène.	7,2
Azote.	11,1 à 9,2
Oxygène	26,8
Soufre.	0,6
Cendres.	3,5

La teneur en azote dérive de la présence de fortes proportions de matières protéiques associées à des principes hydrocarbonés analogues à la cellulose.

On peut séparer approximativement les substances albuminoïdes des principes hydrocarbonés en traitant la levure fraîche par une lessive faible de potasse caustique et en précipitant le liquide filtré par un acide ; ou bien en épuisant la levure par l'acide acétique et en précipitant le liquide filtré par le carbonate d'ammoniaque.

La levure fraîche abandonnée à elle-même dans un endroit chaud (20 à 30°) se ramollit et cède alors à l'eau une grande quantité de produits solubles, identiques avec ceux qui résultent du dédoublement des matières albuminoïdes, de l'albumine coagulable et une substance gommeuse. L'enveloppe des cellules épuisée par la potasse caustique ne contient plus que très peu d'azote et se rapproche par sa composition de la cellulose.

Les cendres sont en grande partie composées d'acide phosphorique associé à la potasse :

Acide phosphorique.	54,7
Potasse.	35,2
Magnésie.	4,1
Chaux.	4,5
Soude.	0,5

Fabrication industrielle de l'alcool. — Dans l'industrie, l'alcool plus ou moins pur et concentré se prépare toujours en dernière analyse par la distillation d'un liquide sucré, préalablement fermenté. Suivant la nature de la matière première, la fermentation alcoolique est précédée ou non d'autres opérations, destinées à former la matière sucrée fermentescible aux dépens d'une substance amylacée.

Toute matière première contenant de l'amidon saccharifiable ou un sucre fermentescible est donc apte à servir à la fabrication de l'alcool. Le choix du produit initial le plus avantageux dépend surtout des conditions économiques et locales.

Les graines de céréales (blé, seigle, orge, avoine), le maïs, le riz, les tubercules de pommes de terre représentent les principales matières premières amylacées. La racine de betterave, la canne à sucre, les mélasses ou résidus incristallisables de la fabrication et du raffinage du sucre de canne et de betteraves, les sucs de certains fruits (moûts de raisins, de cerises, de prunes), constituent les produits sucrés convertibles par fermentation en liquides alcooliques distillables.

Souvent aussi on extrait l'alcool des boissons alcooliques, telles que les vins, la bière, s'il y a avantage à leur faire subir cette transformation. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsque la production du vin dépasse les besoins de la consommation.

Prend-on comme point de départ la pomme de terre ou les graines de céréales, le maïs, le riz, on commence par convertir l'amidon en sucre.

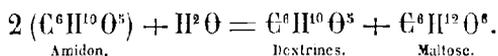
Deux méthodes distinctes permettent d'atteindre ce but :

1° Pendant la germination de l'orge et en général des graines de céréales il se forme un principe soluble, azoté, doué de la remarquable propriété de provoquer la transformation rapide de l'amidon en dextrine, puis en sucre fermentescible ou maltose. On a donné à ce principe le nom de *diastase*.

L'action de la diastase est surtout caractérisée par la disproportion énorme entre le produit transformé et celui qui détermine la modification. 1 partie de diastase liquéfie et convertit en sucre plus de 2000 parties d'amidon. Le phénomène est d'autant plus rapide que l'amidon est mieux désagrégé ; l'amidon soluble et l'empois d'amidon disparaissent en très peu de temps, lorsqu'on les met en contact avec une solution aqueuse de diastase. Bien que l'influence de ce ferment soluble soit déjà sensible à la température ordinaire, elle devient surtout marquée et acquiert son maximum d'intensité vers 75°, température au delà de laquelle la diastase est altérée et perd son pouvoir spécifique.

Le premier effet de la diastase sur l'amidon peut se représenter par un dédoublement accompagné d'hydratation qui scinde la matière amylacée

en dextrines et en maltose. On a



La réaction s'arrête alors ; mais si l'on vient à faire disparaître le sucre par fermentation alcoolique, les dextrines elles-mêmes se changent peu à peu en sucre fermentescible par l'influence continuée de la diastase.

La diastase que l'on fait intervenir dans la saccharification industrielle de l'amidon est le plus souvent le produit de la germination de l'orge. Celle-ci exige le concours simultané de l'eau, de l'oxygène de l'air et d'une température moyenne convenable. Elle est accompagnée d'une combustion lente qui consomme de l'oxygène, dégage de l'acide carbonique et met en liberté de la chaleur. Pour réaliser ces conditions, on commence par gonfler les grains d'orge jusqu'à saturation, en les trempant dans l'eau. Le trempage s'effectue dans des cuves en bois ou en ciment. Lorsque le grain a absorbé 40 à 50 p. 100 d'eau, en augmentant de 18 à 20 p. 100 de son volume, ce qui exige un trempage d'une durée variant de 48 à 80 heures, suivant la nature de l'orge, on laisse égoutter et l'on étale ensuite le produit en tas de 15 centimètres d'épaisseur, dans un local bien aéré, d'une température moyenne de 15°. On remue les tas de temps à autre pour aérer et rafraîchir. Au bout de 8, 10 ou 15 jours, suivant la saison, la germination est assez avancée. Pour le malt de distillerie on prolonge la germination plus que dans la préparation du malt des brasseries. Dans l'un et l'autre cas, les conditions d'emploi et le but à réaliser ne sont pas absolument identiques : de là des différences dans le travail du maltage.

Pour les distilleries, il s'agit surtout de pousser la germination en vue de développer le maximum de diastase.

Le malt pour saccharification dans la fabrication de l'alcool est tantôt employé à l'état vert, c'est-à-dire humide, tantôt il est séché à l'air libre, pour pouvoir être conservé plus ou moins longtemps. Dans les deux cas, il doit être finement broyé ou écrasé en pulpe, avant d'être mélangé à la matière amylacée qu'il s'agit de convertir en sucre.

Les pommes de terre sont cuites et réduites en bouillie dans des chaudières cylindriques, au moyen d'une injection de vapeur directe, à une pression de 2 à 2,5 atmosphères et à une température de 137 à 140°. Un agitateur mécanique fonctionnant dans l'intérieur de la chaudière désagrège les tubercules ramollis par la cuisson.

Lorsque ce premier effet est produit, on refroidit rapidement au degré nécessaire à la saccharification diastasique (70 à 75°). A cet effet, on provoque tantôt une évaporation rapide d'une partie de l'eau,

en faisant le vide dans la chaudière au moyen d'une pompe pneumatique ; tantôt on fait circuler de l'eau froide dans l'axe et les palettes creuses de l'agitateur.

On verse alors dans la chaudière le malt pulvérisé et délayé dans l'eau et l'on favorise l'action de la diastase en faisant fonctionner le malaxeur. Le liquide sucré est ensuite rafraîchi jusqu'au degré voulu pour la fermentation alcoolique (20°).

La saccharification des céréales et du maïs s'effectue en mélangeant environ 1 partie de malt (orge germée) et 2 à 3 parties de graines de céréales (blé, seigle, orge), le tout finement broyé et en infusant avec de l'eau chaude. La quantité d'eau à employer n'est pas indifférente. Avec un excès d'eau la transformation sucrée de l'amidon est plus complète ; par contre, la distillation du liquide fermenté devient plus dispendieuse. Anciennement on avait fixé à 8 parties d'eau pour 1 partie de farine la proportion la plus favorable pour réaliser la saccharification totale de l'amidon, tout n'augmentant pas trop les frais de distillation. Cette proportion a peu à peu été abaissée à 4,5 parties d'eau pour 1 partie de farine.

2° L'amidon peut être transformé en glucose par une ébullition suffisamment prolongée avec l'acide sulfurique étendu. On compte environ 1,5 à 2 kilogrammes d'acide sulfurique normal étendu de 3 à 4 litres d'eau par hectolitre de pommes de terre. On emploie aussi quelquefois la surchauffe avec l'acide étendu dans des chaudières closes en cuivre rouge.

Les liquides sucrés, convenablement refroidis au besoin, quelle que soit leur provenance, sont mis à fermenter dans de grandes cuves. On y ajoute de la levure de bière. Le dégagement d'acide carbonique ne tarde pas à s'établir. Les particules solides tenues en suspension dans le liquide sont entraînées par le gaz à la surface du bain et y forment une couche épaisse et consistante. La fermentation dure plus ou moins longtemps, suivant la concentration du liquide sucré, la température ambiante, la quantité et la qualité de la levure employée. Dès que la fermentation est terminée, il convient de distiller, afin d'éviter l'acétification de l'alcool.

Le moût de pommes de terre soumis à la fermentation marque environ 18 à 20° au saccharimètre ; on emploie 1 kilogramme de levure supérieure pour 100 kilogrammes de pommes de terre ; la température la plus favorable est 15°.

Les mélasses sont étendues d'eau de manière à marquer 8 à 10° Baumé. On acidule avec environ 1^k,500 d'acide sulfurique à 66° pour 100 kilogrammes de mélasse. Il est utile d'ajouter au liquide une certaine dose de moût de grains ou de maïs (3 à 4 parties de grains pour 100 de mé-

lasse); on fournit ainsi à la levure les éléments nécessaires à son développement et à sa nutrition et on la place dans les meilleures conditions d'activité.

Les liquides fermentés sont soumis à la distillation en vue d'en séparer l'alcool. Suivant leur origine, les résidus de la distillation constituent tantôt un sous-produit pouvant servir à la nutrition des bestiaux, ou à l'extraction de certains sels alcalins, tantôt au contraire ils n'offrent aucune valeur.

De nos jours, la distillation est faite avec des appareils perfectionnés, permettant de retirer la totalité de l'alcool dans un état convenable de concentration (50 à 95° à l'alcoomètre centésimal).

On a construit pour atteindre ce but un grand nombre de dispositifs. Il n'entre pas dans le plan de cet ouvrage de donner la description détaillée de ces divers systèmes. Nous nous contenterons de définir les principes sur lesquels ils reposent généralement, en prenant comme type l'un d'eux.

On commence par fabriquer une eau-de-vie marquant 49 à 50° à l'alcoomètre et renfermant, non seulement la totalité de l'alcool du jus fermenté, mais encore les principes volatils et odorants, plus ou moins agréables ou infects, qui accompagnent l'alcool brut, et dont la nature varie avec la matière première. L'appareil dit système Cellier et Blumenthal, perfectionné par Derosne et Dubrunfaut, est employé dans beaucoup de distilleries de betteraves; il se compose (fig. 21) de deux chaudières A et B placées à des niveaux différents et accouplées de façon qu'on puisse alimenter la chaudière inférieure A avec le liquide de la chaudière supérieure B, en ouvrant le robinet du tube *b*. La chaudière A est chauffée par la vapeur d'un générateur, par l'intermédiaire d'une double enveloppe. Les vapeurs issues de la chaudière A, qui seule est chauffée directement, viennent barboter dans le liquide de B, qui se trouve ainsi porté à l'ébullition. L'eau et l'alcool vaporisés en B passent dans la colonne à plateau C, qu'elles traversent de bas en haut, et dans laquelle s'opère un travail progressif de séparation de l'eau et de l'alcool. Les liquides les plus aqueux condensés dans la colonne retournent dans la chaudière B, tandis que les vapeurs les plus riches en alcool passent successivement par trois serpentins descendants, où s'opère leur condensation totale sous forme d'eau-de-vie ou de flegmes.

Le dernier serpentin est refroidi avec de l'eau; les deux premiers, appelés *chauffe-vins*, sont enveloppés par le liquide fermenté lui-même; celui-ci, cheminant en sens inverse des vapeurs, passe d'un réservoir à la partie inférieure du deuxième chauffe-vin, s'élève à la partie supérieure, descend au fond du premier chauffe-vin, remonte enfin pour s'écouler à la partie supérieure de la colonne et, tombant de plateau en plateau,

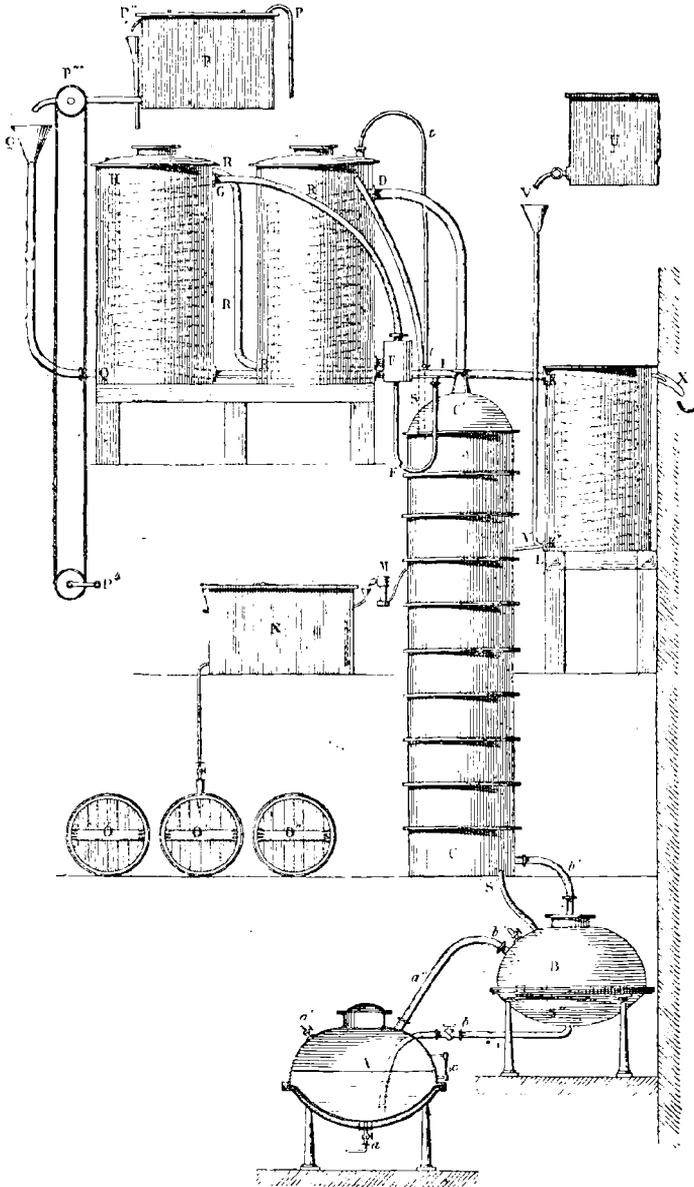


Fig. 21.

A, chaudière à double fond chauffée à la vapeur. — a, robinet de vidange. — a', robinet pour l'échappement et la rentrée de l'air; — x, tube de niveau. — b, tube et robinet pour la communication des deux chaudières A et B. — a'' b'', tube permettant aux vapeurs issues de A de passer dans la seconde chaudière B. — b', tube de communication entre la partie supérieure de B et la partie inférieure de C. — S' S'', tube de communication entre la partie inférieure de B et la partie inférieure de C. CC', colonne à plateaux. — D, tube de communication entre la partie supérieure de la colonne CC' et le premier chauffe-vin R'' R'''. — GHQ Q', second chauffe-vin. — RR, tube de communication entre le second et le premier chauffe-vin. — P, réservoir à jus fermentés. — U V K L X, système du troisième serpentin réfrigérant alimenté avec de l'eau. — M, éprouvette pour l'essai des eaux-de-vie. — N, réservoir. — O, tonneaux pour emmagasiner les flegmes.

arrive à la chaudière B. On utilise ainsi, avec grand avantage, une portion considérable de la chaleur de vaporisation des liquides. Lorsque les jus fermentés contenus en A ont été complètement dépouillés d'alcool, on ouvre le robinet inférieur de vidange de cette chaudière, pour les faire couler au dehors ; puis on fait passer le liquide de B en A, tandis que B se remplit avec les jus qui ont traversé les chauffe-vins et la colonne, en perdant pendant leur parcours à travers celle-ci une partie de leur alcool et en s'échauffant progressivement.

Il nous reste à faire comprendre le rôle de la colonne et la manière dont elle fonctionne pour amener le fractionnement.

Sa cavité cylindrique est partagée par 18 cloisons horizontales ou plateaux. Chaque plateau est percé d'un nombre plus ou moins grand d'orifices circulaires, neuf environ, par où la vapeur peut passer d'un compartiment à celui qui est immédiatement au-dessus. Ces orifices sont continués par un tube de même diamètre qui s'élève de quelques centimètres au-dessus du fond du plateau. Grâce à cette disposition, il peut s'accumuler sur le plateau une couche de liquide d'une certaine épaisseur ; celle-ci est limitée par un tube trop-plein, dont le bord supérieur est moins élevé que ceux des tubes par où passent les vapeurs et qui descend à proximité du plateau inférieur. Chaque tube à échappement des vapeurs est recouvert à distance par une calotte hémisphérique dont les bords plongent dans le liquide qui recouvre le plateau et s'abaissent par conséquent un peu au-dessous du niveau du trop-plein.

Il résulte de cette disposition que les vapeurs alcooliques et aqueuses qui s'élèvent se trouvent momentanément emprisonnées dans l'espace laissé libre entre la surface du liquide et la concavité de la petite cloche ; elles ne peuvent trouver issue et s'échapper qu'en barbotant à travers le liquide et en passant sous les bords immergés de ces cloches. C'est par ce travail que s'opère le fractionnement. En effet, la température du vin s'élève d'un plateau à l'autre en allant de haut en bas ; la richesse alcoolique diminue au contraire. On comprend donc que les vapeurs, qui sortent de la colonne pour se condenser dans les serpentins, doivent être beaucoup plus concentrées en alcool que celles qui arrivent de B à la partie inférieure de la colonne.

Les eaux-de-vie ainsi obtenues sont transformées en alcool à 90-95° de l'alcoomètre par une seconde distillation appelée rectification. Celle-ci a non seulement pour but de concentrer le produit utile, l'alcool, mais encore de séparer les principes odorants étrangers qui l'accompagnent.

Un certain nombre d'entre eux sont plus volatils que l'alcool et se retrouvent dans les produits distillés de tête ; d'autres sont moins volatils et se concentrent dans les produits de queue.

La rectification partage l'alcool en trois espèces :

1° L'alcool mauvais goût de tête ; 2° l'alcool bon goût ; 3° l'alcool mauvais goût de queue.

L'intérêt du fabricant est de diminuer autant que possible, par une marche régulière et bien ordonnée de l'opération, la part des alcools mauvais goût.

La concentration de l'alcool s'effectue du reste au moyen d'appareils à colonnes analogues au précédent et fondés sur les mêmes principes (fig. 22).

La distillation fractionnée permet d'obtenir un alcool contenant 95 p. 100 d'alcool pur et 5 p. 100 d'eau.

Pour dépouiller ce produit des dernières traces d'eau qu'il contient, il faut recourir à d'autres méthodes et faire intervenir les absorbants chimiques, tels que le carbonate de potasse sec, la chaux vive, la baryte caustique ; le chlorure de calcium ne peut servir ici, puisqu'il s'unit à l'alcool en donnant un composé que la distillation ne dédouble pas.

On commence généralement par le carbonate de potasse sec, qui enlève la majeure partie de l'eau et se réunit à la partie inférieure sous la forme d'une solution très concentrée de carbonate, complètement insoluble dans l'alcool. Celui-ci est décanté et traité par une nouvelle dose de carbonate, jusqu'à ce que le sel cesse de se liquéfier. On verse ensuite l'alcool presque anhydre sur de la chaux vive de bonne qualité, concassée en petits fragments, placée dans un ballon ou dans un alambic, en ayant soin d'ajouter assez d'alcool pour couvrir la surface supérieure du lit de chaux. On abandonne le tout à lui-même pendant 24 heures, puis on distille au bain-marie. La chaux se délite plus ou moins, suivant la proportion d'eau qu'elle rencontre. Au lieu d'attendre 24 heures, on peut faire bouillir quelques heures avec un réfrigérant à reflux. Veut-on de l'alcool complètement anhydre, il sera convenable de le laisser séjourner ou de le faire bouillir avec reflux sur de la baryte caustique, assez de temps pour qu'une partie de la baryte se dissolve dans l'alcool sous forme d'alcoolate ; on distille alors au bain-marie. On n'emploie la baryte que pour enlever les dernières traces d'eau d'un alcool déjà absolu ou à peu près.

On a indiqué plusieurs moyens pour reconnaître si un alcool contient ou non de l'eau. Le sulfate de cuivre fortement séché et privé de ses 5 molécules d'eau de cristallisation est tout à fait blanc ; il prend une teinte bleuâtre dès qu'il rencontre des traces d'eau ou d'humidité. Dans l'alcool absolument sec il reste blanc.

En plaçant au fond d'un tube quelques parcelles d'antraquinone et un fragment d'amalgame de sodium, puis en ajoutant l'alcool à essayer, il se développe une couleur verte, disparaissant par agitation à l'air, si l'al-

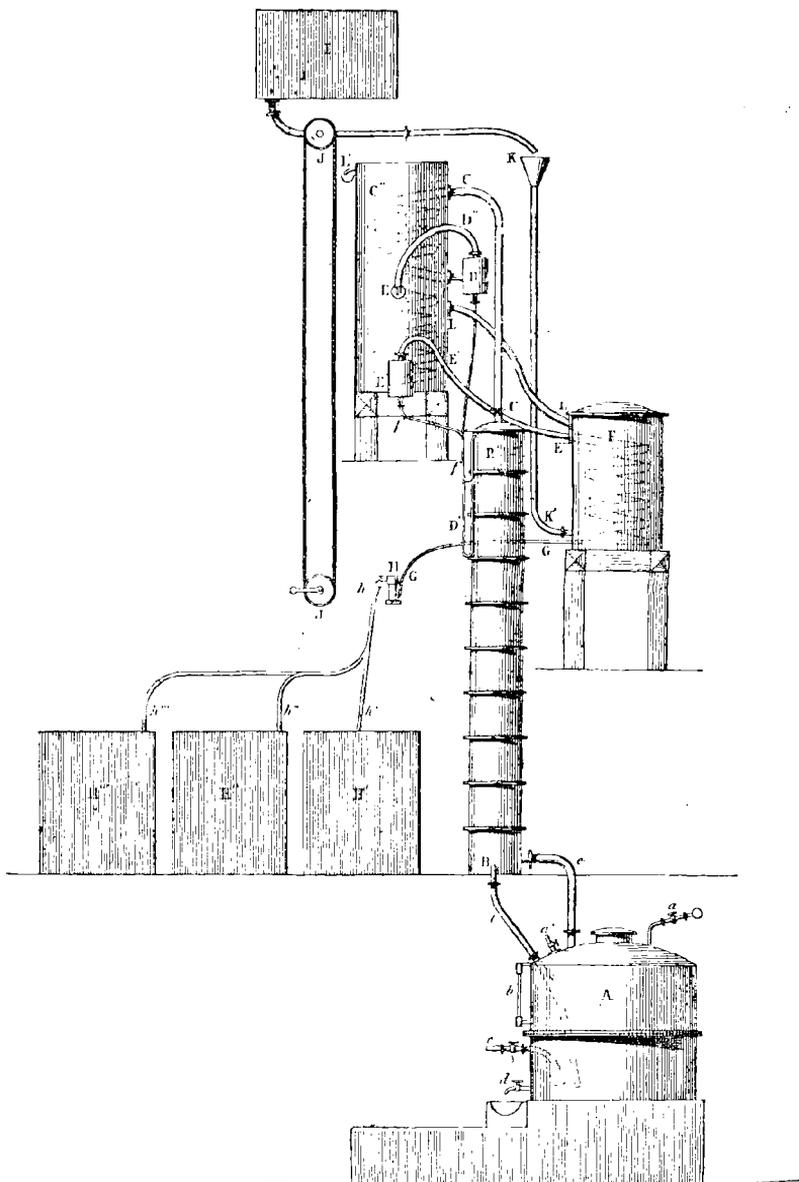


Fig. 22.

A, chaudière à distiller les flegmes. — B, niveau. — *d*, robinet de vidange. — *a*, tube d'alimentation.
a', robinet à air. — *c*, tube de communication de la partie supérieure A avec la colonne BB'. —
t, autre tube de communication de la partie inférieure de A avec la colonne de BB'.
 CC' D, D', E, E', E'', E''', F, G, H, tubes en serpents parcourus par la vapeur d'alcool jusqu'à
 l'éprouvette H, d'où l'alcool s'écoule par *hh'*, *hh''*, *hh'''* dans les réservoirs H, H', H'' à alcools de
 tête, moyens, et de queue. — I, réservoir à eau. — K K' L L', route suivie par l'eau des réfrigérants.
 — D et E', boîtes de séparation des vapeurs et des liquides condensés dans C'E et E'E'. Les liquides
 retournent par les tubes *f* sur les plateaux supérieurs de la colonne.

cool est anhydre; le liquide prend une teinte jaune-rougâtre, qui disparaît par agitation à l'air et se reproduit par le repos s'il y a présence d'eau.

La richesse alcoolique d'un mélange formé uniquement d'eau et d'alcool s'apprécie rapidement avec le secours de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac, à 15°. Si la température du liquide, au moment de l'essai, diffère de 15° d'un nombre de degrés égal à t , on fait une correction :

$$\text{Le degré réel } x = \text{le degré observé } d \pm 0,4 t,$$

suivant que la température est inférieure ou supérieure à 15°.

Avec des liquides alcooliques contenant des principes fixes solubles, qui tendent à augmenter la densité, il est nécessaire de distiller l'alcool. On ramène les parties distillées au volume initial par addition d'eau, et c'est alors seulement qu'on emploie l'alcoomètre.

De petites quantités d'alcool dissous dans beaucoup d'eau se retrouvent en concentrant d'abord par une ou deux distillations fractionnées et en soumettant le liquide qui passe en premier soit à l'épreuve de l'iodoforme¹, soit à l'action du chlorure de benzoyle².

Si à une solution étendue d'alcool on ajoute une quantité suffisante de carbonate de potasse, celui-ci en se dissolvant provoque la séparation de l'alcool insoluble dans la solution concentrée de carbonate. L'alcool vient se réunir à la surface sous la forme d'une couche liquide distincte.

La présence de l'alcool dans un liquide aqueux se révèle encore, mais avec beaucoup moins de certitude, par l'apparition pendant la distillation de stries huileuses sur le parcours d'un réfrigérant en verre.

Propriétés chimiques de l'alcool. — L'alcool est un excellent dissolvant pour un grand nombre de corps minéraux et organiques. Parmi les premiers nous pouvons citer l'iode, le brome et certains sels, tels que les chlorures de lithium, de calcium, de zinc, le nitrate de chaux, etc.; la potasse et la soude caustiques; parmi les seconds viennent se ranger les matières grasses neutres, les acides gras, les résines, beaucoup de matières colorantes et de principes divers, les alcaloïdes végétaux entre autres. Nous ne reviendrons pas sur les propriétés chimiques développées au t. III, p. 153 et suivantes, à propos des monalcools primaires, auxquels l'alcool éthylique sert de type le mieux caractérisé.

La formation des éthers à oxacides et à hydracides par l'action d'un

1. On chauffe le liquide vers 80° dans un tube, on ajoute quelques fragments d'iode, puis une solution moyennement concentrée de potasse, jusqu'à décoloration. S'il y a de l'alcool, il se sépare un précipité cristallin jaune d'iodoforme. L'alcool méthylique et l'éther ne fournissent pas d'iodoforme, mais l'aldéhyde et l'acétone en donnent comme l'alcool.

2. Le chlorure de benzoyle mis en présence d'un mélange d'eau et d'alcool porte d'abord son action sur l'alcool, avant de se dédoubler par l'eau en acides chlorhydrique et benzoïque. Il se produit donc de l'éther benzoïque, dont l'odeur caractéristique se fait sentir dès qu'on a enlevé l'excès de chlorure de benzoyle par une lessive étendue de potasse (Borthelot).

acide ou d'un chlorure d'acide, ou d'un acide anhydre ; celle de l'oxyde d'éthyle et de l'éthylène par l'influence des agents de déshydratation ; celle de l'aldéhyde et de l'acide acétique au moyen des oxydants ; l'action des bases anhydres et hydratées a été suffisamment définie pour qu'il soit inutile d'y revenir.

Oxydation de l'alcool. — Voir Aldéhyde, Acide acétique, Glyoxal, Acide glyoxylique, Acide glycollique.

Action du chlore. — Voir Chloral.

Action du brome. — Voir Bromal, Bromoforme, Acide dibromacétique.

Action du chlorure de chaux. — Voir Chloroforme.

Action de l'acide nitrique en présence du mercure. — Voir Acide fulminique.

Action de l'acide sulfurique. — Voir Acide sulfovinique, Oxyde d'éthyle, Éthylène.

Action des hydracides et des acides oxygénés. — Voir Éthérification, tome III.

Action des métaux alcalins. — Voir t. III, p. 170.

L'alcoolate de sodium C^2H^3NaO , qui résulte de l'action du sodium sur l'alcool absolu, cristallise en combinaison aux 2 molécules d'alcool, éliminables dans le vide à 180° . Le résidu amorphe constitue l'alcool sodé. A 100° l'alcool sodé absorbe l'oxyde de carbone et fournit de l'acide propionique, $C^2H^3NaO + CO = C^3H^5NaO^2$.

En abandonnant du thallium, en présence de l'air, au contact des vapeurs alcooliques, on voit se former un liquide très dense ($d = 5,685$), décomposable par l'eau, offrant la composition de l'alcool thallé, C^2H^3TlO .

Action des oxydes métalliques, oxydes alcalino-terreux. — Voir t. III, p. 169.

L'alcool s'unit directement à un certain nombre de chlorures métalliques anhydres, pour donner des composés cristallisés :

$CaCl^2 \cdot 4 \cdot C^2H^6O$; $MgCl^2 \cdot 6 \cdot C^2H^6O$; $SnCl^4 \cdot 2 \cdot C^2H^6O$; $TiCl^4 \cdot C^2H^6O$; $SbCl^5 \cdot C^2H^6O$; $PtCl^4 \cdot 2 \cdot C^2H^6O$.

Usages de l'alcool. — Il est employé comme combustible, comme dissolvant, comme liquide conservateur pour les pièces anatomiques, comme réactif dans beaucoup de réactions chimiques et industrielles. Il entre dans la composition d'un grand nombre de boissons dites alcooliques ; c'est sous cette forme qu'on en consomme la majeure partie.

A l'état concentré, l'alcool est un véritable poison pour l'économie et peut promptement provoquer la mort. Dans un état suffisant de dilution il agit sur le système nerveux, comme excitant d'abord et à plus forte dose en donnant lieu à tous les symptômes si connus de l'ivresse alcoolique.



Éther sulfurique ordinaire. — Liquide incolore, bouillant à 54°,9; densité à 0° = 0,7560; ne se congèle pas encore à 100°; sa tension de vapeur est assez grande à la température ordinaire et, comme ses vapeurs sont très lourdes, il faut éviter de le transvaser à proximité d'un foyer ou d'une lumière placée plus bas que l'opérateur. Odeur spéciale agréable, lorsque le produit est tout à fait pur. A froid (17°) 1 partie d'éther se dissout dans 12 parties d'eau; à froid (17°) 1 partie d'eau se dissout dans 35 parties d'éther.

Préparation. — Pour les conditions de formation de l'éther et la théorie de l'éthérification par l'acide sulfurique, les chlorures anhydres et les hydracides, voir t. III, p. 171.

On prépare l'éther sulfurique en chauffant vers 140° un mélange de 5 parties d'alcool à 90 p. 100 et de 9 parties d'acide sulfurique concentré; on maintient la température d'ébullition à ce degré par des additions continues et régulières d'alcool. Le ballon ou le récipient dans lequel s'opère la réaction communique avec un appareil réfrigérant assez puissant, où se condensent l'éther, l'eau et l'alcool non décomposé. Le produit distillé est agité avec un lait de chaux et rectifié.

L'éther du commerce contient toujours plus ou moins d'alcool, de l'eau, ainsi que des produits odorants étrangers, qui modifient et altèrent son odeur.

Pour le purifier, on agite le liquide avec la moitié de son volume d'eau qui s'empare de l'alcool; l'éther qui surnage est décanté, séché avec du chlorure de calcium et enfin mis en contact prolongé avec des fragments de sodium bien décapé, dans un flacon dont le bouchon porte un tube effilé à pointe très fine et ouverte.

Pendant longtemps on voit se dégager, à la surface des fragments de métal, des bulles gazeuses d'hydrogène. Lorsque ce phénomène s'arrête, on distille et l'on obtient un liquide pur, dont l'odeur est très peu marquée relativement à celle de l'éther brut, et n'offre plus rien de spécial.

Propriétés chimiques. — L'éther est un excellent dissolvant pour beaucoup de corps, surtout organiques et riches en carbone: corps gras, résines, etc.

On s'en sert fréquemment dans les recherches de chimie organique pour isoler les produits d'une réaction, lorsque ceux-ci se trouvent en dissolution aqueuse, en présence de sels minéraux. A cet effet, on agite le liquide aqueux avec un excès d'éther, qui s'empare d'une partie du corps dissous, proportionnellement au coefficient de partage, et vient surnager; en décantant la couche éthérée que l'on distille, on obtient le produit exempt des sels qui l'accompagnaient, et qui n'ont pas été

enlevés par l'éther. La même opération est répétée jusqu'à épuisement du liquide aqueux. L'agitation avec l'éther se fait dans un flacon fermé et auquel on adapte un bouchon percé de deux trous, portant : 1° un tube courbé terminé un peu au-dessous du bouchon pour insuffler de l'air et exercer à la surface du liquide la pression nécessaire pour l'amorçage du siphon ; 2° un gros tube qui ne dépasse le bouchon des deux côtés que de 2 à 3 centimètres ; dans ce tube pénètre la courte branche d'un siphon en verre ; elle est maintenue par un tube en caoutchouc embrassant la partie saillante supérieure du gros tube. On peut ainsi élever ou abaisser à volonté la courte branche du siphon au niveau de la couche de séparation. En exerçant une pression pneumatique avec la bouche, on amorce pour provoquer l'écoulement.

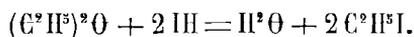
Produits d'addition. — Au-dessous de — 55°,5, l'éther forme avec l'eau un hydrate cristallisé contenant $C^4H^{10}O \cdot 2H^2O$.

Un mélange en proportions convenables d'éther anhydre et de brome, refroidi au-dessous de 0°, se fige en une masse de cristaux rouges, assez semblables pour la couleur à l'acide chromique. Leur composition correspond à la formule $C^4H^{10}O \cdot 3Br$. Ils fondent à 22° et tombent en déliquescence à l'air humide. Chauffés à 70-80° avec de l'eau en vase clos, ils se décomposent en donnant de l'acide bromhydrique, du bromure d'éthyle, du bromal hydraté et un composé oléagineux, bouillant vers 175° et répondant à la formule $C^4H^5Br^5O^2$.

L'éther forme des composés cristallisés avec un grand nombre de chlorures et de bromures métalliques anhydres :

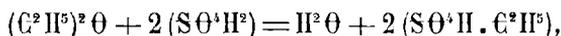
$SbCl^5 \cdot C^4H^{10}O$; $SbBr^5 \cdot C^4H^{10}O$; $SbBr^5 \cdot 2C^4H^{10}O$; $BiBr^5 \cdot C^4H^{10}O$;
 $BoCl^5 \cdot 2C^4H^{10}O$; $HgBr^3 \cdot 3C^4H^{10}O$; $AlBr^5 \cdot C^4H^{10}O$; $TiCl^4 \cdot C^4H^{10}O$;
 $SnCl^4 \cdot C^4H^{10}O$; $SnBr^4 \cdot C^4H^{10}O$; $3PhCl^5 \cdot 2C^4H^{10}O$; $VdOCl^5 \cdot C^4H^{10}O$.

L'éther, saturé à 0° par de l'acide iodhydrique, se convertit aisément en iodure d'éthyle :



Les agents oxydants, acide chromique, acide azotique, oxygène et mousse de platine, le convertissent en acide acétique.

Chauffé à 160° avec de l'eau et une petite quantité d'acide sulfurique, il donne de l'alcool par une réaction inverse de celle qui l'a produit. On peut admettre qu'il se forme d'abord un peu d'acide sulféthylque,



qui se décompose par l'eau en alcool et en acide sulfurique qui recommence l'action.

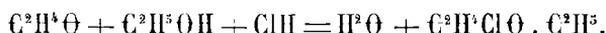
DÉRIVÉS CHLORÉS DE L'ÉTHÉR.

L'étude des dérivés chlorés de l'éther sulfurique a donné lieu à des travaux fort intéressants et dont les résultats ont une grande importance ; aussi croyons-nous devoir les résumer avec quelques détails¹.

Éther monochloré, C²H⁵ClO.

Lieben avait obtenu comme premier terme de l'action du chlore sur l'éther, à basse température, un composé bouillant entre 140 et 145° et répondant à la formule C⁴H⁸Cl²O (éther bichloré).

D'après Jacobsen, on peut, en dirigeant convenablement la réaction, isoler un éther monochloré, identique avec le produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique d'aldéhyde (chlorure d'éthylaldéhyde de Wurtz et Frapolli) :

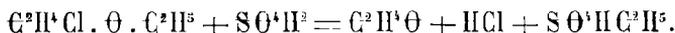


L'éther monochloré bout de 97 à 98°.

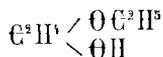
Sous l'influence de l'éthylate de sodium il se change en acétal :



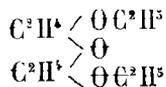
L'acide sulfurique le dédouble en aldéhyde, acide sulféthylique et acide chlorhydrique :



L'eau décompose l'éther monochloré en acide chlorhydrique et en un liquide bouillant vers 50°, dont la composition est représentée par



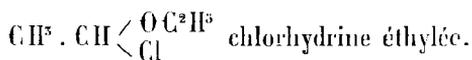
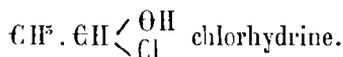
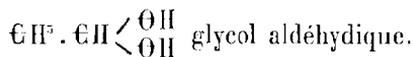
Il se forme en même temps des produits de condensation, dont le plus volatil bout entre 80 et 84° et paraît constitué d'après la formule



D'après l'ensemble de ses réactions, l'éther monochloré joue le rôle de monochlorhydrine d'un alcool biacide, isomère du glycol et contenant le radical aldéhydène (C²H⁴ = CH³ . CH), chlorhydrine dans laquelle

1. Voir Regnault, *Annales de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXXI, p. 555 ; Malaguti, *Annales de Chim. et de Phys.*, (3), t. XVI, p. 4 ; A. Lieben, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXI, p. 121 ; t. CXLVI, p. 180 ; Osc. Jacobsen, *Berichte*, 1874, p. 215 ; H. Abeljan, *Berichte*, 1871, p. 61 et 623.

l'hydrogène du groupe OH restant serait remplacé par de l'éthyle :



Éther bichloré, $\text{C}^{\text{4}}\text{H}^{\text{8}}\text{Cl}^{\text{2}}\text{O} = \text{C}^{\text{H}}^{\text{2}}\text{Cl}. \text{C}^{\text{H}}\text{Cl}. \text{O}. \text{C}^{\text{2}}\text{H}^{\text{s}}$.

La préparation de ce corps est longue, mais elle n'offre aucune difficulté.

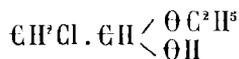
L'éther pur et sec est versé dans un ballon ou dans un flacon fermé par un bouchon percé de deux orifices : l'un pour le passage du tube qui amène du chlore bien lavé et séché ; l'autre servant à fixer un réfrigérant à reflux.

Au début, on refroidit l'éther à 0°, pour éviter une combustion vive, accompagnée d'incandescence au lieu d'arrivée du chlore. Dans ces conditions le gaz est absorbé et dissous sans réagir, et ce n'est qu'au bout de quelques heures que le dégagement d'acide chlorhydrique se manifeste. On laisse alors peu à peu la température s'élever jusque vers 10 à 12°, en rafraîchissant de temps à autre lorsqu'elle tend à monter trop haut. Au bout de 10 heures, pour 1 kilogramme d'éther, on arrête l'expérience et on distille au bain-marie, ce qui fournit un résidu brun liquide et une portion distillée incolore. Cette dernière est soumise à nouveau à l'influence du chlore sec, dans les mêmes conditions que la première fois, puis distillée au bain-marie ; on a ainsi un second résidu que l'on ajoute au premier et un liquide distillé qui est repris par le chlore. On continue de même jusqu'à ce que la température du bain-marie ne sépare plus rien. Le liquide foncé et fumant, que l'on a dû conserver à l'abri de l'humidité, est chauffé au bain d'huile dans une cornue, en présence de lanières en platine, jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans la vapeur marque 136°. La partie qui a passé, mélange d'éther et d'éther bichloré, est reprise par le chlore, puis chauffée au bain d'huile jusqu'à 136°. On poursuit ces alternatives jusqu'à refus d'absorption du chlore. Il ne reste plus qu'à fractionner les résidus, en recueillant ce qui passe entre 140 et 147°. Cette fraction, la plus importante, est de l'éther bichloré à peu près pur. Il est difficile d'obtenir un produit absolument pur et de point d'ébullition tout à fait constant, attendu que l'éther bichloré se décompose lentement par la distillation.

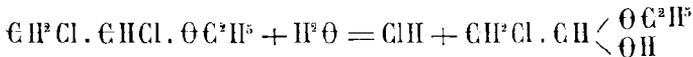
Il constitue un liquide incolore, d'une odeur forte, rappelant celle de l'acide chlorhydrique ; densité = 1,174. Il bout de 140 à 145°.

Lieben a constaté que l'éther bichloré se décompose facilement sous l'influence de l'eau, avec production d'acide chlorhydrique et d'un composé aldéhydique, volatil vers 80°, dont la nature est restée indéterminée. Si, au lieu d'eau pure, on emploie une solution de potasse caustique, il s'établit une réaction très vive; le liquide brunit, dépose du chlorure de potassium et contient alors de l'alcool et de l'acide acétique.

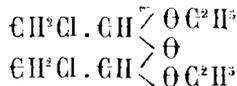
Selon Jacobsen, on obtient avec l'eau le composé



bouillant de 95 à 96°, formé d'après l'équation



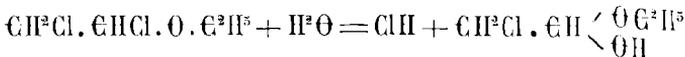
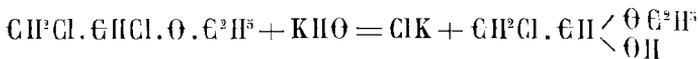
ainsi que des produits de condensation, dont le plus volatil, passant vers 165°, répondrait à la formule



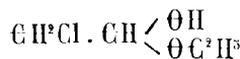
Abeljanz, qui a étudié la même question, n'a pu isoler qu'une très petite quantité du produit $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \begin{matrix} < \text{O} \text{C}^2\text{H}^5 \\ < \text{O} \text{H} \end{matrix}$, bouillant vers 95°; il a au contraire obtenu aisément le produit condensé bouillant à 165°.

Avec une solution de potasse caustique, Abeljanz observe, comme Lieben, une réaction énergique qui donne naissance à du chlorure de potassium, à de l'alcool et à deux produits bouillant à 150° et à 165°; le premier aurait pour formule $\text{C}^2\text{H}^5(\text{O} \text{H}) \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$; le second est identique avec le produit condensé de Jacobsen. D'après ce savant, la réaction de la potasse ou de l'eau sur l'éther bichloré peut être interprétée comme il suit :

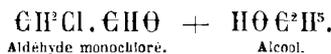
On a d'abord



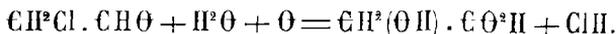
En second lieu, une fraction du corps



se scinde en



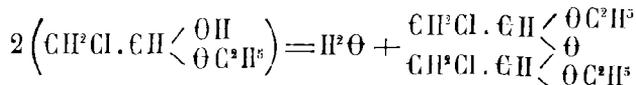
L'aldéhyde monochloré est en partie résinifié, en partie transformé en acide glycollique :



Une deuxième fraction de

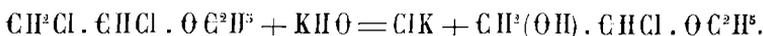


se convertit en produits condensés :



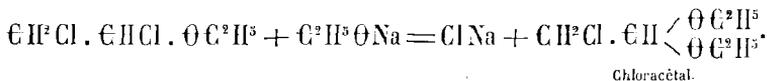
enfin une portion de ce même composé $\text{C}^{\text{H}}\text{Cl} \cdot \text{C}^{\text{H}} \left\langle \begin{array}{l} \text{O}^{\text{H}} \\ \text{O}^{\text{C}}\text{H}^5 \end{array} \right.$ échappe à ces deux altérations, et se retrouve dans les produits qui passent à la distillation au-dessous de 100°; mais sous l'influence de rectifications répétées cette portion diminue de plus en plus, en subissant la condensation formulée plus haut.

La réaction de la potasse caustique sur l'éther bichloré se ferait concurremment dans une autre direction, d'après l'équation

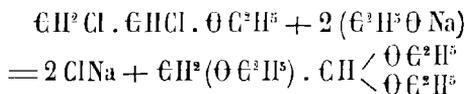


On obtient ainsi l'isomère bouillant à 150° de l'éther oxychloré précédent, isomère qui n'est pas apte à donner des termes condensés. La formation de ce dernier corps par l'action de l'eau seule n'est pas établie.

L'éthylate de sodium ou une solution alcoolique de potasse réagissent dans le sens normal, en provoquant la substitution du groupe $\text{O}^{\text{C}}\text{H}^5$ au chlore de l'éther bichloré. Suivant que l'on fait intervenir, pour 1 molécule d'éther bichloré, 1 molécule ou 2 d'éthylate, on a les réactions

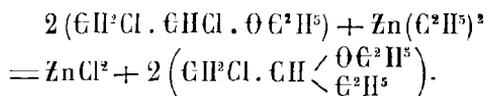


Chloracétal.



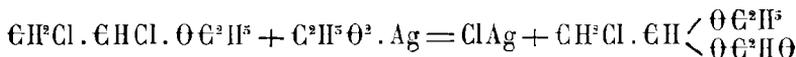
La réaction de l'éthylate sur l'éther bichloré est énergique, et doit être modérée par des additions progressives de l'éthylate et par refroidissement.

Le zinc-éthyle réagit énergiquement sur l'éther bichloré; on a

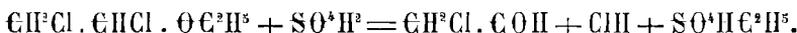


On étend le zinc-éthyle avec trois quarts de son poids d'éther anhydre et l'on fait couler goutte à goutte dans ce mélange l'éther bichloré, en refroidissant avec de la glace. Chaque goutte fait entendre le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau.

Avec l'acétate d'argent et l'éther bichloré, on a la réaction



Avec l'acide sulfurique concentré, on a facilement et nettement



Les auteurs ne s'accordent sur les résultats de l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther bichloré. Suivant Lieben, elle est nulle à froid ou sous l'influence d'une douce chaleur; en vase clos à 140°, PhCl^5 se transforme en PhCl^3 et en Cl^2 ; ce dernier réagissant sur l'éther bichloré fournirait ClH ainsi que des produits de substitution. Jacobsen a confirmé ces résultats, tandis qu'Abeljanz arrive à des conclusions opposées; d'après lui, le perchlorure de phosphore réagit énergiquement, même à froid, sur l'éther bichloré. Il se formerait du chlorure d'éthyle et de l'aldéhyde monochloré¹.

Toutes les réactions de l'éther bichloré s'expliquent naturellement si l'on admet que les 2 atomes de chlore appartiennent au même résidu éthyle. Avec cette notion, qui résulte de la possibilité de transformation en composés éthylés non chlorés (par l'acide sulfurique, par l'eau), deux cas sont encore possibles: les 2 atomes de chlore sont liés au même atome de carbone dans $\text{C}^2\text{H}^5 = \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2$ ou à 2 atomes distincts; la seconde hypothèse s'accorde seule avec les faits connus.

Éther trichloré, $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$.

On n'a pas obtenu l'éther trichloré pur en fractionnant les produits de l'action du chlore sur l'éther; l'éther bichloré est, en effet, le dernier terme distillable sans décomposition.

On peut cependant établir la présence de ce dérivé et se rendre compte de sa constitution: les fractions de l'éther bichloré brut qui ne passent pas au-dessous de 155° sont traitées par l'éthylate de sodium; le produit de la réaction soumis au fractionnement fournit du dichloroacétal pur $(\text{CHCl}^2 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right.)$ bouillant vers 185°, dont la forma-

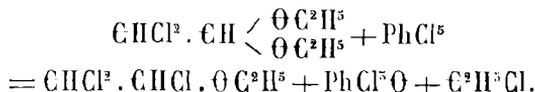
1. L'aldéhyde monochloré n'a pas été isolé à l'état de pureté, mais on a reconnu que le produit passé à la distillation entre 100 et 150°, traité par l'eau et neutralisé par l'hydrate de plomb, fournit par la distillation du liquide aqueux une huile à odeur forte et aldéhydique, que l'ébullition avec l'oxyde d'argent convertit en acide glycollique et que l'oxydation à l'air change en acide monochloracétique.

tion ne peut s'expliquer que par la présence du composé



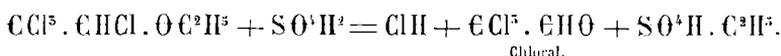
parmi les produits de l'action du chlore sur l'éther.

L'éther trichloré, qui bout à 167-168°, se prépare plus pur en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le dichloracétal :



Éther tétrachloré, C²HCl⁴ · O · C²H⁵.

Si, après avoir transformé l'éther en éther bichloré brut, on insiste sur l'action du chlore, sans toutefois la pousser à ses dernières limites, et en maintenant la température du liquide à 90°, on pourra, en traitant le liquide résultant par l'acide sulfurique, constater la formation de proportions notables de chloral ; d'où l'on est amené à déduire l'existence de l'éther tétrachloré CCl⁵ · C²HCl · O · C²H⁵ :

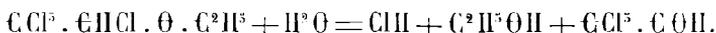


Ce composé, qui bout à 189°,7, s'obtient plus facilement par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcoolate de chloral :

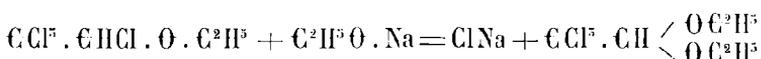


ou par l'action du chlore sur l'éther bichloré en présence de l'iode.

L'eau le dédouble en chloral, alcool et acide chlorhydrique :



L'éthylate de sodium ou l'alcool le convertissent en trichloracétal :

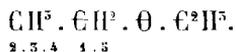


Éther pentachloré, C²Cl⁵ · O · C²H⁵.

C'est le terme final de l'action du chlore sur l'éther, à l'abri de la lumière. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, un peu épais, d'une densité de 1,645.

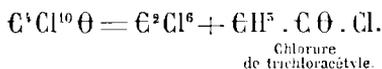
D'après les produits de son dédoublement, on reconnaît que les 5 atomes de chlore appartiennent au même groupe éthyle. Son point d'ébullition est situé entre 190 et 210° ; il ne peut du reste pas être distillé sans décomposition.

En représentant par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5 l'ordre dans lequel les 5 atomes d'hydrogène du groupe éthyle se laissent successivement remplacer par du chlore, l'expression suivante résume la marche du phénomène :



Éther perchloré, $\text{C}^4 \text{Cl}^0 \text{O}$.

Par l'action du chlore sec sur l'éther anhydre, sous l'influence successive de la lumière diffuse et directe, on obtient tantôt de l'éther perchloré, tantôt du sesquichlorure de carbone. Malaguti, qui a fait de nombreuses recherches sur cette question, n'a pu démêler les conditions précises dans lesquelles on obtient l'un ou l'autre dérivé. La production du sesquichlorure de carbone s'explique du reste aisément par un doublement de l'éther perchloré, d'après l'équation



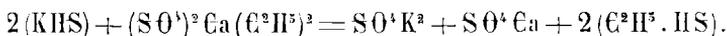
L'éther perchloré est solide, cristallisé en écailles, fusible à 69°.

On a signalé l'existence d'un éther hexachloré et d'un éther octochloré, obtenus aux dépens des dérivés chlorés de l'aldéhyde, ainsi que des dérivés di, tétra, octo et perbromé. L'histoire de ces corps n'offre pas assez d'intérêt pour mériter plus de développements¹.

Éthylmercaptan, $\text{C}^2 \text{H}^5 \cdot \text{HS}$.

Sulphydrate d'éthyle. — Liquide incolore, d'une odeur alliée insupportable; densité = 0,835 à 21°; bout à 36°,2; très peu soluble dans l'eau.

Liebig l'a obtenu par la distillation au bain-marie d'un mélange équivalent de solutions concentrées de sulphydrate de potassium et de sulféthylate de chaux :

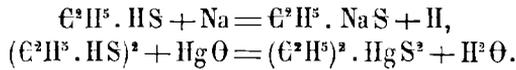


Pour isoler le monosulfure d'éthyle qui prend naissance en même temps, on transforme le mercaptan en composé sodique $\text{C}^2 \text{H}^5 \cdot \text{NaS}$, en faisant réagir le sodium sur une solution alcoolique ou étherée du produit brut. Le résidu solide de l'évaporation à sec est repris par l'eau. Le sulfure d'éthyle est enlevé par agitation avec de la benzine; enfin on distille le liquide aqueux, après addition d'acide sulfurique étendu.

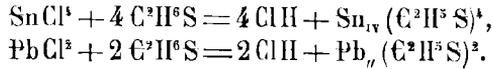
Le mercaptan est caractérisé par la facilité avec laquelle il donne des

¹ Voir Paterno et Pisati, *Jahresber.*, 1871, p. 508; Roth, *Berichte*, t. VIII, p. 1017; Kessel, *Berichte*, t. X, p. 1671.

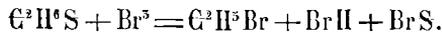
dérivés métalliques, soit par l'action des métaux alcalins, avec dégagement d'hydrogène, soit par l'action des oxydes :



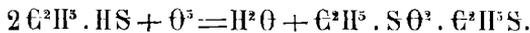
Il réagit sur divers chlorures anhydres, tantôt en donnant des produits d'addition ($\text{TiCl}^3 \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{S}$; $\text{TiCl}^3 \cdot 2 \text{C}^2\text{H}^5\text{S}$), tantôt avec élimination d'acide chlorhydrique :



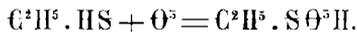
Avec le brome on a



L'acide nitrique faible (densité = 1,23) le convertit en éther de l'acide thiéthylsulfonique,



L'acide nitrique concentré donne l'acide éthylsulfonique,



Cet acide ou plutôt son sel de sodium est converti par le perchlorure de phosphore en chlorure correspondant,



que l'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique) ramène à l'état de mercaptan,

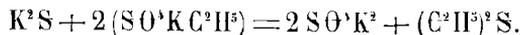


Sulfure d'éthyle, $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{S}$.

Liquide incolore; odeur fétide; densité = 0,8367 à 0°; bout à 91°; insoluble dans l'eau.

Il s'obtient :

1° Par distillation d'un mélange de sulfure alcalin et d'éthylsulfate; dans ce cas il est toujours souillé par plus ou moins de mercaptan :

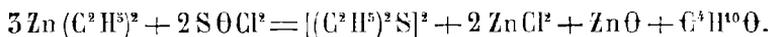


2° Par distillation sèche du composé mercurique $(\text{C}^2\text{H}^5\text{S})^2\text{Hg}_{\text{II}}$:



c'est le procédé le plus avantageux.

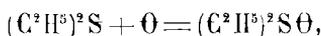
5° Par l'action du chlorure de thionyle sur le zinc-éthyle :



La réaction est assez vive. On dirige sur le zinc-éthyle un courant d'acide carbonique chargé de vapeurs de chlorure de thionyle; la masse est ensuite additionnée d'eau et distillée. L'huile surnageante est presque uniquement formée de sulfure d'éthyle.

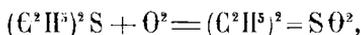
Comme tous les sulfures, le sulfure d'éthyle est neutre et ne réagit pas sur les oxydes métalliques; le sodium est sans action sur lui.

L'acide azotique étendu (densité = 1,20) le convertit en un oxyde,



constituant un liquide épais, soluble dans l'eau, se décomposant par la distillation et que l'hydrogène naissant, dégagé par un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique, ramène à l'état de sulfure.

Avec l'acide nitrique fumant on fixe 2 atomes d'oxygène,



en formant l'éthylsulfone [tables rhombes, fusibles à 70°; bouillant à 248° sans décomposition, solubles dans 6,4 parties d'eau à 16°].

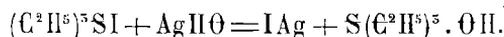
Par l'action du chlore on a obtenu des dérivés de substitution :

$(\text{C}^2 \text{H}^5 \text{Cl}^2)^2 \text{S}.$	Bout de	167-172°
$(\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}^5)^2 \text{S}.$	—	189-192°
$(\text{C}^2 \text{H Cl}^4)^2 \text{S}.$	—	217-222°
$(\text{C}^2 \text{Cl}^3)^2 \text{S}.$	(Riche).	

Avec le brome et les iodures alcooliques, on forme par addition des composés cristallisables :

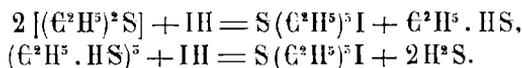


L'iodure de triéthylsulfine se présente sous forme de tables rhombes, solubles dans l'eau, que l'oxyde d'argent humide convertit en hydrate d'oxyde de triéthylsulfine,



Cet hydrate est une base énergique.

Le même iodure de triéthylsulfine prend naissance par l'action de l'acide iodhydrique sur le sulfure d'éthyle, ou sur le mercaptan; dans le premier cas il se sépare du mercaptan :



Le sulfure d'éthyle s'unit à certains chlorures et iodures.

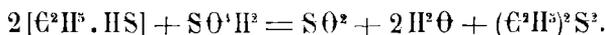
Polysulfure d'éthyle, $(C^2H^5)_2S^2$.

Huile à odeur d'ail; bout à 151^0 ; peu soluble.

Se forme :

1° Par distillation d'une solution concentrée d'éthylsulfate de potassium additionnée de bisulfure de potassium.

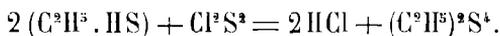
2° Par l'action de l'acide sulfurique monohydraté sur le mercaptan :



L'éthylène est absorbé à 100^0 par le chlorure de soufre, en donnant une huile jaune $(C^2H^5Cl)_2S^2$ (bisulfure bichloré).

Avec l'éthylène et le chlorure de soufre bouillant, on obtient le bisulfure tétrachloré $(C^2H^5Cl^2)_2S^2$.

Par l'action de solutions de mercaptan et de chlorure de soufre dans le sulfure de carbone, on donne naissance au tétrasulfure d'éthyle :

**Éthylmercaptan sélénié, $C^2H^5 \cdot HSe$.**

Liquide bouillant au-dessous de 100^0 ; odeur fétide; insoluble dans l'eau et plus dense que l'eau.

Se prépare comme le dérivé sulfuré correspondant, en remplaçant le sulfhydrate de potassium par le sélényhydrate.

Séléniure d'éthyle, $(C^2H^5)_2Se$.

Liquide insoluble dans l'eau; bout à 108^0 ; son odeur n'est pas désagréable.

Se prépare par l'action du séléniure de sodium sur l'éthylsulfate de potassium. Il donne des produits d'addition analogues à ceux dérivés du sulfure.

Tellurure d'éthyle, $(C^2H^5)_2Te$.

Liquide jaune-rougâtre; odeur désagréable; bout à 98^0 ; peu soluble dans l'eau.

Se prépare comme le séléniure, par l'action du tellurure de potassium sur l'éthylsulfate. Il se comporte vis-à-vis des réactifs comme le sulfure et le séléniure et donne des produits d'addition $(C^2H^5)_2Te\theta$; $(C^2H^5)_2TeCl^2$; $(C^2H^5)_3Fe \cdot IC^2H^5$; $(C^2H^5)_5Te \cdot \theta H$; $(C^2H^5)_5Te \cdot Az\theta^5$. (Voir *Tellurure de méthyle*.)

Il est à remarquer que les oxydes $(C^2H^5)_2Se\theta$ et $(C^2H^5)_2Fe\theta$ jouissent de propriétés basiques marquées, tandis que l'oxyde $(C^2H^5)_2S\theta$ est neutre.

ÉTHERS ÉTHYLIQUES A OXACIDES.

Nitrate d'éthyle, $\text{Az O}^5\text{C}^2\text{H}^5$.

Liquide bouillant à $86^{\circ},5$; densité à $0^{\circ} = 1,1522$.

Il se prépare généralement par l'action de l'acide azotique concentré (densité = 1,4) sur l'alcool. Pour éviter la formation d'acide nitreux, qui compliquerait l'éthérisation par une oxydation pouvant devenir tumultueuse, on ajoute au mélange du nitrate d'urée (Millon).

Lossen indique la marche suivante : L'acide nitrique pur, de densité = 1,4, est préalablement bouilli avec 15 grammes de nitrate d'urée par litre, puis refroidi. On mélange 400 grammes de cet acide avec 300 grammes d'alcool absolu commercial et 100 grammes de nitrate d'urée, et l'on distille dans une cornue tubulée jusqu'au départ de la moitié ou des deux tiers du liquide. A partir de ce point on continue la distillation, en laissant couler goutte à goutte dans la cornue, au moyen d'un entonnoir à robinet, un mélange fraîchement préparé de 400 grammes d'acide azotique et de 300 grammes d'alcool, mélange que l'on renouvelle à chaque fois que l'entonnoir se vide. On peut ainsi, en 24 heures, préparer plusieurs kilogrammes d'éther nitrique. Les 100 grammes de nitrate d'urée ajoutés au début suffisent pour la préparation de 5 à 7 kilogrammes d'éther. Celui-ci est lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et distillé avec précaution.

Nitrite d'éthyle, $\text{Az O}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

Liquide bouillant à 17° ; densité à $15^{\circ},5 = 0,900$; odeur agréable de reinette.

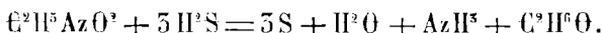
Dans le procédé de Black, on verse dans un flacon cylindrique 9 parties d'alcool à 83 p. 100, puis, au moyen d'un entonnoir effilé à longue douille, on laisse couler doucement au fond d'abord 4 parties d'eau distillée, puis 8 parties d'acide nitrique fumant, en ayant soin que les trois liquides, ainsi superposés par ordre de densités, ne se mélangent pas. Le flacon porte un tube recourbé, qui plonge dans l'alcool, afin d'absorber l'éther nitreux qui se dégage. Le tout est abandonné au repos à 15° . Le mélange d'acide et d'alcool s'effectue peu à peu, à travers la couche d'eau intermédiaire. Après 50 à 60 heures il ne reste plus que deux couches, l'inférieure composée d'acide étendu, la supérieure formée d'éther nitreux impur.

E. Kopp mélange volumes égaux d'alcool et d'acide nitrique et ajoute de la rognure de cuivre. La réaction, qui n'est jamais tumultueuse, s'achève sans le concours de chaleur extérieure. La vapeur lavée à

l'eau est séchée sur du chlorure de calcium et condensée dans un mélange réfrigérant.

Feldhas arrose 500 grammes de nitrite de potasse avec 1 litre d'alcool à 45 p. 100; le tout est refroidi à 0°; on y verse peu à peu un mélange de 500 grammes d'acide sulfurique, 500 grammes d'eau et 500 grammes d'alcool.

L'hydrogène sulfuré réduit l'éther nitreux en donnant de l'ammoniaque, de l'alcool, de l'eau et du soufre :



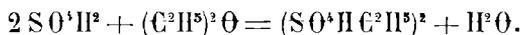
Sulfates d'éthyle. — 1° Sulfate acide, acide sulfovinique, $\text{S O}^4\text{H C}^2\text{H}^5$.

Liquide sirupeux, de saveur acide, soluble dans l'eau en toutes proportions.

Il prend naissance par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool absolu. En mélangeant parties égales des deux corps, et en chauffant au bain-marie pendant quelques heures, on ne parvient guère à éthérifier plus de la moitié de l'acide. Cette proportion atteint 77 p. 100 avec 3 molécules d'alcool pour 1 d'acide. Le mélange étendu de beaucoup d'eau est neutralisé par les carbonates de baryte, de plomb ou de chaux. Après filtration on concentre à une douce chaleur. Les sels alcalins s'obtiennent en précipitant la solution du sel calcique ou barytique par le carbonate alcalin correspondant.

L'acide est mis en liberté en précipitant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré ou celui de baryte par une quantité théorique d'acide sulfurique.

L'acide sulfovinique prend encore naissance par l'union directe de $\text{S O}^4\text{H}^2$ avec C^2H^5 et par l'action de $\text{S O}^4\text{H}^2$ sur l'éther :

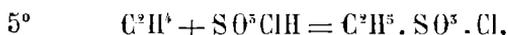
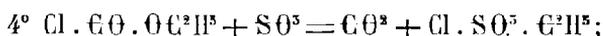


L'ébullition avec l'eau le décompose facilement, avec formation d'alcool et d'acide sulfurique. Il en est de même des sulfovinates, qui donnent de l'acide sulfurique, un sulfate et de l'alcool.

Les sulfovinates sont généralement solubles et cristallisables.

Le *chlorure* $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{S O}^5 \cdot \text{Cl}$, correspondant à l'acide sulféthylrique, est liquide et bout vers 152° en se décomposant partiellement.

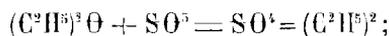
Plusieurs réactions peuvent servir à le former :



2° Sulfate neutre d'éthyle, $\text{S O}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2$.

Liquide à odeur de menthe poivrée; densité = 1,1837; bout à 208° avec décomposition partielle.

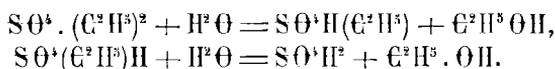
Pour le préparer, on dirige de l'acide sulfurique dans l'éther anhydre; il se forme en même temps de l'éther iséthionique,



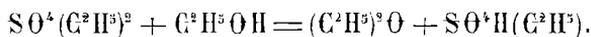
on a aussi



Chauffé avec de l'eau, il donne



Avec l'alcool on a

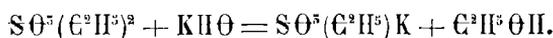
**Sulfites d'éthyle. — 1° Sulfite neutre, $\text{S O}^3(\text{C}^2\text{H}^5)^2$.**

Liquide bouillant à 161°,5; densité à 0° = 1,1065.

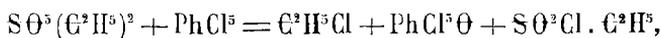
Pour le préparer, on laisse couler peu à peu 500 grammes de sous-chlorure de soufre chauffé à 60° dans 180 grammes d'alcool absolu. Le mélange est maintenu pendant 1 heure à 60° et ensuite distillé. Ce qui passe au-dessus de 150° est additionné d'un peu d'alcool absolu, abandonné pendant quelque temps au repos, puis fractionné.

2° Sulfite acide, $\text{S O}^5(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}$.

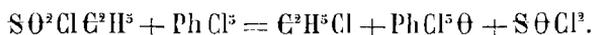
Le sel de potassium se prépare en décomposant l'éther neutre, à froid, par la potasse :



L'éther sulfureux neutre donne avec le perchlore de phosphore le chlorure correspondant à l'acide éthylsulfureux,



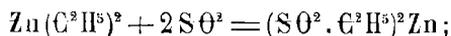
corps qu'une action prolongée du perchlore de phosphore transforme en chlorure de thionyle :



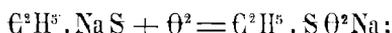
Acide éthylsulfonique, $\text{S}^{\ominus}\text{H}\text{C}^2\text{H}^5$.

Les sels de cet acide prennent naissance :

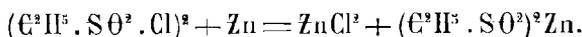
1° Par la réaction de l'acide sulfureux sur le zinc-éthyle :



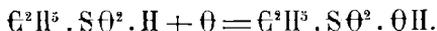
2° Par oxydation avec l'oxygène du mercaptan sodé :



3° En traitant par le zinc en poudre une solution alcoolique du chlorure correspondant à l'acide éthylsulfonique ($\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{S}\Theta^2\text{H}$) :



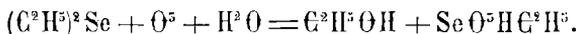
Les agents oxydants le convertissent en acide éthylsulfonique :

**Acide éthylsélénique, $\text{Se}\Theta^4\text{H}\text{C}^2\text{H}^5$.**

Composé acide très peu stable, formé par la réaction de l'acide sélénique sur l'alcool absolu. Il fournit des sels cristallisés.

Acide éthylsélénieux, $\text{Se}\Theta^3\text{H}\text{C}^2\text{H}^5$.

Il prend naissance par oxydation du séléniure d'éthyle au moyen de l'acide nitrique :

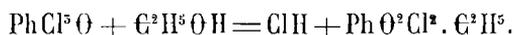
**Éthers phosphoriques. — 1° Acide éthylphosphorique, $\text{Ph}\Theta^4 \cdot \text{H}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$.**

Il prend naissance :

1° Par l'action de l'acide phosphorique normal $\text{Ph}\Theta^4\text{H}^3$ sur l'alcool à 95 p. 100 (parties égales), à 60°. La masse étendue est neutralisée par le carbonate de baryte ;

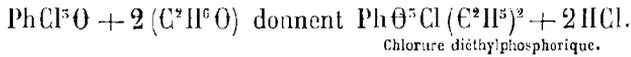
2° Par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'alcool absolu ou sur l'éther.

Le chlorure correspondant $\text{Ph}\Theta^3 \cdot \text{Cl}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$ se prépare par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'alcool :

**2° Acide diéthylphosphorique, $\text{Ph}\Theta^4\text{H}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$.**

Dans l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'alcool absolu, on

obtient en même temps l'acide diéthylphosphorique, l'acide monoéthylphosphorique et l'éther phosphorique :



3° Éther phosphorique, Ph Θ^4 (C 2 H 5) 5 .

Liquide bouillant à 205°; densité = 1,072; l'eau le décompose en donnant l'acide diéthylphosphorique.

Il se forme :

1° Par l'action de l'iode d'éthyle sur le phosphate tribasique d'argent :



2° Au moyen de l'oxychlorure de phosphore réagissant sur l'éthylate de sodium :



3° Par décomposition sèche du diéthylphosphate de plomb;

4° Par l'action de l'alcool sur l'acide phosphorique anhydre.

DÉRIVÉS ÉTHYLÉS DES ACIDES THIOPHOSPHORIQUES. — GÉNÉRALITÉS.

Carius a montré le premier que, par l'action du pentasulfure de phosphore sur les alcools, on forme des éthers phosphoriques dans lesquels le soufre remplace plus ou moins l'oxygène. Il a préparé la plupart des dérivés sulfurés se rattachant à l'acide phosphorique normal. Le mode de production et les réactions chimiques de ces produits sulfurés sont analogues au mode de formation et aux réactions des composés oxygénés correspondants. Les mercaptans forment des éthers de la même manière que les alcools.

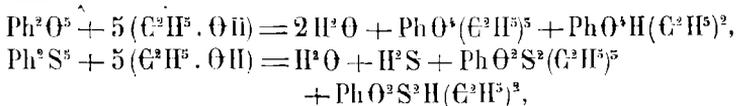
Les éthers phosphoriques et thiophosphoriques neutres ainsi que les acides phosphoriques et thiophosphoriques prennent naissance :

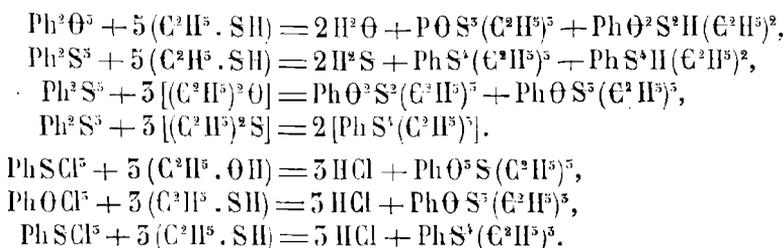
1° Par l'action de Ph 3 Θ 5 ou de Ph 3 S 5 sur les alcools ou sur les mercaptans;

2° Par l'action de Ph 2 Θ 5 ou de Ph 2 S 5 sur les oxydes ou les sulfures des radicaux alcooliques;

3° Par l'action de PhΘCl 5 ou de PhSCl 5 sur les alcools ou sur les mercaptans.

EXEMPLES :



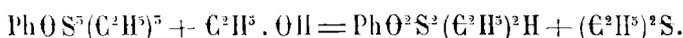


Les éthers neutres dérivés de l'acide phosphorique normal sont liquides, non solidifiables à -18° , à odeur épicee se rapprochant d'autant plus de l'odeur alliacee qu'ils renferment plus de soufre.

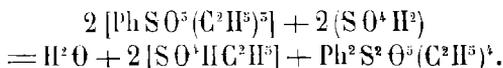
L'éther oxygéné et l'éther persulfuré sont volatils sans décomposition ; le dernier vers 200° . Les termes intermédiaires, oxysulfurés, se décomposent par la distillation. Vers 160° ils dégagent du sulfure d'éthyle (l'éther monothiophosphorique $\text{Ph}\text{O}^2\text{S}(\text{C}^2\text{H}^5)^5$ donne en même temps de l'oxyde d'éthyle). Les éthers mono et dithiophosphoriques se laissent entraîner par la vapeur d'eau ; les éthers tri et tétrathiophosphoriques se décomposent par l'ébullition avec l'eau en donnant SH^2 et $\text{SH} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$.

Sous l'influence des alcalis et des sulfures alcalins en solutions alcooliques, on convertit les éthers thiophosphoriques en acides thiophosphoriques diéthylés renfermant la même proportion de soufre.

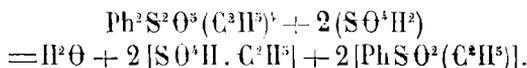
Chauffés avec de l'alcool en vase clos, les éthers thiophosphoriques se transforment en un acide diéthylé contenant 4 atome de soufre de moins que l'éther initial :



Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré les éthers thiophosphoriques perdent, pour deux molécules, les éléments d'une molécule d'oxyde d'éthyle et se changent en dérivés thio de l'éther éthyldiphosphorique :

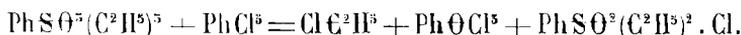


L'action étant poussée plus loin, on obtient les éthers de la série métaphosphorique :

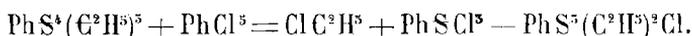


L'éther éthyldétrathiophosphorique n'offre pas ces réactions.

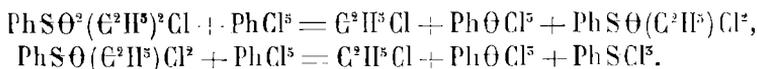
Le perchlorure de phosphore mis en contact avec les éthers neutres dérivés de l'acide phosphorique normal donne du chlorure d'éthyle et de l'oxychlorure de phosphore :



Avec l'éther tétrathiophosphorique, l'oxychlorure est remplacé par du sulfochlorure :



L'action du perchlorure de phosphore ne s'arrête pas là :



Les éthers thiophosphoriques neutres s'unissent aux chlorures et aux iodures de plomb, d'argent et de mercure, pour former des composés très bien cristallisés.

Les acides mono et dithiophosphoriques diéthylés constituent des liquides épais très acides, cristallisant lentement dans le vide sec, déliquescents et d'une odeur butyrique.

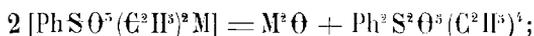
L'acide tétrathiophosphorique diéthylé cristallise en prismes jaunes, transparents et déliquescents.

Ces trois acides, ainsi que l'acide trithiophosphorique diéthylé, chauffés à 100° ou bouillis en solutions aqueuses, se décomposent en dégageant du mercaptan. Leurs sels s'obtiennent par neutralisation directe avec l'oxyde ou le carbonate de la base ou par double décomposition.

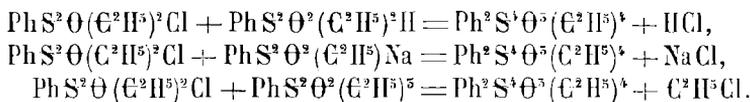
Les chlorures correspondants aux acides diéthylés sont des liquides denses, à odeur forte, décomposables par l'eau et les alcalis.

On obtient les éthers thiopyrophosphoriques :

- 1° En enlevant 1 molécule d'oxyde d'éthyle à 2 molécules d'un éther neutre thiophosphorique tribasique, par l'action de l'acide sulfurique ;
- 2° En enlevant $\text{M}^2\Theta$ à 2 molécules d'un sel diéthylé :

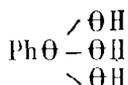


- 3° Par l'action des chlorures des acides diéthylés sur les acides diéthylés, leurs sels ou les éthers neutres triéthylés :

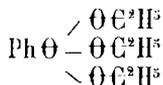


On pouvait espérer voir surgir des cas d'isomérisie dépendant des positions relatives occupées par le soufre et l'oxygène.

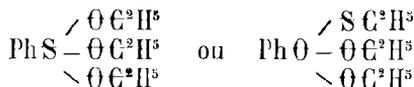
En effet, en écrivant l'acide phosphorique normal comme d'habitude



le dérivé triéthylé est



L'éther neutre monothionique peut être



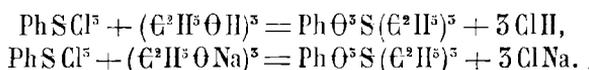
L'expérience tend à établir la non-existence d'isomères de cet ordre ou plutôt l'équivalence de ces deux formules.

Acide monothiophosphorique tribasique, Ph S O⁵ H⁵ ¹.

1° Éther neutre, Ph O⁵ S (C² H⁵)⁵.

Liquide insoluble dans l'eau, à odeur de térébenthine.

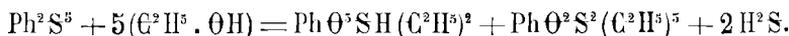
Il se forme dans la réaction



2° Éther acide diéthylé, Ph O⁵ S H (C² H⁵)².

Liquide huileux, épais, à réaction fortement acide.

Se prépare par l'action du quintisulfure de phosphore sur l'alcool :



3° Éther acide monéthylé, Ph O⁵ S . H² . (C² H⁵)².

Liquide oléagineux, insoluble dans l'eau.

Se forme en même temps que l'éther neutre par l'action de Ph S Cl⁵ sur l'alcool.

Acide dithiophosphorique. — 1° Éther neutre, Ph O² S² (C² H⁵)⁵.

Il prend naissance en même temps et dans les mêmes conditions que l'éther acide diéthylé de l'acide monothiophosphorique.

Liquide huileux, dense et insoluble.

2° Éther acide diéthylé, Ph O² S² H (C² H⁵)².

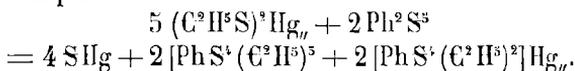
Liquide épais, très acide.

1. Voir Carius, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXII, p. 199.

Acide perthiophosphorique. — Éther neutre, $\text{PhS}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^5$.

Liquide oléagineux, jaune.

Il se forme par l'action du persulfure de phosphore PhS^5 sur le mercaptan mercurique :



On voit qu'en même temps que l'éther neutre, on obtient un sel mercurique de l'acide perthiophosphorique diéthyli. Ce sel très instable n'a pu être isolé. Il se sépare en cristaux, en mélange avec le sulfure de mercure produit dans la même réaction.

Avec le mercaptan et le quintisulfure de phosphore, on a simultanément



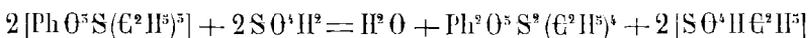
Ce dernier, ou *acide perthiophosphorique* diéthyli, cristallise en prismes transparents jaunes et déliquescents.

Éther neutre éthyldiphosphorique, $\text{Ph}^2\text{O}^7(\text{C}^2\text{H}^5)^4$.

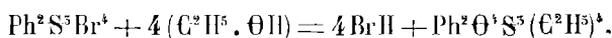
Liquide soluble dans l'eau, volatil avec décomposition partielle.

Préparation. — Action de l'iodure d'éthyle sur le pyrophosphate d'argent. A l'éther pyrophosphorique se rattachent des composés sulfurés dans lesquels S remplace plus ou moins O.

1° $\text{Ph}^2\text{O}^5\text{S}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^4$. — Liquide oléagineux, soluble, volatil avec décomposition partielle. Il se forme d'après l'équation



2° $\text{PhO}^4\text{S}^3(\text{C}^2\text{H}^5)^4$. — Obtenu d'après l'équation



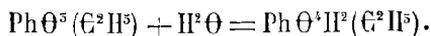
3° $\text{Ph}^2\text{O}^3\text{S}^3(\text{C}^2\text{H}^5)^4$. — Cristaux fusibles à 71°, 2.

Cet éther se dédouble très facilement, en fixant 1 molécule d'eau, en acide $\text{PhO}^5\text{S}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{H}$ et en acide $\text{PhS}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{H}$.

Éther éthylmétaphosphorique, $\text{PhO}^5(\text{C}^2\text{H}^5)^4$.

Liquide étheré, incolore, volatil au-dessous de 100°.

L'eau le convertit en acide monéthylphosphorique,



Il se prépare par l'action de l'iodure d'éthyle sur le métaphosphate de plomb.

L'*éther éthylthiométaphosphorique* $\text{PhO}^3\text{S}(\text{C}^2\text{H}^5)$ résulte de l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther $\text{PhO}^5\text{S}(\text{C}^2\text{H}^5)^5$:



Éther éthylphosphoreux, $\text{PhO}^5(\text{C}^2\text{H}^5)^5$.

Liquide bouillant à 188°.

Il se forme par l'action du trichlorure de phosphore sur l'éthylate de sodium délayé dans l'éther.

Le composé jaune, cristallisable en beaux prismes, formé par l'action de PhCl^3 PtCl^3 sur l'alcool absolu, représente une combinaison de l'éther phosphoreux avec le sous-chlorure de platine.

Acide éthylphosphoreux, $\text{PhO}^5\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$.

Il prend naissance par l'action du trichlorure de phosphore sur l'alcool aqueux en excès.

Le chlorure correspondant $\text{PhO}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{Cl}^2$ résulte de l'action du trichlorure sur l'alcool absolu.

Avec 1 molécule de trichlorure pour 2 molécules d'alcool, on a



L'*éther éthylperthiophosphoreux* $\text{PhS}^5(\text{C}^2\text{H}^5)^5$ résulte de l'action du trichlorure de phosphore sur le mercaptan

Liquide bouillant de 240 à 280°, décomposable par l'eau en mercaptan et en acide phosphoreux :



On obtient en même temps le chlorure de l'acide éthylthiophosphoreux, sous la forme d'un liquide bouillant à 174°, que l'eau décompose en acide phosphoreux et en mercaptan :



Éther arsénique, $\text{AsO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^5$.

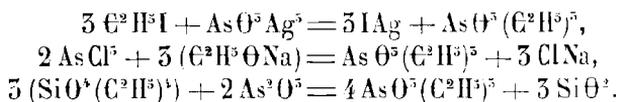
Obtenu par Crafts par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'arséniate d'argent.

Il bout de 235 à 238°. L'eau le décompose en alcool et en acide arsénique.

Éther éthylarsénieux, $\text{As O}^{\text{v}} (\text{C}^2\text{H}^5)^5$.

Liquide bouillant de 165 à 165°; décomposable par l'eau.

Se forme dans les réactions suivantes :

**Éther éthylborique**, $\text{Bo O}^{\text{v}} (\text{C}^2\text{H}^5)^5$.

Liquide bouillant à 120°.

Se prépare par l'action du chlorure de bore sur l'alcool absolu.

Borate monéthylrique, $\text{Bo O}^{\text{v}} \text{C}^2\text{H}^5$.

Liquide sirupeux.

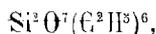
Obtenu en chauffant l'éther borique avec l'acide borique anhydre.

Éther éthylsilicique, $\text{Si O}^{\text{v}} (\text{C}^2\text{H}^5)^4$.

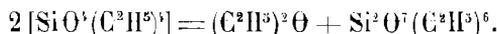
Liquide bouillant à 165°.

Il se forme par saturation de l'alcool avec le chlorure de silicium. L'eau le décompose lentement en alcool et en acide silicique.

On obtient en même temps l'éther disilicique hexaéthylé,



liquide bouillant de 250 à 255° :



Par l'action progressive de Si Cl^4 sur l'éther silicique normal, on forme :

La monochlorhydrine $\text{Si O}^{\text{v}} (\text{C}^2\text{H}^5)^5 \text{Cl}$, bouillant à 156°.

La dichlorhydrine $\text{Si O}^{\text{v}} (\text{C}^2\text{H}^5)^4 \text{Cl}^2$, bouillant à 137°.

La trichlorhydrine $\text{Si O}^{\text{v}} (\text{C}^2\text{H}^5)^3 \text{Cl}^3$, bouillant à 104°.

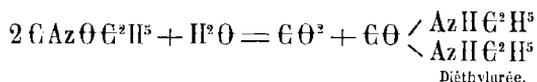
Éther éthylecyanique (iso), éthylcarbonylamine, $\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6 \text{O}^{\text{v}} \\ \text{C}^2 \text{H}^5 \end{array} \right.$.

Liquide incolore, bouillant à 62°; densité = 0,8981; odeur forte et irritante.

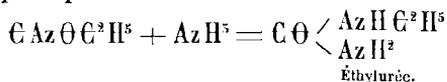
Pour le préparer, on distille au bain d'huile un mélange intime de 2 parties de sulfovinat de potassium et de 1 partie de cyanate de potasse sec. A 180° la réaction commence, la masse fond en émettant des vapeurs

blanches que l'on condense dans des récipients bien refroidis. Le liquide distillé est rectifié au thermomètre, en arrêtant lorsque le thermomètre marque 100°. A cette température l'éther cyanique a entièrement passé; le résidu dans la cornue se prend en cristaux d'éther cyanurique. Le liquide distillé au-dessous de 100° est rectifié à nouveau.

L'éther cyanique pur n'éprouve pas d'altération spontanée; avec l'eau on a

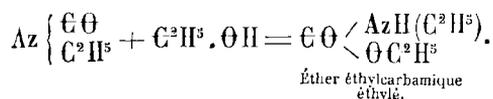


avec l'ammoniaque aqueuse on a

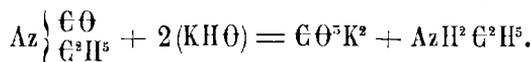


Les amines primaires et secondaires réagissent d'une façon analogue.

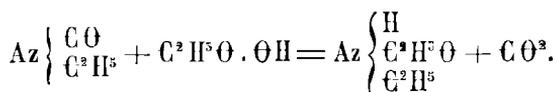
Avec l'alcool absolu à 100°, en tube scellé, il se forme de l'éthyluréthane bouillant à 175° :



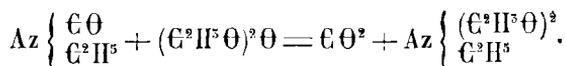
Avec la potasse en solution aqueuse on obtient l'éthylamine :



Avec l'acide acétique monohydraté il se forme de l'éthylacétamide :



Avec l'acide acétique anhydre on obtient la diacétamide éthylée :



L'éther isocyanique impur se convertit toujours plus ou moins rapidement en éther isocyanurique solide.

L'éthylate de sodium agit énergiquement, en provoquant la transformation de l'éther cyanique en éther cyanurique.

Éther cyanique normal, $\text{C Az } \Theta \cdot \text{C}^2 \text{H}^5$.

Liquide décomposable par la distillation; densité à 15° = 1,1271; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Cloëz l'a obtenu en dirigeant des vapeurs de chlorure de cyanogène dans l'alcool absolu tenant en dissolution de l'éthylate de sodium.

Les alcalis le dédoublent en alcool et en cyanate. Au bout d'un certain temps il se convertit partie en isocyanurate d'éthyle et partie en cyanurate d'éthyle.

Éther éthylisocyanurique, $C^5O^5 \cdot Az^5 \cdot (C^2H^3)^5$.

Prismes rhombiques, fusibles à 75° ; il bout à 276° et se laisse facilement entraîner par la vapeur d'eau; soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude.

On l'obtient : par transposition moléculaire de l'éther isocyanique; par la distillation d'un mélange de cyanurate de potasse et d'éthylsulfate; par l'action de l'iodure d'éthyle sur le cyanurate d'argent.

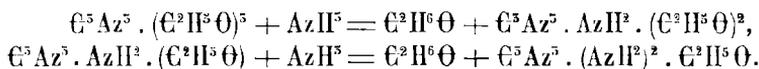
Les alcalis le dédoublent en carbonate et en éthylamine. Avec l'éthylate de sodium il donne de l'éthylène, de l'éthylamine, de la triéthylguanidine et du triéthylbiuret.

L'éther normal éthylcyanurique $C^5Az^5 \cdot O^5 \cdot (C^2H^3)^5$ prend naissance par transposition moléculaire de l'éther cyanique normal. On n'a pas pu l'isoler à l'état de pureté; mais en chauffant l'éther cyanique normal brut avec de l'ammoniaque à 100° , en tube fermé, on a obtenu deux termes dérivés :

1° L'éther amidodiéthylique $C^5Az^5 \cdot AzH^3 \cdot (C^2H^3O)^2$. Prismes fusibles à 97° , solubles.

2° L'éther diamidoéthylrique $C^5Az^5 \cdot (AzH^2)^2 \cdot C^3H^5O$. Cristaux fusibles à $190-200^{\circ}$.

On a



Éther éthylsulfocyanique normal, $C \cdot Az \cdot S \cdot C^2H^5$.

Liquide incolore, bouillant à 42° ; densité à $0^{\circ} = 1,0530$; insoluble dans l'eau, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther.

On distille un mélange de parties égales de sulfovinat de chaux et de sulfocyanure de potassium, tous deux en solution concentrée. Le liquide jaunâtre obtenu est lavé à l'eau, séché au chlorure de calcium et rectifié. On emploie dans cette préparation les mêmes précautions que dans celle du sulfocyanure méthylique.

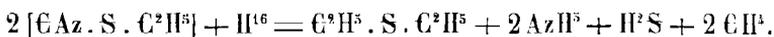
Il est plus avantageux de distiller un mélange équivalent de sulfocyanure de potassium et d'éthylsulfate de potassium.

L'hydrogène naissant, dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique, fournit des produits assez nombreux, dont la formation se laisse représenter par les équations suivantes :

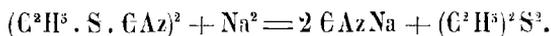
1° Réaction principale :



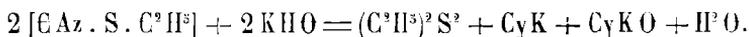
2° Réactions secondaires :



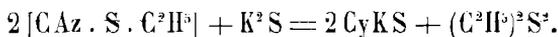
Avec le sodium, il se forme nettement du cyanure de sodium et du bisulfure d'éthyle :



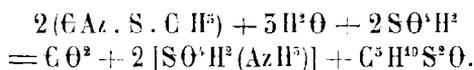
L'action des hydrates alcalins est de même ordre ; on obtient du bisulfure et au lieu de cyanure un mélange de cyanure et du cyanate :



Avec une solution alcoolique de potasse, on forme également du bisulfure, du cyanure et, en plus, les produits de décomposition du cyanate (ammoniaque et acide carbonique). Le sulfure de potassium donne



Un mélange de 2 volumes d'acide sulfurique concentré et de 1 volume de sulfocyanure d'éthyle s'échauffe peu à peu, en dégageant de l'acide carbonique. Si l'on opère sur de grandes quantités de produit, la réaction ne tarde pas à devenir tumultueuse et explosive ; aussi convient-il de n'employer que 10 à 15 grammes d'éther. Les produits de la réaction sont l'acide carbonique, du sulfate d'ammoniaque et un liquide huileux, que l'on sépare en distillant avec de l'eau. Ce dernier bout à 196-197° et offre la composition du xanthogénate d'éthyle. On a



L'huile précédente n'est qu'un isomère du xanthogénate d'éthyle.

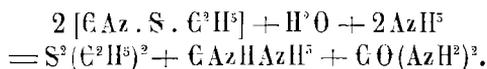
Les deux formules ci-jointes montrent les différences de constitution des deux produits :



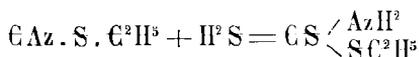
L'acide azotique ou un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse transforme l'éther sulfocyanique en acide étylsulfonique $\text{C}^2\text{H}^5 . \text{SO}^3\text{H}$. On chauffe doucement, dans une cornue munie d'un réfrigérant à reflux, un mélange de parties égales de sulfocyanure d'éthyle et d'acide azotique moyennement concentré. La réaction est assez vive au début ; il convient de n'opérer que sur 30 ou 40 grammes de matière. Après 3 ou 4 heures, on évapore dans une capsule pour chasser l'acide azotique, on étend d'eau, on neutralise par le carbonate de baryte et on

concentre après filtration. L'éthylsulfonate de baryte $\text{C}^2\text{H}^5\text{S O}^2 \frac{\text{Ba}}{2}$ se sépare en cristaux.

L'ammoniaque aqueuse à 100° donne du bisulfure d'éthyle, de l'urée, de l'acide oxal que et des produits bruns :



L'hydrogène sulfuré donne du thiocarbamate d'éthyle :



L'iodeure de méthyle ou d'éthyle à 105° donne de l'iodeure de triéthylsulfine et d'autres produits.

Le sulfocyanure d'éthyle s'unit à l'acide bromhydrique.

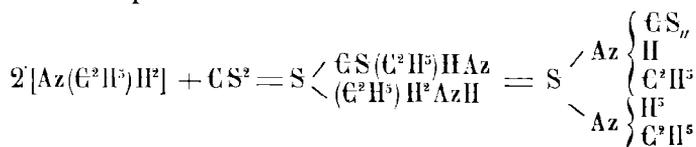
Le *sulfocyanure d'éthyle monochloré* prend naissance par l'action du sulfocyanure de potassium sur le chlorobromure d'éthylène :



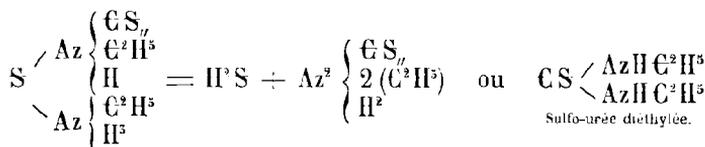
Éthylsulfocarbylamine, Az $\begin{cases} \text{CS} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{cases}$

Ce composé, isomère du sulfocyanure d'éthyle, est liquide, incolore ; il bout à 134°.

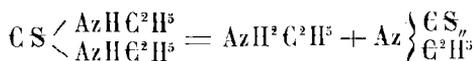
Pour le préparer, on ajoute du sulfure de carbone à une solution alcoolique d'éthylamine ; la masse s'échauffe et devient neutre, puis dépose, si on a employé une solution assez concentrée d'éthylamine, des tables à six pans. On a



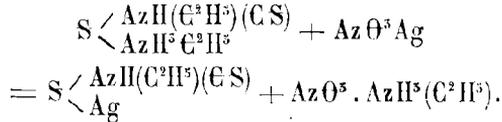
Ce sel se décompose facilement par la chaleur, d'après l'équation



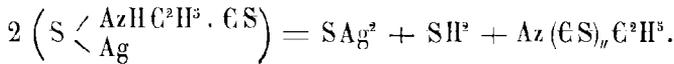
Enfin, la sulfo-urée diéthylée chauffée avec de l'acide phosphorique anhydre se scinde en éthylamine et en éthylsulfocarbylamine :



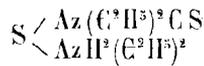
Voici une variante du procédé précédent. L'éthylsulfocarbamate d'éthylamine, formé par l'action du sulfure de carbone sur l'éthylamine, est converti en sel d'argent par précipitation au moyen du nitrate d'argent :



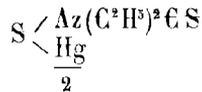
Le sel d'argent se dédouble facilement par ébullition avec l'eau, d'après l'équation



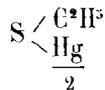
On remplace avantageusement le nitrate d'argent par le bichlorure de mercure, et, au lieu d'éthylamine pure, on se sert du mélange des bases éthylées obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque alcoolique. En effet, la diéthylamine agit aussi sur le sulfure de carbone en donnant un sel de la forme



qui avec le bichlorure de mercure donne le sel mercurique



décomposable par la chaleur en mercaptan mercurique

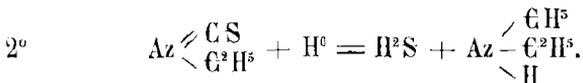
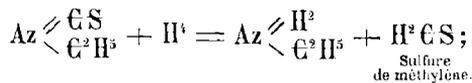


et en éthylsulfocarbamine.

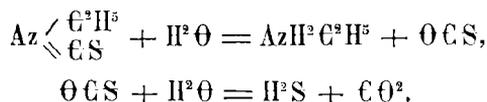
Ce corps se distingue de son isomère par une odeur très forte et irritante, par son action brûlante sur la peau, et surtout par la facilité avec laquelle il s'unit à l'ammoniaque et aux ammoniaques composées.

L'éthylsulfocarbamine traitée en solution alcoolique par le zinc et l'acide chlorhydrique (hydrogène naissant) subit deux ordres de transformations :

1° Réaction principale



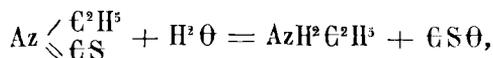
Chauffée à 200° avec de l'eau en vase clos, pendant 8 à 10 heures, l'éthylsulfocarbylamine s'hydrate en donnant de l'éthylamine, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. On a successivement



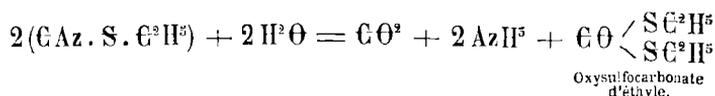
L'acide chlorhydrique concentré provoque la même réaction, mais plus facilement.

L'acide sulfurique concentré mélangé à l'éthylsulfocarbylamine occasionne une réaction très vive, presque explosive. Le gaz qui se dégage abondamment offre tous les caractères de l'oxysulfure de carbone; il reste dans l'appareil du sulfate d'éthylamine.

On a donc



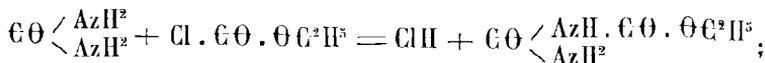
tandis qu'avec l'éther éthylsulfocarbonique on a



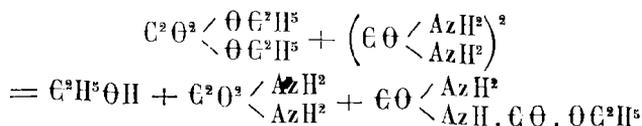
Fines aiguilles, très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, peu solubles dans l'éther froid; fond à 190-191°, sublimable en partie avec décomposition en alcool et acide cyanurique.

Il prend naissance :

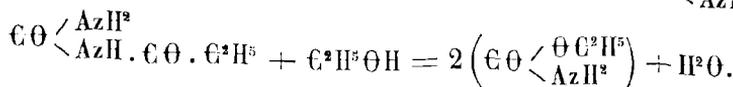
- 1° Par l'action des vapeurs cyaniques sur l'alcool absolu (voir p. 153);
- 2° Par l'action de l'éther éthylechloroformique sur l'urée :



- 3° Par l'action de l'éther oxalique sur l'urée :



Chauffé à 160° avec de l'alcool, il se change en uréthane, $\text{CO} \begin{array}{l} \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagup \text{AzH}^2 \end{array}$

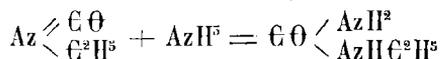


URÉES ÉTHYLIQUES.

Urée monoéthylée, $\text{C}\Theta \left\langle \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \\ \text{AzC}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$

Prismes monocliniques, fusibles à 92°, déliquescents, très solubles dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine bouillante; insolubles dans l'éther anhydre.

Se forme dans l'action de l'ammoniaque sur l'éther éthylisocyanique :

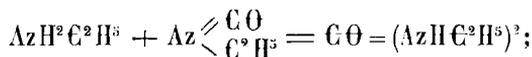


Urée diéthylée symétrique, $\text{C}\Theta \left\langle \begin{array}{l} \text{AzHC}^2\text{H}^5 \\ \text{AzHC}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$

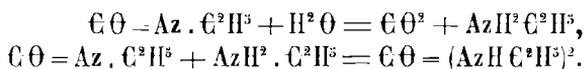
Prismes fusibles à 112°,5; point d'ébullition 263°. Très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Se forme :

1° Par l'action de l'éthylamine sur l'éther éthylisocyanique :

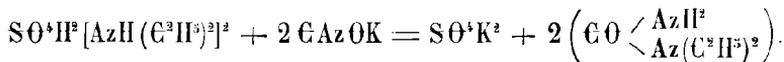


2° Par l'action de l'eau sur le même éther. L'éthylamine mise en liberté par suite de l'hydratation réagit à l'état naissant sur une partie du produit :



Urée diéthylée dissymétrique, $\text{C}\Theta \left\langle \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \\ \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \end{array} \right.$

Elle prend naissance par l'action réciproque du sulfate de diéthylamine sur le cyanate de potasse en solution aqueuse :



Les alcalis la dédoublent en acide carbonique, ammoniaque et diéthylamine.

Urée triéthylique, $\text{C}\Theta \left\langle \begin{array}{l} \text{AzHC}^2\text{H}^5 \\ \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \end{array} \right.$

Cristaux fusibles à 65°; bout à 235°.

Se forme par l'action de la diéthylamine sur l'éther éthylisocyanique.



Liquide bouillant à 205°.

On n'a pu l'obtenir que par l'action de l'oxychlorure de carbone sur une solution de diéthylamine.

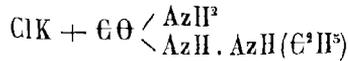


Fond à 52° et bout à 207°.

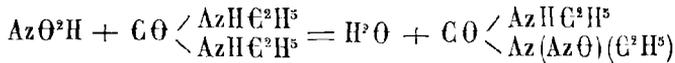
Se forme par l'action de la méthylamine sur l'éther éthylysocyanique.

Urées éthyldiaziniques.

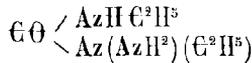
Le chlorhydrate d'éthyldiazine $\text{HCl} \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{AzHC}^2\text{H}^5$ réagit en solution aqueuse sur le cyanate de potasse $\text{Az} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}\Theta \\ \text{K} \end{array} \right.$, pour donner



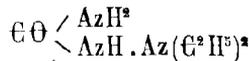
L'acide azoteux transforme la diéthylurée symétrique en nitroso-diéthylurée :



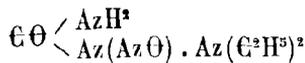
Dans une dissolution contenant 50 grammes de diéthylurée, 35 grammes d'acide sulfurique et 200 grammes d'eau, on ajoute peu à peu en refroidissant la dose théorique d'azotite de soude. Le produit se sépare sous la forme d'une huile rouge. En réduisant ce corps par le zinc en poudre et l'acide acétique, on forme par la réaction régulière



La diéthylhydrazine $\text{AzH}^2 \cdot \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ s'unit à l'acide cyanique pour donner le composé



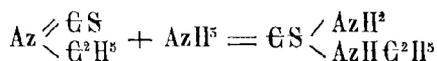
L'acide nitreux convertit ce corps en dérivé nitrosé :





Aiguilles solubles, fusibles à 106°.

Se forme par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur l'éthylsulfo-carbylamine :



Dans les mêmes conditions, l'éthylamine remplaçant l'ammoniaque fournit la diéthylsulfo-urée symétrique, sous forme de cristaux fusibles à 77°.

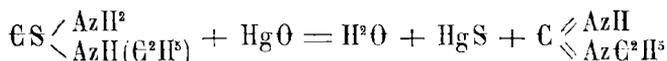
Avec la méthylamine et l'éthylsulfo-carbylamine on forme la méthyl-éthylsulfo-urée symétrique, fusible à 54°.



Se forme :

1° Par l'action du chlorure de cyanogène sur une solution étherée d'éthylamine ;

2° En désulfurant au moyen de l'oxyde mercurique la sulfo-urée éthylée :



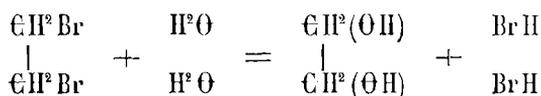
Elle se présente sous la forme d'un corps sirupeux, neutre, qui se dédouble par la distillation en diéthylecyanamide et en une base cristallisée de formule $\text{C}^3\text{H}^8\text{Az}^2$.



Le glycol éthylénique, découvert par M. Wurtz, peut servir de type pour toute une classe d'alcools biacides dérivés des carbures forméniques par une double substitution de OH à H , alcools auxquels on donne le nom générique de *glycols*.

Il constitue un liquide incolore, un peu épais, de saveur sucrée, incongelable, bouillant de 197 à 197°,5; densité à 0° = 1,125, miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool; insoluble dans l'éther.

Les principales circonstances dans lesquelles il se forme reviennent toutes à remplacer l'élément halogène des produits d'addition chlorés, bromés, iodés de l'éthylène par le résidu OH , d'après la réaction type



On peut opérer de la manière suivante :

Du bromure d'éthylène pur est bouilli dans un grand ballon muni d'un réfrigérant à reflux, à tube large, avec un grand excès d'eau (26 parties environ pour 1 partie de bromure). L'ébullition est soutenue pendant plusieurs jours, jusqu'à disparition du bromure d'éthylène. On sature exactement l'acide bromhydrique par de la potasse caustique, puis on concentre le liquide dans un ballon chauffé au bain-marie, en y faisant le vide avec une trompe dont l'action est secondée par la condensation de la vapeur d'eau.

Lorsque la distillation dans le vide cesse de s'effectuer facilement et que le bromure de potassium commence à cristalliser, on continue la concentration à feu nu dans une cornue, en séparant de temps en temps le bromure de potassium qui se dépose et provoque des soubresauts. Celui-ci, bien égoutté, est lavé à l'alcool fort et les solutions alcooliques sont rajoutées à l'eau décantée. On arrive ainsi à réduire la solution à un volume relativement petit. Quand le thermomètre plongé dans la cornue commence à s'élever au-dessus de 110° , on change le récipient et on distille au bain d'huile jusqu'à expulsion de tout produit volatil. Le passage des dernières traces de glycol est favorisé par une aspiration lente d'air à travers la cornue.

Il ne reste plus qu'à rectifier, en recueillant à part ce qui passe vers 195° .

On pourrait avantageusement se débarrasser de l'acide bromhydrique formé dans la réaction, en neutralisant par du carbonate d'argent, filtrant et séparant le peu d'argent dissous par quelques bulles d'hydrogène sulfuré. La concentration s'effectue alors sans peine. La saponification du bromure d'éthylène par l'eau seule est due à Niederist¹; elle semble préférable à tous les procédés proposés auparavant et donne des rendements très satisfaisants (60 pour 100 environ de la quantité théorique).

Nous donnons ici pour mémoire le procédé primitif qui a servi à M. Wurtz pour l'obtention du glycol².

On fait réagir l'iodure d'éthylène $C^2H^4I^2$ sur l'acétate d'argent. L'action est instantanée et violente; pour la régler, on mélange rapidement 5 grammes d'iodure en poudre avec 6 grammes d'acétate d'argent sec et on verse le mélange dans un ballon muni d'un tube qui conduit les vapeurs dans un récipient refroidi. Une fois la réaction achevée, on ajoute un nouveau mélange, et ainsi de suite.

Le ballon suffisamment chargé est chauffé au bain d'huile jusqu'à 300° . Le liquide distillé est fractionné, en recueillant à part : 1^o ce qui passe avant 140° ; 2^o entre 140° et 200° ; 3^o au-dessus de 200° .

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVI, p. 354.

2. Wurtz, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 403.

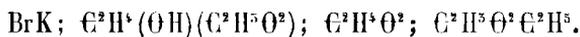
La première portion est constituée par de l'acide acétique coloré par de l'iode. En fractionnant à nouveau ce qui a passé de 140 à 200°, on peut en extraire du diacétate de glycol incolore, bouillant vers 187°, mais il est inutile de purifier le diacétate avant de le convertir en glycol.

On substitue avec avantage le bromure d'éthylène à l'iodure. Pour 100 parties de bromure on prend 180 parties d'acétate d'argent sec. On mêle dans un mortier en ajoutant assez d'acide acétique cristallisable pour former une pâte molle, que l'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie, dans un matras à long col. Après refroidissement et lorsque tout l'acétate d'argent est converti en bromure, on épuise par l'éther. La solution étherée est distillée pour chasser l'éther, et le résidu est fractionné; on recueille séparément ce qui passe à partir de 140°.

Pour transformer en glycol le diacétate contenu dans les produits obtenus par l'une ou par l'autre des méthodes précédentes, on ajoute de la potasse caustique récemment fondue, par petites portions et en refroidissant, jusqu'à ce que l'on en ait employé un poids égal à la moitié de celui du liquide. Cette quantité est insuffisante pour décomposer tout le diacétate; mais, comme il y aurait inconvénient à introduire un excès d'alcali, il vaut mieux opérer la saponification en deux temps. Le ballon contenant la masse devenue solide est chauffé graduellement au bain d'huile jusqu'à 250°-300°. Il passe un mélange de glycol et de glycol acétique, que l'on décompose par des additions successives d'hydrate alcalin, en chauffant après chaque addition et en arrêtant dès que la réaction se maintient alcaline. Il ne reste plus qu'à distiller et à rectifier.

On peut aussi décomposer la fraction de 140 à 200° par une solution bouillante d'hydrate de baryte, que l'on ajoute petit à petit jusqu'à réaction alcaline. L'excès de baryte est enlevé par l'acide carbonique; le liquide filtré est évaporé au bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation de l'acétate, dont on précipite la majeure partie par addition d'alcool; on chasse l'alcool au bain-marie, puis on distille au bain d'huile et on achève comme il est dit plus haut (1^{er} procédé par $C^2H^4Br^2 + H^2O$). Par ce procédé 350 grammes de bromure d'éthylène donnent 47 grammes environ de glycol pur.

Procédé Atkinson. — On décompose une solution alcoolique de bromure d'éthylène par l'acétate de potasse. Les produits de la réaction sont :



Ce procédé donne d'assez bons résultats.

On a aussi proposé de dédoubler le bromure d'éthylène par ébullition avec une solution de carbonate de potasse (188 grammes $C^2H^4Br^2$, 138 grammes $C^2O^2K^2$, 1 litre d'eau; ou 32 parties $C^2H^4Br^2$, 25 parties

$\text{C}^2\text{O}^2\text{K}^2$, 350 parties d'eau). On opère dans un ballon avec réfrigérant à reflux.

Après 10 heures environ, lorsque le bromure d'éthylène a disparu, on évapore au bain-marie à cristallisation; on filtre et on lave le bromure de potassium à l'alcool absolu. La solution alcoolique est évaporée au bain-marie et les liquides réunis sont distillés au bain d'huile.

Propriétés. — Au point de vue des propriétés dissolvantes, le glycol se place entre l'eau et l'alcool.

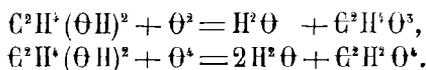
L'hydrate de potasse, le chlorure de zinc et le sublimé corrosif s'y dissolvent aisément. Il se mélange à l'acide sulfurique en se colorant.

Les métaux alcalins réagissent vivement sur le glycol avec dégagement d'hydrogène. Avec le sodium, suivant la proportion de métal employée, on a obtenu le glycol monosodé $\text{C}^2\text{H}^4(\text{Na}\Theta)(\text{H}\Theta)$ et le glycol disodé $\text{C}^2\text{H}^4(\text{Na}\Theta)^2$. Le glycol monosodé qui se forme d'abord étant solide à la température ordinaire, il est nécessaire pour pousser la réaction plus loin de le fondre à 190° . Le glycol disodé est immédiatement décomposé par l'eau; il est soluble dans l'alcool absolu et précipitable de cette solution par l'éther.

Avec le noir de platine, au contact de l'air, le glycol provoque un phénomène d'incandescence. Si l'on modère convenablement la réaction, en étendant le glycol avec 2 à 3 parties d'eau et en réglant l'accès de l'air, on peut constater la formation d'acide glycolique.

Avec l'acide nitrique fumant la réaction est tumultueuse, on n'obtient que de l'acide oxalique; avec l'acide ordinaire il se forme à la fois de l'acide oxalique et de l'acide glycolique. On modère la réaction en superposant deux couches, l'une d'acide nitrique ordinaire, l'autre de glycol étendu, et en abandonnant au repos.

On a



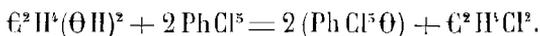
Chauffé vers 250° avec de l'hydrate de potasse récemment fondu, le glycol dégage de l'hydrogène et se change en acide oxalique et en acide glycolique :



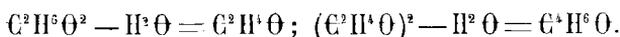
Si l'on chauffe au bain-marie, dans un tube fermé, du glycol saturé de gaz chlorhydrique, en répétant l'opération tant que l'acide chlorhydrique disparaît et si l'on distille ensuite le produit, on peut en extraire par fractionnements répétés un liquide neutre, incolore, bouillant à 128° , soluble dans l'eau; c'est la monochlorhydrine du glycol :



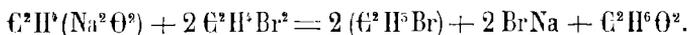
Le perchlorure de phosphore réagit vivement sur le glycol; chaque fragment projeté dans le liquide disparaît avec un bruit de fer rouge. On modère en refroidissant avec un mélange réfrigérant, que l'on supprime à la fin. Les produits sont l'oxychlorure de phosphore et le chlorure d'éthylène :



Lorsqu'on distille une solution de chlorure de zinc anhydre dans le glycol, on obtient, par déshydratation partielle, de l'aldéhyde et d'autres produits condensés (aldéhyde crotonique) :

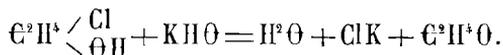


Le bromure d'éthylène en réagissant sur le glycol disodé ne donne pas le composé $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. C^2H^4 correspondant à l'éther sulfurique $\text{C}^2\text{H}^6 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^6$. On a



Oxyde d'éthylène, $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$.

Au glycol se rattache un anhydride, que l'on obtient facilement par l'action de l'hydrate de potasse sur le glycol monochlorhydrique :



Ce produit se dégage instantanément et en abondance lorsqu'on ajoute par petites portions une solution de potasse à du glycol monochlorhydrique. On le condense dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant et renfermant quelques fragments de chlorure de calcium, sur lequel on rectifie le produit obtenu.

M. Wurtz fait passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique dans du glycol froid; puis il distille le liquide, en mettant de côté ce qui passe avant 105° et en recueillant tout ce qui passe entre 105° et 140° . Cette portion peut servir directement à la préparation de l'oxyde d'éthylène; l'autre, qui contient beaucoup d'eau et d'acide chlorhydrique, est neutralisée par une solution concentrée de carbonate de potasse, qui sépare du glycol monochlorhydrique, sous la forme d'une couche légère, qu'on réunit à la précédente.

Le glycol monochlorhydrique est placé dans un ballon muni d'un tube de sûreté et mis en communication avec un tube rempli de chlorure de calcium fondu, terminé par un tube à angle droit plongeant dans un matras à long col entouré de glace et de sel. On verse peu à peu une solution concentrée de potasse caustique. A la fin on chauffe après chaque addition de potasse, et on termine en portant le liquide à l'ébul-

lition. On peut aussi remplacer la monochlorhydrine du glycol par l'acétochlorhydrine brute obtenue en saturant de gaz chlorhydrique, à 100°, le monacétate brut passant de 170 à 185°; on distille et on décompose par la potasse ce qui passe de 110 à 150°.

L'oxyde d'éthylène constitue un liquide incolore, mobile, bouillant à 13°,5, d'une densité à 0° = 0,8945, soluble en toutes proportions dans l'eau.

Isomérique avec l'aldéhyde, il présente avec ce dernier corps des analogies et des dissemblances marquées :

	Oxyde d'éthylène.	Aldéhyde.
Point d'ébullition.	13°,5	21°
Eau.	Soluble en toutes proportions.	<i>Id.</i>
Nitrate d'argent.	Réduit (moins facilement que par l'aldéhyde).	Réduit.
Oxydation par l'oxygène et le platine en noir.	Donne de l'acide glycolique.	Donne de l'acide acétique.
Perchlorure de phosphore. .	Donne du chlorure d'éthylène.	Donne du chlorure d'aldéhydène.

Les différences entre les deux corps s'expliquent par leur constitution distincte. Celle de l'oxyde d'éthylène est représentée par $\begin{matrix} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{matrix} \theta$; celle de l'aldéhyde par $\text{CH}^2 \cdot \text{C} \theta \cdot \text{H}$.

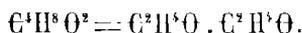
En versant une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène sur de l'amalgame de sodium solide, refroidi par un mélange de glace et de sel, et en distillant après 24 heures de contact, on peut constater, dans les premières portions du liquide distillé, la présence de l'alcool. Ici la réaction est donc la même qu'avec de l'aldéhyde. On obtient en même temps un produit condensé passant entre 250 et 270°.

Le brome refroidi se laisse mélanger à l'oxyde d'éthylène froid sans réagir immédiatement. La masse, maintenue quelque temps en tubes scellés dans un mélange réfrigérant, se prend en cristaux prismatiques rouges, si l'on a employé les deux corps dans les rapports de $\text{C}^2\text{H}^4\theta$ à Br. Ces cristaux égouttés répondent à la formule $2 (\text{C}^2\text{H}^4\theta) \cdot \text{Br}^2$; ils fondent à 65° et distillent vers 95°. Le brome n'est que faiblement combiné, on peut l'enlever par les métaux (mercure) et par l'hydrogène sulfuré. Il s'agit donc ici d'une combinaison analogue à celle que donne l'oxyde d'éthyle avec le brome.

Un mélange de 1 molécule d'oxyde avec 1 molécule de brome, abandonné à lui-même à 0°, donne de la monobromhydrine, du bromure d'éthylène et d'autres produits.

Si l'on enlève le brome à la combinaison $(\text{C}^2\text{H}^4\theta)^2\text{Br}^2$, soit au moyen

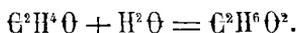
du mercure, soit par l'action de l'hydrogène sulfuré, la distillation sépare, non de l'oxyde d'éthylène, mais un liquide d'une odeur faible et agréable, se solidifiant par le froid en une masse cristalline fusible à $+ 9^{\circ}$, bouillant à 102° , dont l'analyse et la densité de vapeur conduisent à la formule



Ce corps, nommé *dioxyéthylène*, est indifférent et ne s'unit ni à l'ammoniaque ni facilement à l'acide acétique.

Le liquide rouge qui baigne les cristaux de bromure de dioxyéthylène paraît renfermer l'oxyde bromé C^2H^2BrO .

Chauffé pendant quelques jours au bain-marie avec son volume d'eau, dans de très forts matras scellés à la lampe, l'oxyde d'éthylène se change en glycol :



Il se forme en même temps des alcools polyéthyléniques (voir plus loin).

L'oxyde d'éthylène ne donne pas, comme son isomère l'aldéhyde, une combinaison cristalline avec l'ammoniaque. On obtient des bases oxygénées (voir plus loin). Les solutions aqueuses d'oxyde d'éthylène précipitent la magnésie, l'oxyde de fer (sesqui), l'alumine et l'oxyde de cuivre de leurs solutions salines.

Conservé pendant quelques mois en contact avec une petite quantité de chlorure de zinc fondu ou d'hydrate de potasse, l'oxyde d'éthylène se change en un polymère solide, cristallisé en mamelons fusibles à 56° , soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther.

DÉRIVÉS ÉTHYLIQUES DU GLYCOL.

Si l'on dissout le sodium dans le glycol, de façon à former le glycol monosodé, et si la masse est chauffée au bain-marie avec de l'iode d'éthyle, dans un ballon avec réfrigérant à reflux, on obtient de l'iode alcalin et un mélange d'éthylglycol et de diéthylglycol; le dernier corps, qui est en minorité, provient de ce que le glycol monosodé est toujours mélangé de glycol disodé, quoi qu'on fasse. Pour préparer le diéthylglycol, on fait réagir l'iode d'éthyle sur l'éthylglycol potassé. L'action est très rapide.

Le dérivé monéthylrique est liquide et bout à une température comprise entre celle de l'ébullition du glycol $197^{\circ},5$ et celle du diéthylglycol $223^{\circ},5$.

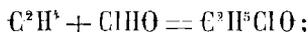
ÉTHERS COMPOSÉS DU GLYCOL.

I. *Monochlorhydrine*, $C^2H^5OCl = C^2H^4 \begin{matrix} \angle \\ \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$. — Liquide incolore; bout de 130 à 131°; soluble dans l'eau en toutes proportions.

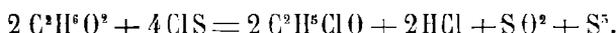
Se prépare :

1° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur le glycol (voir page 403);

2° Par addition de l'acide hypochloreux à l'éthylène,



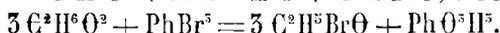
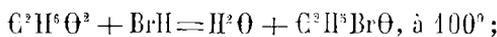
3° Par l'action du chlorure de soufre (1S sur le glycol,



II. *Dichlorhydrine*, $C^2H^4Cl^2$. — Voir *Chlorure d'éthylène*.

III. *Monobromhydrine*, C^2H^5BrO . — Liquide bouillant à 147°.

Réactions formatrices.



IV. *Iodhydrine*, C^2H^5IO . — Liquide oléagineux, soluble, décomposable par la distillation.

Il prend naissance par l'action de la chlorhydrine sur l'iodure de potassium.

Avec le glycol et l'acide iodhydrique on forme l'iodure d'éthylène.

V. *Nitrate (mono)*, $C^2H^5O \cdot AzO^5$. — Liquide incolore, soluble s'obtient par l'action de la bromhydrine sur le nitrate d'argent.

VI. *Dinitrate*, $C^2H^4 \cdot 2 (AzO^5)$. — Liquide non volatil, faisant explosion par le choc, insoluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on dissout du glycol (42 grammes) dans un mélange refroidi de 100 grammes d'acide nitrique fumant et 200 grammes d'acide sulfurique à 66° B.

VII. *Acide glycolsulfurique*, $SO^4H \cdot C^2H^5O$. — Se prépare par l'action de l'acide sulfurique concentré à 150° sur le glycol ou la chlorhydrine.

VIII. *Acide glycoldisulfurique*, $C^2H^4 \begin{matrix} \angle \\ SO^4H \\ SO^4H \end{matrix}$. — Sirop épais, obtenu par l'action de SO^5ClH sur le glycol.

IX. *Monacétate*, $C^2H^5O \cdot C^2H^5O^2$. — Liquide bouillant à 182°, soluble dans l'eau. Se forme par l'action du bromure d'éthylène sur une solution alcoolique d'acétate de potasse (voir la préparation du glycol).

X. *Glycol diacétique*. — Liquide incolore, neutre, bouillant entre 186 et 187°; densité à 0° = 1,128.

Se prépare par l'action du bromure ou de l'iodure d'éthylène sur l'acétate d'argent (voir plus haut, préparation du glycol).

XI. *Acétchlorhydrine*, $C^2H^3 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \angle \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}$. — Liquide bouillant à 145°, insoluble dans l'eau.

Se forme :

1° En chauffant à 100° un mélange équivalent de glycol et d'acide acétique saturé de gaz chlorhydrique ;

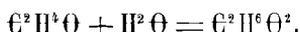
2° Par l'union directe de l'éthylène avec l'acétate de chlore ;

3° Par l'action du chlorure d'acétyle ou de l'acide acétique anhydre sur la monochlorhydrine.

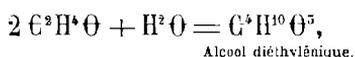
La potasse la décompose en donnant de l'oxyde d'éthylène.

ALCOOLS POLYÉTHYLÉNIQUES.

Pendant l'hydratation de l'oxyde d'éthylène, outre la réaction simple signalée plus haut et exprimée par l'équation

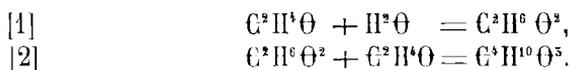


il s'en produit une autre plus compliquée. On a



Alcool diéthylénique.

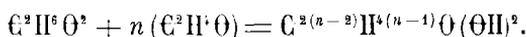
équation que l'on peut en pratique décomposer ainsi :



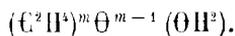
D'où il résulte que l'alcool *diéthylénique* se prépare plus avantageusement par l'action de l'oxyde d'éthylène sur le glycol.

On chauffe pendant quinze jours au bain-marie, dans un matras très fort, un mélange de 1 volume de glycol anhydre et de 1/2 volume d'oxyde d'éthylène. En fractionnant, on fait passer d'abord l'oxyde d'éthylène non combiné, le glycol resté libre (197°,5), le *glycol diéthylénique* $C^4H^{10}O^5$ (245 à 245°), le glycol triéthylénique $C^6H^{14}O^8$ (285 à 295). Il reste encore un résidu très épais bouillant au-dessus de 300° et renfermant probablement des glycols plus condensés.

La loi de formation de ces composés est la suivante :



En posant $m = n + 1$, on a

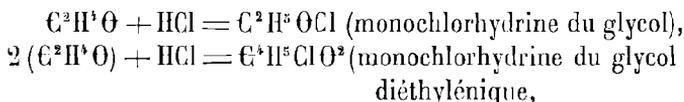


L'alcool diéthylénique est un liquide épais, soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans 10 fois son volume d'éther anhydre. Il bout vers 250°; densité = 1,132.

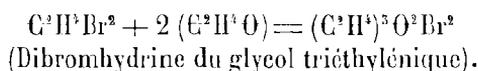
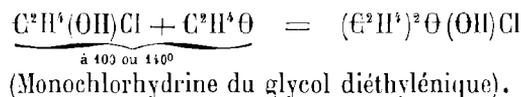
L'alcool triéthylénique $C^6H^{14}O^4$ est liquide, incolore, épais, soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, soluble dans beaucoup d'éther; il bout vers 290° ; densité = 1,138.

En chauffant au bain-marie, en vase clos, l'oxyde d'éthylène mélangé à de l'acide acétique cristallisable, on obtient avec un excès d'oxyde d'éthylène, outre les dérivés acétiques du glycol, passant vers 180° , les acétates des alcools polyéthyléniques. De 245 à 255° on recueille l'acétate diéthylénique et vers 500° un produit offrant la composition de l'acétate triéthylénique. Le résidu distillé dans le vide fournit un produit qui offre la composition de l'acétate tétréthylénique $(C^2H^4)^4O^5$, $(C^2H^4O^2)^2$. Ce dernier, décomposé par l'hydrate de baryte, donne l'alcool tétréthylénique $C^8H^{10}O^5$, bouillant au-dessus de 500° .

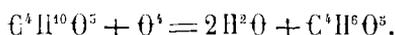
L'oxyde d'éthylène se combine directement et énergiquement avec l'acide chlorhydrique, en donnant :



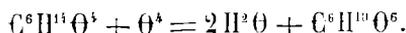
Il est probable qu'il se forme en même temps des dichlorhydrines. De même que l'oxyde d'éthylène s'unit au glycol en plusieurs proportions, il peut aussi s'unir aux éthers du glycol :



L'alcool diéthylénique mélangé avec un excès d'acide azotique, d'une densité = 1,42, étant chauffé doucement, donne lieu à une réaction très énergique. Il se dégage des torrents de vapeurs nitreuses. La liqueur, évaporée après coup au bain-marie, donne un résidu qui cristallise, et qui est un mélange d'acide oxalique, d'acide glycolique et d'acide diglycolique. Ce dernier, purifié par cristallisation de son sel de chaux, donne l'acide diglycolique $C^4H^6O^5$. H^2O , cristallisé en gros prismes rhomboïdaux. On a donc



Dans des conditions analogues, le glycol triéthylénique fournit un acide de formule $C^6H^{10}O^5$:



Voir, sur la question des glycols polyéthyléniques et de leurs éthers, les mémoires originaux¹.

Les faits précédents, qui donnent une idée nette et précise des propriétés et des modes de formation de ces composés complexes, ont été empruntés au mémoire de M. Wurtz.

Thioglycol éthylénique, C²H⁴(SH)².

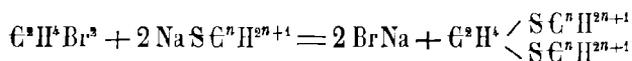
Éthylène mercaptan. — Liquide incolore, très réfringent; bout à 146°; densité = 1,125 à 23°,5; très soluble dans l'alcool, l'éther, l'ammoniaque caustique et les lessives alcalines.

Il se prépare par la réaction du bromure d'éthylène sur une solution concentrée de sulfhydrate de sulfure de sodium. Le liquide séparé du bromure de sodium cristallisé est distillé, débarrassé d'hydrogène sulfuré par l'hydrate de plomb; on précipite le thioglycol par de l'acétate basique de plomb et on distille le précipité avec de l'acide sulfurique étendu, enfin on sèche sur du chlorure de calcium.

Une solution ammoniacale de thioglycol se colore en rouge pourpre intense, par addition de chlorure de fer; le thioglycol seul, sans ammoniacque, donne, avec le perchlorure de fer, un précipité vert. Les solutions alcooliques de mercaptan éthylénique fournissent des précipités jaune clair avec les sels de plomb, vert de chrome avec les sels de cuivre.

L'acide azotique le convertit en acide disulféthylénique C²H⁴(S²O³H)² + 2 H²O².

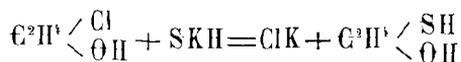
En remplaçant, dans la préparation du thioglycol, le sulfure de potassium par les mercaptans sodés, on forme les éthers du thioglycol :



Oxythioglycol éthylénique, C²H⁴(OH)(SH).

Liquide peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; donne, par substitution de M à H dans le groupe SH, des combinaisons métalliques C²H⁴. OH. SM, solubles dans l'alcool et cristallisables.

Il résulte de l'action de la monochlorhydrine sur une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium :

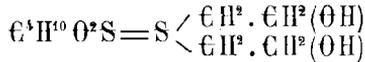


1. Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LXIX, p. 530; Lourenzo, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LXVII, p. 275.

2. Obtenu aussi par l'action de l'acide sulfurique sur le cyanure d'éthyle et de l'acide azotique sur le sulfocyanure d'éthyle.

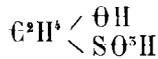
On filtre, on sature le liquide par un excès d'acide chlorhydrique et on évapore au bain-marie.

Si l'on fait bouillir le liquide additionné d'un excès d'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et on obtient le composé



crystallisable en fines aiguilles fusibles au-dessous de 60°; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

L'acide azotique transforme l'oxythioglycol en acide iséthionique :



SULFURES D'ÉTHYLÈNE.

Le sulfure d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{S}$, correspondant à l'oxyde $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$, ne paraît pas connu. On a bien obtenu par l'action du chlorure d'éthylène, ou mieux du bromure d'éthylène, sur une solution alcoolique de monosulfure de potassium, un précipité blanc, amorphe, très peu soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, que la distillation ou l'action d'une température de 160 à 180°, en présence de l'éther ou du sulfure de carbone, convertit en cristaux de sulfure diéthylénique. On a envisagé ce précipité (Löwig et Weidmann, Crafts) comme du sulfure d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{S}$. Mais, d'une part, le composé obtenu par Crafts au moyen du bromure d'éthylène retient des proportions notables de brome, et d'un autre côté ses propriétés physiques ne permettent pas de lui attribuer un poids moléculaire aussi peu élevé. Il est plus rationnel d'admettre, si l'on veut envisager le brome comme accidentel et comme une impureté, que le produit en question est un polymère transformable par la chaleur en sulfure diéthylénique.

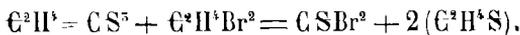
Sulfure diéthylénique ou disulféthylène, $(\text{C}^2\text{H}^4\text{S})_2$.

Il correspond au dioxéthylène; il est solide, cristallisable (dans l'éther) en gros prismes monocliniques; il fond à 111° et bout à 200°, en se sublimant déjà vers 56°; odeur forte, mais non désagréable.

Il prend naissance :

1° Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours entre 160 et 170°, en présence de l'éther ou du sulfure de carbone, le précipité amorphe dont il a été question plus haut;

2° Par l'action du bromure d'éthylène sur le sulfocarbonate éthylénique :

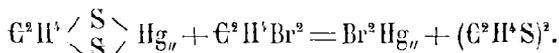


On chauffe les deux corps pendant longtemps, finalement à 150°, dans une cornue munie d'un réfrigérant à reflux.

Il se dégage BrH et SiH³ par l'action secondaire de C²SBr² sur 2H²Θ = CΘ³ + Br²H² + SiH².

Le sulfure d'éthylène se condense dans l'allonge et se purifie par cristallisation dans l'alcool.

3° Le sulféthylénate mercurique sec, C²H⁴ < S > Hg_n, obtenu en précipitant par le sublimé une solution alcoolique de thioglycol, étant chauffé pendant 6 heures à 150° avec du bromure d'éthylène, donne

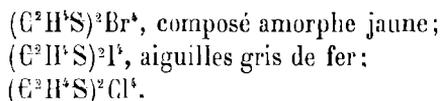


Le sulfure diéthylénique ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque ou une solution alcoolique de potasse.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération.

Avec l'acide azotique fumant, il forme d'abord une solution rouge foncé, qui ne tarde pas à déposer des cristaux incolores d'*oxyde de sulfure diéthylénique* (C²H⁴S)²Θ. Avec l'acide azotique fumant à 150° on obtient le *bioxyde* du *disulféthylène* (C²H⁴S)²Θ², corps solide, cristallisable, insoluble dans l'eau.

Le sulfure diéthylénique s'unit directement au brome et à l'iode (action de Br, de I et de Cl sur une solution alcoolique de C²H⁴S). On obtient :



En solution alcoolique, le sulfure diéthylénique précipite par les chlorures de mercure, de platine et d'or et par le nitrate d'argent. Les dépôts cristallins obtenus représentent des composés de sulfure diéthylénique avec le sel employé :

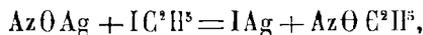


Le sel de Devers, hyponitrite d'argent Az < Ag > Θ, obtenu en réduisant par l'amalgame de sodium une solution de nitrate ou de nitrite de potassium, neutralisant par l'acide acétique et précipitant par le nitrate d'argent⁴, réagit énergiquement sur l'iodure d'éthyle. On doit, pour modérer

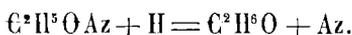
1. Voir t. II, p. 333.

le phénomène, étendre l'iodure avec l'éther absolu et le sel de Devers par du sable, et n'opérer qu'avec 5 grammes de substance. La solution étherée, qui au bout de quelques heures a perdu tout l'iode qu'elle renfermait, est évaporée dans un courant d'acide carbonique sec; il reste un liquide insoluble dans l'eau, moins dense que l'eau, incolore, neutre, d'une odeur spéciale étherée. On lave rapidement à l'eau, puis on sèche avec du sulfate de cuivre anhydre.

Le nouveau produit, formé d'après l'équation

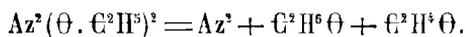


est très explosif et se détruit souvent déjà vers 50°. Le choc et certaines actions mécaniques provoquent le même phénomène; on doit donc le manier avec précaution. Sa densité de vapeur, prise dans le vide et à basse température, conduit à doubler la formule simple. L'hydrogène naissant (étain et acide chlorhydrique) le dédouble en azote et en alcool :

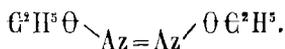


Une solution aqueuse de potasse ne le dédouble pas.

En présence de l'eau il se décompose lentement à froid, plus rapidement vers 40°, en azote, alcool et aldéhyde :



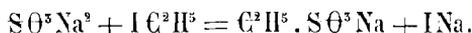
Toutes ces réactions tendent à établir la formule



Acide éthylsulfonique, C²H⁵.SΘ³.ΘH.

Masse cristalline déliquescence, très stable.

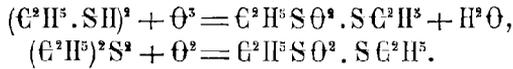
Il prend naissance : 1° par oxydation, au moyen de l'acide nitrique, du mercaptan, du bisulfure d'éthyle et du sulfoeyanure d'éthyle; 2° par l'action de l'iodure d'éthyle sur une solution concentrée de sulfite de soude, à chaud :



Le chlorure de l'acide éthylsulfonique est liquide et bout à 177°,5; il se forme par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éthylsulfonate de sodium.

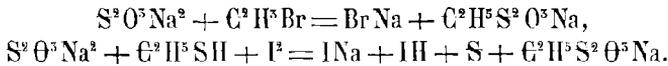
L'éther de l'acide éthylsulfonique, isomère du sulfite neutre d'éthyle, C²H⁵.SΘ³C²H⁵, se forme par l'action du chlorure éthylsulfonique sur l'éthylate de sodium, ou par celle de l'iodure d'éthyle sur le sulfite d'argent. C'est un liquide bouillant à 215°,4.

L'éther éthylique de l'acide éthylthiosulfonique, $C^2H^5 \cdot S O^3 \cdot S C^2H^5$, a été obtenu en oxydant par l'acide nitrique étendu (densité = 1,23) le mercaptan éthylique ou le bisulfure d'éthyle :

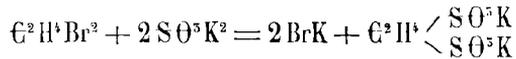


C'est un liquide à odeur forte et désagréable, bouillant en se décomposant entre 130 et 140°. L'acide nitrique concentré le convertit en acide éthylsulfonique.

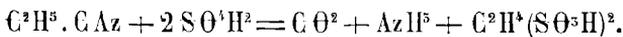
Par l'action du bromure d'éthyle sur l'hyposulfite de soude ou de l'iode sur un mélange d'hyposulfite de soude et de mercaptan, on a formé le sel de soude de l'acide éthylhyposulfureux :



Il prend naissance, comme tous les composés analogues, par double décomposition entre le sulfite de potassium et le bromure d'éthylène :



Le cyanure d'éthyle, obtenu en distillant la propionamide au-dessus de 210°, est mélangé à son volume d'acide sulfurique fumant; la masse est chauffée graduellement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique et d'acide propionique. Le résidu solide contenu dans la cornue est dissous dans l'eau. On neutralise l'acide sulfurique libre avec du carbonate de chaux divisé; le liquide est bouilli avec du carbonate de baryte, qui transforme le sulfate d'ammoniaque en sulfate de baryte; enfin la solution filtrée est concentrée jusqu'à cristallisation de l'éthylène-disulfonate d'ammoniaque $C^2 H^4 \begin{matrix} \sphericalangle \\ S O^5 H Az H^5 \\ S O^5 H Az H^5 \end{matrix}$:



Le sel ammoniacal bouilli avec l'hydrate de baryte donne le sel de baryte; celui-ci décomposé par une quantité équivalente d'acide sulfurique fournit l'acide libre.

Le sulfocarbonate éthylénique $C^2 H^4 C S^5$ est chauffé avec l'acide azotique fumant, tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. Le résidu évaporé à plusieurs reprises avec de l'eau, pour expulser l'acide azotique,

est finalement saturé par le carbonate de plomb. Le sel de plomb cristallisé est décomposé par l'hydrogène sulfuré.

L'acide libre est très déliquescent ; à 100° il perd son eau de cristallisation ; il fond à 94° et se solidifie de nouveau à 60°.

Le sulfocyanure d'éthylène et le thioglycoléthylénique étant oxydés par l'acide azotique donnent le même produit.

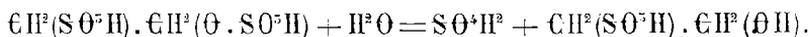
Le chlorure correspondant à l'acide éthylène-disulfonique est cristallisable en aiguilles et fond à 91°. Il prend naissance par l'action du perchlorure de phosphore sur le sel de soude.

Par l'oxydation de la thialdéhyde on obtient l'acide *aldéhyde-disulfonique*, $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{S} \Theta^5\text{H} \\ \text{S} \Theta^5\text{H} \end{matrix}$

DÉRIVÉS SULFONÉS DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE.

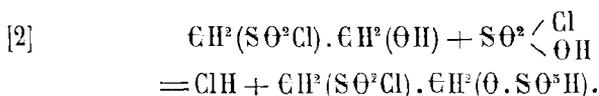
Acide éthionique, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{S}\Theta^5\text{H})_2$.

Acide très instable, se dédoublant facilement par l'eau en acide sulfurique et en acide iséthionique :



Il se forme : dans l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool absolu ou l'éther ; par l'hydratation de l'acide éthionique anhydre, obtenu en combinant l'éthylène à $\text{S}^2\Theta^6$.

L'éthylène s'unit directement au chlorhydrate d'acide sulfurique anhydre $\text{S}\Theta^5\text{ClH}$ ou $\text{S}\Theta^3 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{matrix}$. On a



Le chlorure ainsi obtenu se décompose par l'eau et donne l'acide éthionique.

L'acide éthionique anhydre, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{S}\Theta^2 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{S}\Theta^2 \end{matrix} > \Theta$, cristallise en aiguilles déliquescentes, fusibles à 80°.

La facilité avec laquelle on sépare de l'acide éthionique un des groupes $\text{S}\Theta^5\text{H}$ par simple hydratation montre que ce groupe n'est pas directement en relation avec le carbone, et justifie la formule développée plus haut, qui en fait le sulfate acide de sulfonéthyle.

Acide iséthionique, $\text{C}_2\text{H}^2(\text{S}\Theta^5\text{H}) \cdot \text{C}_2\text{H}^2(\Theta\text{H})$. — Alcool sulfoné; isomérique avec l'acide sulfovinique, il se distingue de ce dernier par sa stabilité bien plus grande, sous l'influence de la chaleur et en présence de l'eau.

Il est sirupeux, soluble et très acide.

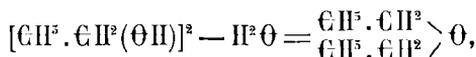
L'acide iséthionique peut se préparer de diverses manières :

1° On dirige des vapeurs d'anhydride sulfurique dans de l'alcool absolu bien refroidi; la masse étendue d'eau est bouillie pendant quelque temps pour dédoubler l'acide sulféthylrique et l'acide éthionique, puis on sature par le carbonate de baryte, on filtre et on enlève la baryte restée en solution, sous forme d'iséthionate, par une quantité exacte d'acide sulfurique.

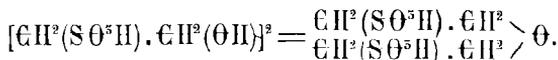
2° Du sulféthylate de baryte est chauffé avec un excès d'acide sulfurique anhydre; après expulsion de ce dernier, on dissout la masse et on fait bouillir quelque temps avec de l'eau. L'acide sulfurique libre est enlevé par le carbonate de baryte; après filtration, la baryte dissoute est exactement précipitée par du carbonate de potasse. Le liquide évaporé à sec donne un résidu, d'où l'on isole l'iséthionate de potasse pur par solution dans l'alcool.

L'acide iséthionique représente de l'alcool éthylique sulfoné. En raison de la présence du groupe alcoolique $\text{C}_2\text{H}^2(\Theta\text{H})$ dans la molécule, on comprend la possibilité d'une réaction analogue à celle qui fournit l'éther sulfurique.

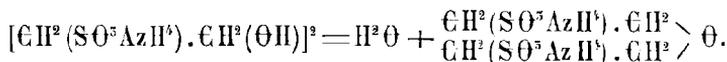
De même que



on a aussi

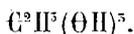


Le sel ammoniacal de cet acide (acide diiséthionique) s'obtient en chauffant vers 240° l'iséthionate d'ammoniaque :



Glycérol éthylique.

On ne connaît pas l'alcool triacide correspondant à la formule

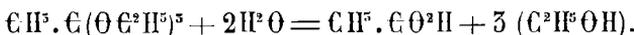


Un dérivé triéthylrique se rattachant à un composé de cet ordre, $\text{C}_2\text{H}^5(\Theta\text{C}_2\text{H}^5)^3$, prend naissance par l'action de l'éthane trichloré (bouil-

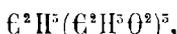
lant de 72 à 75°) sur l'éthylate de sodium, entre 100 et 120° :



Il bout à 142° et se décompose par l'eau, à 130°, en alcool et en acide acétique :



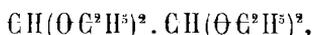
Dans l'action de l'iodeure d'éthylène sur l'acétate d'argent on obtient, outre le glycol diacétique, une certaine quantité du composé



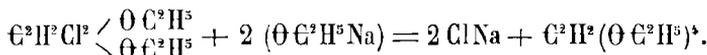
bouillant à 250°.

Érythrol éthylénique, $\text{C}^2\text{H}^5(\text{O}^2\text{H})^2$.

Il est représenté par un dérivé tétréthylé de la forme



qui prend naissance par l'action de l'acétal dichloré $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2 \begin{matrix} < \text{O}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{O}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix}$ sur l'éthylate de sodium :



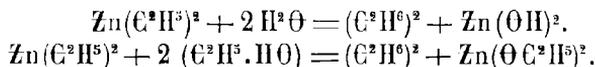
L'acétylène en s'unissant à l'acétate de chlore donne un produit qui se rattache également à l'érythrol éthylénique, $\text{C}^2\text{H}^2 + 2 (\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2\text{Cl})$.

COMPOSÉS ÉTHYLOMÉTALLIQUES.

Zinc-éthyle, $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$.

Liquide incolore, bouillant à 118°; densité = 1,182 à 18°.

Il s'enflamme spontanément au contact de l'air, et brûle avec une flamme blanche; il est soluble dans l'éther anhydre. L'eau et l'alcool le décomposent immédiatement, d'après les équations



Il se forme dans les mêmes conditions que le zinc-méthyle. Pour le préparer, on remplit presque entièrement un ballon avec des copeaux de zinc secs et bien décapés, auxquels on ajoute quelque peu d'alliage de zinc et de sodium, à 5 pour 100 de sodium, et une quantité d'iodeure d'éthyle sec telle, qu'après réaction effectuée d'après

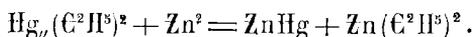


il reste encore une quantité notable (50 pour 100 environ) du zinc employé. Le ballon communique avec un réfrigérant ascendant, terminé par un tube recourbé plongeant dans du mercure. On chauffe doucement au bain-marie ; au bout de quelques heures l'iodure d'éthyle a disparu et cesse de se condenser dans le tube du réfrigérant. Il suffit alors de renverser le tube du réfrigérant et de recueillir le zinc-éthyle qui distille, sous l'influence d'une température convenablement élevée, dans un récipient ou dans un matras refroidi et préalablement rempli d'acide carbonique sec. Il est inutile au début de la réaction de chasser l'air contenu dans le ballon : les premières portions de zinc-éthyle formé ont bien vite absorbé l'oxygène de l'atmosphère intérieure.

Le produit brut, un peu trouble, peut être rectifié dans une atmosphère sèche d'acide carbonique ou de gaz d'éclairage, en évitant de le mettre au contact de l'air.

Gladstone et Tribe trouvent qu'il est plus avantageux de faire digérer l'iodure d'éthyle avec du zinc en limaille recouvert d'une mince couche de cuivre divisé (cuivre réduit par l'oxygène), que l'on applique par frottement à chaud. Quoiqu'il en soit, la méthode de Beilstein, décrite plus haut, donne de très bons résultats et peut être recommandée si l'on ne tient pas à un rendement théorique¹.

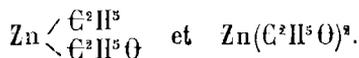
On obtient des rendements presque théoriques en utilisant l'action du zinc sur le mercuréthyle. On garnit la panse d'une cornue non tubulée avec du zinc finement granulé, et l'on introduit assez de mercuréthyle pour remplir environ la moitié de l'espace occupé par le zinc. Le col de la cornue est étiré en pointe fine ; on chauffe au bain de vapeur (100°) et lorsque la dilatation de l'air s'est librement effectuée, on ferme la pointe à la lampe et l'on maintient la température durant 36 heures. Ce temps suffit pour effectuer la décomposition complète du mercuréthyle, d'après la formule



On s'assure du reste que le liquide ne contient plus de composé mercurique. Il suffit alors de distiller pour avoir une quantité théorique de zinc-éthyle pur, bouillant à 118°.

Dans les réactions variées où on fait intervenir le zinc-éthyle, on se sert le plus souvent, pour modérer les phénomènes, d'une solution étherée.

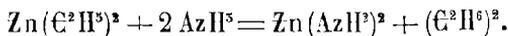
Par l'action lente de l'oxygène sur une solution étherée de zinc-éthyle on obtient successivement



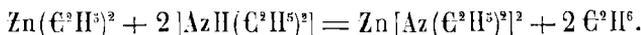
1. D'après Frankland, il ne serait que de 40 pour 100.

Avec le soufre on obtient $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5\text{S})^2$.

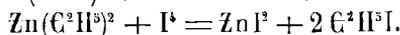
Avec l'ammoniaque sèche on a



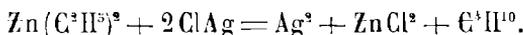
Les amines primaires, secondaires et les amides agissent dans le même sens :



Le brome et l'iode donnent



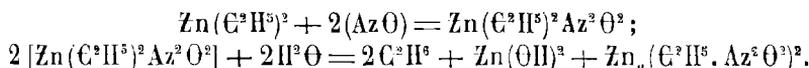
Avec le chlorure d'argent on a



Le zinc-éthyle dissous dans son volume d'éther anhydre absorbe lentement le bioxyde d'azote sec ; 50 grammes de zinc-éthyle ne se saturent à la pression ordinaire qu'au bout de 15 jours ou de 6 semaines, suivant que l'on agite plus ou moins. On diminue très notablement la durée de l'expérience en enfermant la solution éthérée dans un digesteur en cuivre et en y comprimant le bioxyde sous une pression de 20 atmosphères. En agitant vivement, on voit la pression tomber très vite à 2 ou 3 atmosphères. En répétant ces opérations jusqu'à refus d'absorption et en refroidissant le digesteur avec de l'eau lorsque la température tend à s'élever, on obtient des prismes rhombiques, incolores et transparents ; extrêmement inflammables (Frankland). Ils sont formés par l'union de 1 molécule de zinc-éthyle avec 2 AzO : $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \text{Az}^2\text{O}^2$.

Frankland¹ envisage ces cristaux comme une combinaison moléculaire de $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ avec $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{Az}^2\text{O}^2)^2$ (dinitroéthylate de zinc).

L'eau les décompose en éthane, hydrate de zinc et dinitroéthylate de zinc $\text{Zn}_n(\text{C}^2\text{H}^5 \text{Az}^2\text{O}^2)^2$. L'hydrate de zinc qui reste dissous sous forme de sel basique est précipité par l'acide carbonique. Quoi qu'il en soit, on a



L'acide correspondant à ce sel de zinc est $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{Az}^2\text{O}^2\text{H}$.

On ne peut l'isoler qu'en solutions étendues.

Mercuréthyle, $\text{Hg}_n(\text{C}^2\text{H}^5)^2$.

Liquide incolore, inodore, insoluble dans l'eau ; densité = 2,444 ; bout à 159° ; très vénéneux.

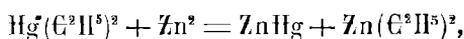
Pour le préparer, on ajoute peu à peu, en refroidissant, une molécule

1. Voir Frankland, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XCIX, p. 545.

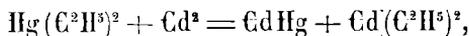
de sublimé Cl^2Hg , en poudre sèche à une molécule de zinc-éthyle, puis on distille. Le léger excès de zinc-éthyle non décomposé est détruit par addition d'eau et dissolution de l'oxyde de zinc formé dans une quantité convenable d'acide chlorhydrique (Buckton).

On verse un mélange de 100 parties d'iodure d'éthyle et de 1 partie d'acétate d'éthyle sur de l'amalgame de sodium contenant 1 partie de métal alcalin pour 500 de mercure¹. La masse est alternativement agitée et refroidie. En procédant comme il est dit à propos du mercure-méthyle (p. 150), on obtient facilement le mercuréthyle en grandes masses.

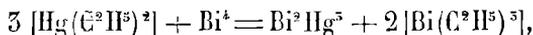
Réactions du mercuréthyle. — Elles sont généralement très nettes :



à 100°, réaction facile ;



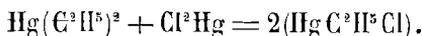
de 100 à 150°, réaction lente, difficilement complète ;



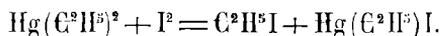
de 100 à 120°, action assez nette, mais difficilement complète.

Avec le fer, le cuivre, l'or et l'argent on n'a pas de réaction autre que celle qui résulte de l'influence de la chaleur seule sur le mercuréthyle.

Le mercuréthyle traité par une solution alcoolique de sublimé donne un précipité cristallin :



L'iode enlève au mercuréthyle la moitié de l'éthyle :



Iodure
de mercurimonoéthyle.

L'iodure monoéthyle précédent se forme aussi par l'action de l'iodure d'éthyle sur le mercure, sous l'influence de la lumière diffuse. Il se présente sous forme de feuillets sublimables à 100°. Avec l'oxyde d'argent humide, il se transforme en une base hydroxylée, soluble et très caustique $\text{HgC}^2\text{H}^5 \cdot \text{OH}$.

Aluminium-éthyle.

Suivant Cahours², l'aluminium n'exerce à froid aucune action sur

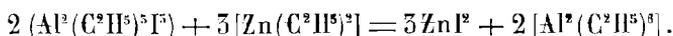
1. Il est remarquable que plus l'amalgame est pauvre en métal alcalin, plus la réaction est nette ; avec un amalgame solide la réaction suit une autre marche.

2. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LVIII, p. 20.

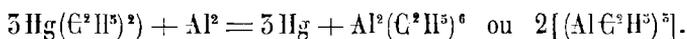
Iodure d'éthyle. A 100° l'attaque devient manifeste et en maintenant le mélange à 130°, pendant 24 heures, dans des tubes scellés à la lampe, la réaction est complète; le métal disparaît et l'on obtient finalement un liquide visqueux, fumant à l'air. En rectifiant, on isole un liquide incolore, bouillant entre 340 et 350°, fumant à l'air, que l'eau décompose avec une sorte d'explosion, avec formation d'acide iodhydrique, d'alumine et d'un gaz carburé. Sa composition répond à la formule



Le zinc-éthyle attaque vivement ce liquide, en donnant de l'iodure de zinc et de l'aluminium-éthyle :



Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 100°, en tube scellé, le mercure-éthyle avec un excès d'aluminium en copeaux, le mercure se trouve entièrement déplacé :



Le produit est distillé sur de l'aluminium et rectifié dans une atmosphère d'hydrogène. Ainsi obtenu, l'aluminium-éthyle est liquide, même au-dessous de 18°, incolore, bouillant à 194°, mobile. A l'air, il développe des fumées blanches et s'enflamme spontanément. L'eau le décompose avec une sorte d'explosion. Avec l'iode on provoque la substitution de I à une partie de l'éthyle.

La densité de vapeur trouvée, 4,5, se rapproche plus du nombre 3,9 correspondant à la formule $\text{Al}(\text{C}^2\text{H}^5)^5$, que de celui, 7,8, correspondant à la formule $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^8$.

Combinaisons stannéthylliques.

Elles se rapportent toutes au type Sn_nR^1 , dans lequel R représente une unité chimique.

On connaît :

1° Le stannotétréthyle $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, composé saturé;

2° Des composés triéthylés, tels que $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$,

— $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Cl}$,

— $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Br}$,

— $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{OH}$,

— $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^5$;

3° Des composés diéthylés de la forme $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}^2$,

— $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Cl}^2$,

— $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$.

1° Iodure de distannéthyle, $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{I}^2$.

Ce corps se forme facilement lorsqu'on chauffe de l'iodure d'éthyle avec un excès d'étain en feuilles, en tube scellé, entre 150 et 160°. L'attaque de l'étain s'effectue aussi à froid, sous l'influence de la lumière directe du soleil, concentrée au moyen d'un miroir (Frankland). En maintenant les tubes à une température de 20 à 30° plus élevée que celle de l'air ambiant, la réaction finit par être totale; le liquide se colore en jaune paille et se prend en une masse cristalline. Si l'on fait intervenir la chaleur au lieu de la lumière, il convient d'employer des tubes forts et étroits, remplis au quart par le mélange, afin d'éviter des explosions.

Lorsque la réaction est terminée, on ouvre avec précaution la pointe des tubes, pour laisser échapper les gaz, presque exclusivement composés d'hydrure d'éthyle (81,5 pour 100) et d'éthylène (16,8 à 17 pour 100).

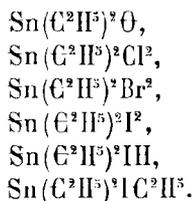
La masse cristalline, chauffée doucement pendant quelques minutes pour expulser l'iodure d'éthyle non utilisé, est traitée par l'alcool chaud, dans lequel elle se dissout presque entièrement avec un faible résidu d'iodure d'étain. La solution alcoolique filtrée et concentrée dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, dépose de longues aiguilles transparentes, jaunâtres, constituées par des prismes rectangulaires. L'iodure de distannéthyle ainsi obtenu est très soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant, moins soluble dans l'alcool froid et dans l'eau. Il fond à 45°,5 et bout à 245° avec décomposition partielle; son odeur est spéciale et piquante.

Les solutions alcalines caustiques et l'ammoniaque le transforment en oxyde de distannéthyle $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{O}$, soluble dans un excès de potasse et de soude, insoluble dans un excès d'ammoniaque; cet oxyde constitue une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans les acides, qui le convertissent en sels cristallisables.

Le zinc mis en contact avec une solution d'un sel (chlorure) de stann-diéthyle sépare des gouttes huileuses insolubles, solubles dans l'alcool et l'éther, bouillant vers 150°, dont la composition répond à la formule $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)_2$.

Le *stann-diéthyle* se décompose par la distillation en étain et en stann-tétréthyle; il prend aussi naissance, en même temps que le stann-triéthyle, $[\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)_2]^2$, par l'action de l'iodure d'éthyle sur un alliage de 1 partie de sodium avec 4 parties d'étain. Au moyen de l'alcool on le sépare du dérivé triéthylique, qui est moins soluble dans ce liquide.

Le stanndiéthyle s'unit directement et rapidement à l'oxygène, au chlore, au brome, à l'iode, ainsi qu'aux hydracides et aux iodures et bromures alcooliques, pour donner



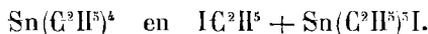
2° Iodure de stanntriéthyle, $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$.

Liquide incolore, bouillant vers 231° ; densité = 1,833 à 22° .

Pour le préparer, on fait réagir l'iodure d'éthyle sur un alliage de sodium et d'étain contenant 14 pour 100 de métal alcalin (Cahours, Ladenburg). On mélange, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, 100 grammes de cet alliage avec 80 grammes d'iodure d'éthyle. On chauffe doucement au début pour mettre la réaction en train, puis on modère en refroidissant.

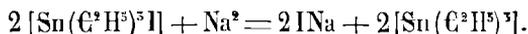
Après une heure, le contenu du ballon se trouve converti en une masse sèche, jaune-verdâtre. On chauffe alors au bain-marie, puis au bain d'huile à 150° . Lorsque à cette température il ne se produit plus d'ébullition, on laisse refroidir, puis on distille le contenu du ballon au bain de sable. Le produit distillé, composé de $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$ et de $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, se partage par distillation fractionnée en trois parts (180 à 200° , 200 à 230° , 250 à 256°).

La fraction passée de 180 à 200° , en grande partie formée de $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, est traitée par le tiers de son poids d'iode et puis rectifiée après réaction achevée; on convertit ainsi



Le rendement est de 40 pour 100 du poids de l'iodure d'éthyle.

Traité par le sodium, avec le concours d'une douce chaleur, l'iodure de stanntriéthyle est transformé facilement en stanntriéthyle $[\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3]^2$. La réaction s'effectue dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, en ajoutant le sodium par petites portions, et en dépassant un peu la dose théorique :



On termine en chauffant à 200° au bain d'huile. La masse est épuisée par l'éther et la solution éthérée est évaporée. En rectifiant dans le

vide et en mettant de côté le premier tiers contenant $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, on obtient le *stanntriéthyle*, $\text{Sn}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^5$, sous forme d'un liquide incolore, insoluble dans l'eau et l'alcool faible, d'une odeur forte et pénétrante, réduisant une solution alcoolique de nitrate d'argent, bouillant de 265 à 270° en se décomposant partiellement.

Le chlore agit sur le stanntriéthyle dissous dans le tétrachlorure de carbone, d'après l'équation



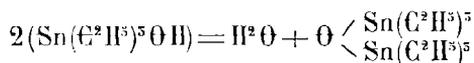
L'iodure de stanntriéthyle, mis en présence de l'éthylate de sodium séché à 150° et privé d'alcool, réagit énergiquement. À la fin on aide la réaction en chauffant à 200°, puis on distille au bain de sable. On obtient ainsi un composé liquide, bouillant de 190 à 192°, à odeur forte, formé d'après l'équation



Au contact de l'eau, le dérivé alcoolique se convertit en cristaux d'*hydrate* $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^5\text{OH}$, fusibles à 45°, bouillant de 269 à 275° et solubles dans l'éther.

Cet hydrate se prépare encore en distillant l'iodure triéthyle avec de la potasse. Il est soluble dans l'eau, possède une réaction alcaline prononcée et réagit directement sur les acides pour former des sels.

Maintenu quelque temps à une température voisine de 270°, il perd de l'eau et se change en oxyde anhydre liquide :



Stanntétréthyle, $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$.

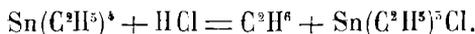
Liquide incolore, bouillant à 181°; densité—1,107; insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, d'une odeur éthérée faible.

On le prépare en ajoutant peu à peu 60 grammes d'iodure de distannéthyle cristallisé à une solution concentrée de zinc-éthyle dans l'éther.

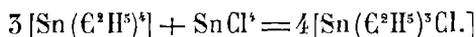
La réaction s'effectue avec dégagement de chaleur; les cristaux disparaissent rapidement et le liquide prend une consistance sirupeuse. On laisse un léger excès de zinc-éthyle. En distillant, on voit le thermomètre monter rapidement à 180° et la majeure partie du produit passe de 182 à 200°. On traite la masse distillée par l'eau, pour décomposer le zinc-éthyle; l'hydrate de zinc formé par là est dissous dans l'acide acétique. Le liquide dense qui se sépare est séché sur le chlorure de calcium et fractionné. On recueille ce qui passe vers 180°.

Le stanntétréthyle est un corps saturé. L'iode n'agit sur lui qu'en enlevant C^2H^3 , auquel il se substitue.

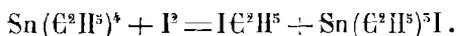
Avec l'acide chlorhydrique concentré, on a



Avec $SnCl^4$, on a

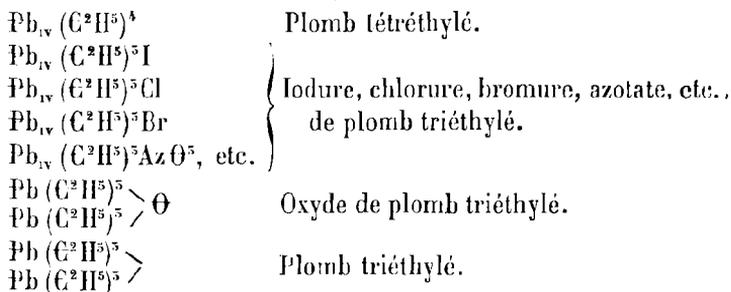


Avec I^2 , on a



COMBINAISONS ÉTHYLÉES DU PLOMB ¹.

On connaît les combinaisons suivantes :



Plombéthyle, $Pb(C^2H^5)^4$.

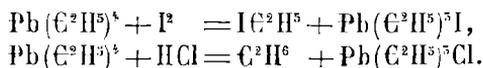
Liquide incolore, insoluble dans l'eau, d'une densité = 1,62, bouillant sans décomposition à 152° sous une pression mercurielle de 210^{mm}; à la pression ordinaire il bout un peu au-dessus de 200°, mais il se décompose alors brusquement.

Pour le préparer, on ajoute peu à peu du chlorure de plomb à du zinc-éthyle; on traite ensuite par l'eau, avec précaution, et on distille avec le concours de la vapeur d'eau.

Le plombéthyle brûle avec une flamme orangée, entourée de vert pâle, en répandant des fumées d'oxyde de plomb.

Au moyen de l'iode on lui enlève facilement un groupe éthyle, qui se trouve remplacé par l'élément halogène.

L'acide chlorhydrique conduit à un résultat analogue :



1. Frankland et Lawrence, *Chemical Soc. Q. J.*, t. XXXV, p. 245; Lowig, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXVIII, p. 518; Klippel, *Jahresberichte*, 1860, p. 380.

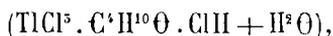
L'*iodure de plomb triéthylé*, $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$, qui n'a été obtenu qu'en solution éthérée et qui se décompose par évaporation de ses solutions, sert de point de départ à la production d'un oxyde ou hydrate d'oxyde. Ce dernier, $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{OH}$, doué de propriétés basiques énergiques, prend naissance par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure, ou par distillation du chlorure sur de la potasse caustique solide. Il cristallise en aiguilles, se dissout un peu dans l'eau, en donnant des liquides à réactions alcalines.

Le *radical des combinaisons triéthylées*, $[\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3]^2$, s'obtient par l'action de l'iodure d'éthyle sur un alliage de plomb et de sodium (1 partie Na + 2 parties Pb). Liquide incolore, insoluble dans l'eau, densité = 1,471, volatil avec décomposition. Il s'unit directement aux éléments halogènes (chlore, brome, iode), à l'oxygène et à l'acide carbonique.

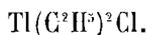
Combinaisons éthylées du thallium.

Le chlorure de thallium ne réagit pas sur le zinc-éthyle, ce qui tient probablement à l'insolubilité du premier corps dans l'éther.

Hansen a obtenu un dérivé éthylé du thallium en remplaçant le protochlorure par la combinaison de trichlorure de thallium, d'éther et d'acide chlorhydrique,



qui prend naissance lorsqu'on dirige du chlore sec dans de l'éther anhydre tenant en suspension du protochlorure en poudre; celui-ci se dissout en donnant un liquide jaune fumant, sur lequel une solution éthérée de zinc-éthyle réagit énergiquement. En agitant le produit brut de cette action avec de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient, après évaporation de l'éther et d'une partie de l'eau, des cristaux répondant à la formule



Le chlorure de diéthylthallium est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther; il cristallise en écailles à reflets soyeux, incolores. Chauffé brusquement, il se décompose avec explosion, d'après l'équation

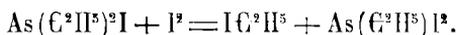


Par double décomposition on a préparé le sulfate, le nitrate et l'hydrate d'oxyde.

Combinaisons arsenoéthylées.

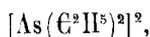
1° *Composés monoéthylés*. — *Biodure*, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{I}^2$. — Il se

forme par l'action de l'iode sur l'iodure diéthylé :



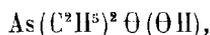
L'oxyde d'argent le change en un acide de formule $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{O}(\text{OH})^2$.

2° *Composés diéthyliques.* — L'iodure d'éthyle mis en présence d'un alliage de sodium et d'arsenic fournit le cacodyle éthylé,



liquide dense, insoluble dans l'eau, d'une odeur forte, bouillant vers 187°, spontanément inflammable. Il s'unit directement à l'oxygène, au soufre, au chlore, etc.

L'oxyde de mercure le change en *acide éthylcacodylique*,

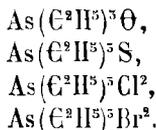


cristallisable en lames larges, très solubles, fusibles à 190°.

5° *Composés triéthyliques.* — *Arsentriéthyle*, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)_3$. — Liquide dense, bouillant vers 140°, fumant à l'air et s'enflammant sous l'influence d'une élévation de température, insoluble.

Il se forme en même temps que le dérivé diéthylé par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'arséniure de sodium et se purifie aisément par distillation. Hofmann l'a préparé par l'action du zinc-éthyle sur le trichlorure d'arsenic.

Il s'unit directement à l'oxygène, au soufre, au chlore, etc., pour donner



4° *Composés tétréthylés.* — L'iodure d'éthyle se combine directement à $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)_3$ pour donner $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{I}$. Dans l'action d'un excès d'iodure d'éthyle sur l'arséniure de sodium il se forme de l'iodure de tétréthylarsonium ou plutôt un sel double $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{I} \cdot \text{AsI}^3$ que la potasse décompose en $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{I} + \text{AsI}^3$.

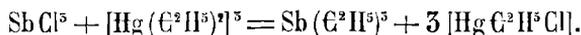
A cet iodure correspondent divers sels, formés soit par double décomposition, soit par action des acides sur la base $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{OH}$. Celle-ci résulte de l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'iodure.

Combinaisons stibéthyliques.

Triéthylstibine, $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)_3$. — Löwig et Schweiger l'ont obtenue par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'antimoniure de sodium. On opère absolument comme dans la préparation de la triméthylstibine¹.

1. T. IV, p. 173.

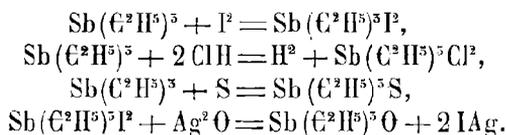
Ce produit prend encore naissance lorsqu'on met en réaction le trichlorure d'antimoine et le zinc-éthyle, le trichlorure d'antimoine et le mercuréthyle :



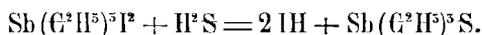
Il se sépare en même temps de l'antimoine formé par une réaction secondaire.

Lorsqu'on chauffe à 140° en tube scellé de l'antimoine réduit en poudre grossière avec de l'iodure d'éthyle, on voit se produire rapidement un liquide oléagineux renfermant $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}^2$; celui-ci distillé avec du zinc grenailé donne la triéthylstibine pure.

La triéthylstibine constitue un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau; densité = 1,3244 à 16°; bouillant à 158°,5 sous une pression de 730^{mm}. Son odeur rappelle celle des oignons; il est spontanément inflammable au contact de l'air. Au point de vue chimique il se comporte comme un métal bivalent :



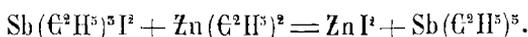
L'oxyde $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{O}$ prend aussi naissance par l'union directe de O avec $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ en solution éthérée; il constitue une base énergique, qui s'unit directement aux acides. L'iodure réagit sur l'hydrogène sulfuré en donnant



Si l'on mélange l'iodure de triéthylstibine avec du zinc-éthyle, il se développe beaucoup de chaleur; la masse devenue pâteuse est surmontée d'un liquide jaune. Par la distillation on obtient de la triéthylstibine et un liquide passant entre 160 et 170°, répondant à la formule $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$. Buckton l'envisage comme un mélange du dérivé triéthylé et du dérivé pentaéthylé.

En même temps il se dégage un gaz qui est mélange de C^2H^4 et de C^2H^6 .

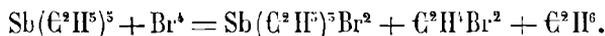
Il est probable que l'on a



Par la distillation une partie du dérivé pentaéthylé se scinderait d'après



Avec le brome on a

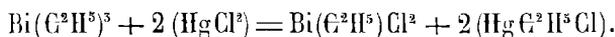


Triéthylbismuth, Bi(C²H⁵)³.

Liquide oléagineux, à odeur très repoussante, insoluble dans l'eau, densité = 1,82; décomposable par la chaleur, avec explosion. On ne peut le distiller qu'avec le secours de la vapeur d'eau.

Il se prépare comme la triéthylstibine par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'alliage de potassium et de bismuth¹.

En ajoutant du sublimé à une solution alcoolique de triéthylbismuth, on a

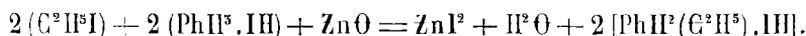


ÉTHYLPHOSPHINES.

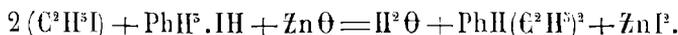
On connaît les dérivés suivants : PhH²(C²H⁵); PhH(C²H⁵)²; Ph(C²H⁵)³; Ph(C²H⁵)⁴I.

Les deux premières phosphines prennent naissance dans l'action réciproque de l'iodure de phosphonium IPH⁴, de l'iodure d'éthyle et de l'oxyde de zinc.

On chauffe en tube scellé, à une température qui ne doit pas dépasser 150°, pendant 6 à 8 heures, un mélange de 4 parties d'iodure d'éthyle, 4 parties d'iodure de phosphonium et 1 partie d'oxyde de zinc. Un tube de 50 centimètres cubes peut recevoir 40 à 45 grammes de mélange. On introduit d'abord l'iodure de phosphonium, puis l'oxyde de zinc, et enfin l'iodure d'éthyle. On peut alors fermer le tube à la lampe avant que les produits employés ne réagissent à froid. A la fin de l'opération on trouve une masse cristalline homogène, peu colorée. A l'ouverture il se dégage du gaz avec une faible explosion. La réaction principale est



Par suite d'une réaction secondaire beaucoup moins importante, on a



Avec les proportions indiquées ci-dessus, il reste, d'après cela, de l'iodure de phosphonium non utilisé, que l'eau engendrée par la réaction dédouble en IH et en PhH⁵. Enfin, on constate toujours, surtout lorsque la température s'élève trop, la formation de gaz carburés, C²H⁶ ou C²H⁴.

1. Cet alliage se prépare en calcinant un mélange de bismuth et de flux noir.

La masse solide extraite des tubes à réaction est introduite rapidement dans un récipient rempli d'hydrogène et traversé par un courant lent de ce gaz. Ce récipient communique avec un serpentín entouré de glace ou d'un mélange réfrigérant. On laisse couler goutte à goutte sur le produit de l'eau bouillie froide. L'iodhydrate de phosphine monoéthylée se scinde par là en $\text{III} + \text{PhII}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$. Le dernier distille et se condense dans le serpentín. Le produit non condensé traverse encore une solution très concentrée d'acide iodhydrique qui l'absorbe, en donnant de beaux cristaux du sel $\text{III} \cdot \text{PhII}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$. Lorsque l'eau ne produit plus de dégagement de base monoéthylée, même à chaud, on introduit une lessive de soude caustique concentrée dans le récipient contenant l'iodhydrate de diéthylphosphine qui a résisté à l'action décomposante de l'eau.

La diéthylphosphine mise en liberté distille et se condense au moyen d'un réfrigérant alimenté avec de l'eau.

Les deux produits sont séchés sur de l'hydrate de potasse.

Monoéthylphosphine, $\text{PhII}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$. — Liquide mobile, insoluble dans l'eau, incolore et transparent, très réfringent, plus léger que l'eau, bouillant à 25° , neutre aux réactifs colorés; son odeur est forte et suffocante; elle développe sur la langue et dans l'arrière-gorge une saveur amère. Ses vapeurs blanchissent le liège; à leur contact, le caoutchouc devient transparent et perd son élasticité. Elles s'enflamment au contact du chlore, du brome et de l'acide nitrique fumant.

La monoéthylphosphine s'unit au soufre et au sulfure de carbone, en donnant des composés liquides.

Avec les hydrates en solutions concentrées elle donne des sels.

Le chlorhydrate s'unit au perchlorure platinique sous forme d'aiguilles rouge cramoisi.

L'iodhydrate cristallise en tables rectangulaires incolores, sublimes dans une atmosphère d'hydrogène, insolubles dans l'éther, solubles avec décomposition partielle dans l'alcool, décomposables par l'eau. Le seul dissolvant qui ne l'altère pas trop est une solution concentrée d'acide iodhydrique; l'addition d'éther le précipite de cette solution sous forme de larges et minces feuillets.

La monoéthylphosphine oxydée par l'acide azotique fumant se convertit en acide *éthylphosphinique*, $\text{Ph}\Theta < \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ (\Theta\text{II})^2 \end{matrix}$, très voisin par ses caractères de l'acide méthylphosphinique.

Cet acide fond à 44° et peut être distillé; il est très soluble dans l'eau, mais se mouille difficilement au début. Le sel d'argent, obtenu par saturation incomplète de l'acide au moyen de l'oxyde d'argent et précipitation par l'alcool, a pour formule $\text{Ph}\Theta^3 \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{Ag}^2$.

Diéthylphosphine, $\text{PhII}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — Liquide transparent, incolore, neutre, insoluble dans l'eau et plus léger que l'eau, très réfringent. Elle bout à 85° ; odeur pénétrante et persistante, bien distincte de celle de l'éthylphosphine et rappelant un peu celle de la base triéthylée.

Elle absorbe énergiquement l'oxygène de l'air, avec une élévation de température qui peut être assez forte pour provoquer l'inflammation. Avec le soufre et le sulfure de carbone, elle donne directement des composés liquides.

La diéthylphosphine se dissout facilement dans tous les acides, en se combinant avec eux. Les sels ainsi formés cristallisent difficilement, à l'exception de l'iodhydrate.

Le chlorhydrate donne avec le perchlorure de platine de beaux et volumineux prismes orangés, altérables.

Si l'on traite par l'acide azotique fumant une solution chlorhydrique de diéthylphosphine, la masse s'échauffe beaucoup. En évaporant à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique, pour chasser l'excès de l'acide nitrique, en écartant autant que possible l'excès d'acide chlorhydrique par évaporation au bain-marie, neutralisant par l'oxyde d'argent, filtrant et précipitant l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré et enfin en évaporant au bain-marie, on obtient l'acide *diéthylphosphinique*, $\text{PhO}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \cdot \text{OH}$, sous forme d'un liquide non solidifiable à -25° .

Triéthylphosphine, $\text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$. — Liquide incolore, transparent, très mobile et fortement réfringent; insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; densité à $15^\circ, 5 = 0,812$; bout à $127^\circ, 5$ sous une pression de 744^{mm} . Odeur vive et pénétrante, presque évanouissante, mais n'ayant rien de désagréable.

L'odeur de la triéthylphosphine délayée dans beaucoup d'air ressemble beaucoup à celle de l'hyacinthe.

La triéthylphosphine a été obtenue à l'état de pureté par MM. Cahours et Hofmann, au moyen du procédé suivant :

Une cornue tubulée est fixée à un récipient également tubulé, qu'on relie à un tube d'un assez large diamètre, courbé sous un angle d'environ 130 degrés, faisant office de second récipient. L'extrémité opposée de ce tube qui contient du trichlorure de phosphore communique avec un grand flacon cylindrique mis en relation avec un appareil à acide carbonique sec. Dès que ce gaz a remplacé l'air dans les diverses parties de l'appareil, on ouvre un tube de dégagement fixé au flacon cylindrique et qu'on avait tenu fermé jusqu'alors, pour laisser échapper l'acide carbonique dont on maintient le dégagement pendant toute la durée de l'opération. On remplit alors la cornue jusqu'au tiers de sa capacité avec une solution de zinc-éthyle, et l'on fixe sur la tubulure un entonnoir à robinet contenant du trichlorure de phosphore. On laisse

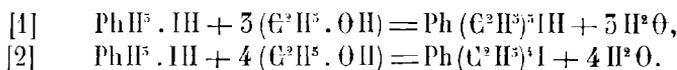
couler celui-ci goutte à goutte, en refroidissant le récipient avec de la glace. La réaction est extrêmement énergique et le tube à angle contenant du trichlorure est destiné à retenir le zinc-éthyle qui pourrait être entraîné. La réaction est terminée lorsque de nouvelles additions de trichlorure ne produisent plus d'élévation sensible de température.

On trouve alors dans la cornue, dans le récipient, dans le tube courbe et jusque dans le réservoir à acide carbonique deux couches liquides superposées. Le liquide inférieur pesant est une combinaison de triéthylphosphine et de chlorure de zinc, $2 [\text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)^3] \cdot 3 \text{ZnCl}^2$; elle se solidifie par refroidissement, mais sans cristalliser. La couche supérieure, légère, est un mélange d'éther et de trichlorure de phosphore qu'on sépare aisément par décantation.

La combinaison visqueuse est dissoute dans l'eau et la solution est décomposée par la potasse caustique dans une cornue remplie d'hydrogène. On distille sur un bain de sable, dans un courant lent mais continu d'hydrogène. La triéthylphosphine passe avec la vapeur d'eau et forme une couche huileuse à la surface de l'eau condensée.

Malgré toutes les précautions, les rendements sont toujours inférieurs à ceux exigés par la théorie.

Hofmann¹ a indiqué depuis une méthode plus avantageuse pour préparer la triéthylphosphine pure. Lorsqu'on chauffe à 180° , pendant 8 heures, un mélange de 1 molécule d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré et de 3 molécules d'alcool, on trouve après refroidissement le tube rempli d'une masse cristalline blanche. A l'ouverture il se dégage très peu de gaz. Les cristaux ainsi obtenus sont constitués par un mélange d'à peu près parties égales d'iodhydrate de triéthylphosphine et d'iode de tétréthylphosphonium, formés d'après les deux équations :



En ajoutant de la potasse caustique à la solution des deux sels, la triéthylphosphine se sépare et vient surnager sous la forme d'une couche liquide limpide, tandis que la partie aqueuse concentrée donne des cristaux d'iode de tétréthylphosphonium.

La base ainsi préparée est très pure. On peut, sans avoir à craindre une explosion, introduire dans un seul tube 25 grammes d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré et 22 grammes d'alcool.

Après une digestion à 108° de 4 heures seulement, on constate l'existence de deux couches liquides; l'ouverture du tube est accompagnée d'une violente détonation et d'un dégagement tumultueux de gaz com-

1. *Berichte*, 1871, p. 207.

bustibles. On peut conclure de là que la réaction s'effectue en deux phases. Au début il se forme C^2H^5I et PhH^3 , qui réagissent ultérieurement l'un sur l'autre.

En 1855, Berlé avait fait réagir l'iodure d'éthyle sur le phosphore de sodium, obtenu en ajoutant peu à peu du phosphore à du sodium fondu sous l'huile de naphte.

Dans ces conditions il a obtenu de la triéthylphosphine et de l'iodure de tétréthylphosphonium.

Hofmann avait essayé l'action d'un mélange de zinc en excès, de trichlorure de phosphore (1 molécule) et d'iodure d'éthyle (3 molécules) à 150° , ou d'un mélange de zinc, de phosphore et d'iodure d'éthyle anhydre, à $150-160^\circ$. La dernière méthode a donné quelques résultats (on obtient des combinaisons de $Ph(C^2H^5)_3PI$ et de $Ph(C^2H^5)_3I$ avec ZnI^2), mais cette réaction ne saurait s'appliquer à la préparation sur une grande échelle.

La triéthylphosphine attire l'oxygène avec la plus grande énergie, surtout à chaud. Il est impossible de verser le liquide d'un vase dans un autre sans qu'il s'échauffe sensiblement. Le produit de l'oxydation devient tangible dans la dernière phase de la distillation. Quand la majeure partie de la base a passé, le thermomètre s'élève subitement; le col de la cornue se revêt de beaux cristaux entre-croisés, que la plus petite quantité d'eau transforme en une huile pesante: aussi ne peut-on obtenir le corps pur qu'en opérant sur de grandes masses.

Oxyde de triéthylphosphine, $PhO(C^2H^5)_3$. — Il cristallise par refroidissement en belles aiguilles fines, de plusieurs centimètres de longueur.

Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool et s'en sépare par l'évaporation à l'état liquide. Il ne se solidifie qu'après élimination des dernières traces d'eau ou d'alcool. L'addition d'éther à la solution alcoolique le précipite à l'état liquide.

Il fond et se solidifie à $+44^\circ$ et bout à 240° .

L'oxyde de triéthylphosphine se forme par l'oxydation lente de la phosphine triéthylée. M. Hofmann ayant accumulé, pendant plusieurs préparations de triéthylphosphine, une quantité considérable d'oxyde dans les résidus fournis par la distillation du composé $2[Ph(C^2H^5)_3] \cdot 3ZnI^2$ avec la potasse, a soumis ces résidus à la distillation dans un alambic en cuivre. Une portion considérable de l'oxyde fut entraînée par la vapeur d'eau; il en obtint une nouvelle quantité sous la forme d'un liquide presque anhydre, mais coloré, par la distillation sèche du résidu solide, après entière évaporation de l'eau.

La liqueur aqueuse, évaporée au bain-marie, puis additionnée de potasse caustique, laissa séparer l'oxyde sous la forme d'une couche huileuse

qui, mise en contact avec la potasse solide pendant 24 heures, fut distillée; en perdant le premier dixième, on recueillit de l'oxyde pur et solidifiable.

En général, l'oxyde de triéthylphosphine a peu de tendances à se combiner avec d'autres corps. Il s'unit avec l'iodure et le bromure de zinc $[\text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^2] \cdot \text{ZnI}^2$ en donnant des cristaux.

L'acide chlorhydrique sec, en réagissant sur l'oxyde fondu à 100° , donne un composé cristallisable, déliquescent, très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, $\text{PhO}(\text{C}^2\text{H}^5)^5 \cdot \text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)^5\text{Cl}^3$.

Sulfure de triéthylphosphine, $\text{PhS}(\text{C}^2\text{H}^5)^5$. — Si l'on jette un morceau de soufre dans un tube à réactif contenant de la triéthylphosphine, la chaleur développée suffit pour le liquéfier. Le soufre flotte en globules sur la base liquide et finit par disparaître. Le liquide se solidifie alors par le refroidissement en une masse cristalline magnifique. Cette expérience doit être conduite avec prudence, pour éviter les explosions au contact de l'air des vapeurs de triéthylphosphine.

Le mieux est d'introduire par petites portions de la fleur de soufre dans une solution étherée de la base; à chaque addition il se produit une ébullition et le soufre disparaît. Dès que ce dernier effet n'a plus lieu, on distille l'éther et l'on traite le résidu par l'eau bouillante, qui dissout le sulfure en laissant le soufre libre. Par refroidissement le sulfure se dépose en beaux cristaux.

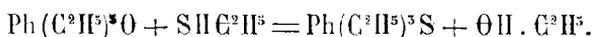
On peut aussi l'obtenir en distillant la triéthylphosphine avec du cinabre.

Le sulfure $\text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)^5\text{S}$ fond à 94° et se solidifie à $88^\circ,6$; au-dessus de 100° , il émet une vapeur blanche, à odeur sulfureuse désagréable. Ses solutions sont neutres.

La triéthylphosphine est sans action sur l'hydrogène sulfuré, même en présence de l'oxygène de l'air.

Avec le sulfure d'azote il y a dégagement de chaleur et de lumière et formation de sulfure de triéthylphosphine; en même temps il se dégage du gaz.

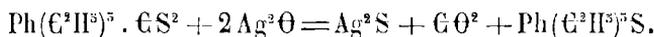
Le mercaptan transforme la triéthylphosphine en sulfure, mais seulement lorsqu'on fait intervenir de l'air; on a alors



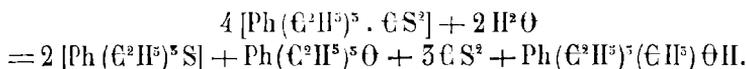
Cependant cet échange du soufre et de l'oxygène ne se produit plus lorsqu'on met en présence l'oxyde de triéthylphosphine tout formé et le mercaptan.

La triéthylphosphine réagit énergiquement sur le sulfure de carbone; en opérant sans précaution le mélange des deux corps il peut en résulter une explosion. Il convient d'employer des solutions alcooliques ou

éthérées. La combinaison $\text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)^3 \cdot \text{CS}^2$ se sépare aussitôt en belles lames rouges, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, modérément solubles dans le sulfure de carbone et l'alcool. Avec l'oxyde d'argent et ce composé, on a

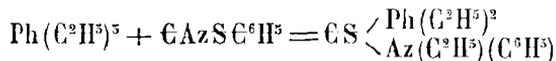


Avec l'eau on a



La formation des cristaux rouges par l'union de la triéthylphosphine avec le sulfure de carbone a lieu si rapidement et avec tant de facilité, qu'on peut l'utiliser dans la recherche de la triéthylphosphine, et réciproquement dans celle du sulfure de carbone.

La triéthylphosphine s'unit avec énergie, molécule à molécule, avec le sulfo-cyanure de phényle. On modère ce phénomène en opérant en présence d'un grand excès d'éther. Le nouveau corps, qui se sépare en cristaux, doit être envisagé comme une sulfo-urée hémiphosphorée :

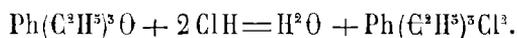


Cette urée s'unit à ClH , à BrH , à $\text{PtCl}^2 \cdot 2 \text{ClH}$, à ICl^3 , etc.

Le sélénium agit sur la triéthylphosphine à peu près comme le soufre, mais avec moins d'énergie. Le séléniure formé cristallise aussi très facilement par refroidissement de la solution aqueuse. Les cristaux fondent à 112° et se laissent volatiliser avec décomposition partielle. Le contact de l'air les altère.

La triéthylphosphine s'unit au brome et à l'iode avec un tel dégagement de chaleur, que pour éviter l'inflammation il est nécessaire de modérer l'action. On obtient des corps cristallisés.

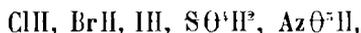
Les mêmes produits s'obtiennent plus facilement par l'action des hydracides sur l'oxyde :



Ce sont des liquides qui finissent par se solidifier à l'aide d'une exposition prolongée sous l'exsiccateur.

Ils fondent à 100° , en commençant déjà à se volatiliser.

La triéthylphosphine s'unit aux acides

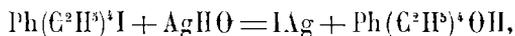


lentement, mais avec un grand dégagement de chaleur, en donnant des composés cristallins.

Iodure de phosphéthylum, $\text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$. — Si l'on mélange de la triéthylphosphine avec de l'iodure d'éthyle, il s'établit au bout de quelques moments une vive réaction; le liquide bout avec violence et se solidifie en une masse cristalline blanche. Il convient d'opérer avec des solutions éthérées.

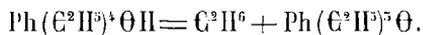
L'iodure formé est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther; la potasse le sépare de sa solution aqueuse et l'éther de sa solution alcoolique.

L'oxyde d'argent humide donne de l'iodure d'argent et une base hydroxylée,



très caustique et très soluble, susceptible de s'unir aux acides sous forme de sels cristallisables.

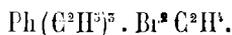
La solution de l'hydrate d'oxyde, concentrée jusqu'à un certain degré, se décompose brusquement avec dégagement de gaz, d'après l'équation



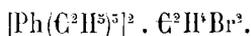
Action du bromure d'éthylène sur la triéthylphosphine. — Une molécule de bromure d'éthylène se combine directement à une molécule de triéthylphosphine; pour modérer la réaction, qui peut devenir violente, on dissout la base phosphorée dans deux fois son volume d'éther et l'on opère le mélange avec un excès de bromure dans un ballon rempli d'acide carbonique, que l'on chauffe au bain-marie après l'avoir relié avec un réfrigérant à reflux.

Les cristaux qui se séparent sont égouttés et lavés à l'éther anhydre, pour enlever l'excès de bromure d'éthylène.

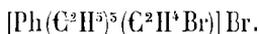
Purifiés par cristallisations répétées dans l'alcool absolu bouillant, ils répondent à la formule



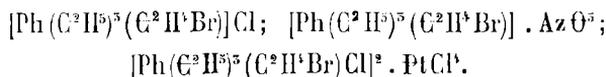
Les eaux mères fournissent un second produit contenant



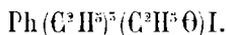
Le premier corps, qui est dominant, représente le bromure de triéthylbrométhylphosphonium,



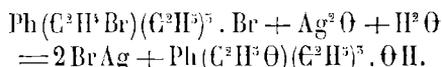
On en dérive facilement, par double décomposition, des sels tels que



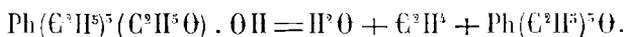
Un hydrate d'oxyde de la forme $[\text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)^5(\text{C}^2\text{H}^5\text{Br})]\text{OH}$ n'a pu être obtenu par les moyens usités à cet effet. Le second atome de brome est également enlevé et remplacé par de l'hydroxyle. En effet, en neutralisant par l'acide iodhydrique le liquide caustique obtenu en traitant par l'oxyde d'argent le bromure de triéthylphosphonium brométhylque, on obtient un iodure cristallisable de formule



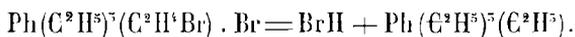
La réaction est donc



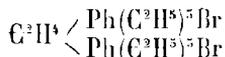
Cet hydrate est très caustique, déliquescent. Sous l'influence de la chaleur il se décompose, d'après l'équation



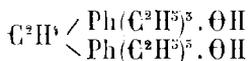
Traité par les acides, il donne des sels bien caractérisés; sous l'influence de la chaleur, le bromure brométhylque dégage de l'acide bromhydrique, en se changeant en un dérivé vinylique :



Composés diéthylphosphiniques. — En mélangeant le bromure d'éthylène à la triéthylphosphine, dans les rapports de 1 molécule du premier avec 2 molécules du second, on obtient un bromure diphosphinique :

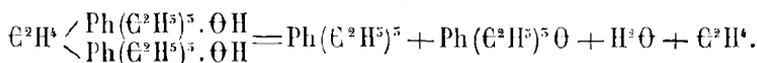


Ce dibromure est facilement attaqué par les sels d'argent en donnant une série étendue de composés diphosphoniques; au moyen de l'oxyde d'argent on en dérive un composé basique dihydroxylé,

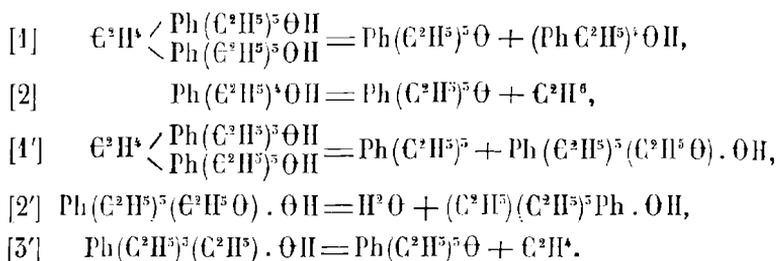


très stable, qui ressemble aux alcalis fixes dans ses relations avec les sels métalliques.

Sous l'influence de la chaleur cet hydrate donne



Cependant le phénomène n'est pas aussi simple que l'indique l'équation précédente. Il se produirait, suivant M. Hofmann, une série de dédoublements et de transformations successives :



ÉTHYLAMINES.

Les modes de formation de amines mono, bi et trisubstituées exposés au t. III, p. 242, 254, 259, s'appliquent aux dérivés éthylés de l'ammoniaque.

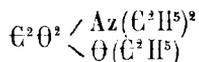
Monéthylamine. — Liquide incolore, mobile, bouillant à 18°,7; densité à 8° = 0,6964; miscible à l'eau en toutes proportions. Odeur fortement et assez franchement ammoniacale. Une solution concentrée d'éthylamine traitée par la potasse caustique se scinde en deux couches; l'une, inférieure, est une lessive caustique; l'autre, légère et mobile, est de l'éthylamine.

Nous avons vu au t. III que dans la plupart des méthodes proposées pour l'obtention des bases éthylées on obtient en même temps les trois dérivés, notamment dans l'action d'un éther éthylique (iodure, nitrate) sur l'ammoniaque en solution alcoolique.

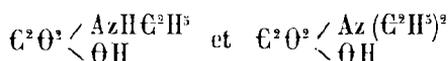
La méthode de séparation proposée par A. Hofmann, fondée sur l'action de ces bases sur l'éther oxalique, permet d'isoler et de retrouver des petites quantités de triéthylamine; mais, suivant Heintz, l'action de la diéthylamine sur l'éther oxalique n'est pas aussi nette que l'avait indiqué Hofmann. Il ne se forme pas seulement de l'oxamide éthylée,



et de l'éther diéthyloxamique,



le premier solide et peu soluble, le second liquide insoluble, mais une fraction de l'éthylamine, et surtout de la diéthylamine, forme des acides éthyl et diéthyloxamiques,



assez solubles, que l'on retrouve dans les eaux mères de l'éthylxamide, en saturant le liquide avec de la chaux. Le liquide bouillant filtré de

dessus l'oxalate de chaux dépose des prismes d'éthylloxamate de chaux, tandis que le diéthylloxamate reste en solution.

Léa a proposé la méthode suivante pour séparer l'ammoniaque et les trois bases éthylées que l'on retrouve en mélange dans la plupart des préparations. On commence par transformer les sels (chlorhydrates) en sulfates, en chauffant avec de l'acide sulfurique en léger excès, finalement à 120°. La masse est épuisée par l'alcool, qui laisse la majeure partie du sulfate d'ammoniaque. La solution est encore une fois évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool absolu. La solution est alors distillée avec de la potasse; les bases sont recueillies dans l'eau. On sature à chaud avec de l'acide picrique. La triéthylamine se sépare d'abord sous forme de fines aiguilles de picrate très peu soluble.

L'eau mère concentrée fournit des prismes de picrate de monéthylamine. L'eau mère concentrée davantage se scinde en deux couches, dont l'inférieure se prend en masse de picrate de diéthylamine très soluble.

M. Hofmann a utilisé dans ces dernières années, pour la préparation en grand des bases éthylées, les produits secondaires les plus volatils de la fabrication du chloral. Ces produits sont très riches en chlorure d'éthyle.

On chauffe pendant une heure à 100° un mélange de trois volumes d'alcool à 95 p. 100, saturé d'ammoniaque à 0°, et de un volume de chlorure d'éthyle brut, dans un digesteur en fer forgé. On sépare le liquide encore ammoniacal du précipité de sel ammoniac, et on chasse l'alcool par distillation d'abord, puis au bain-marie dans une capsule ouverte. Le résidu se prend en masse cristalline de chlorhydrates. Après addition d'une lessive de soude, les trois bases éthylées se séparent sous forme d'une couche liquide qu'on sépare avec l'entonnoir à robinet et qu'on sèche sur la potasse. Les trois bases sont en proportion à peu près égales. En opérant sur de grandes masses de liquide, Hofmann a pu confirmer l'impossibilité de séparer ces corps par distillation fractionnée, malgré les différences assez tranchées qu'ils présentent dans leurs points d'ébullition (18°, 57°, 89°).

On peut séparer l'éthylamine de l'ammoniaque en utilisant la plus grande solubilité de son tartrate acide dans l'eau et dans l'alcool.

L'éthylamine ajoutée à une solution de sel d'alumine donne un précipité soluble dans un excès de base éthylée. Le précipité que fournissent les sels de peroxyde de fer est insoluble dans un excès d'éthylamine. On peut fonder là-dessus un mode de séparation du fer et de l'alumine.

Le *chlorhydrate d'éthylamine* est très soluble dans l'eau et déliquescent; il est soluble dans l'alcool concentré, surtout à chaud.

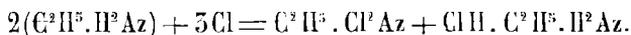
Par le refroidissement d'une solution alcoolique saturée à chaud, il se dépose sous forme de larges feuillets fusibles entre 76 et 80°. Au-dessus de 270° il se scinde en sel ammoniac et sel de diéthylamine :



ce résultat explique pourquoi le sel fondu, puis porté pendant quelques instants à cette température élevée, se prend en une masse d'un blanc laiteux dont la refusion est encore incomplète à 260°.

Le chlorhydrate forme avec les chlorures de platine, d'or, de mercure des combinaisons doubles cristallisables¹.

Le chlore agit immédiatement sur la solution d'éthylamine, avec production de chaleur; le dégagement d'azote observé est insignifiant. Il se forme de l'éthylamine bichlorée dans le groupe AzH^2 et du chlorhydrate d'éthylamine :



On fait arriver du chlore lavé dans une solution assez étendue d'éthylamine, en refroidissant avec de la glace. L'éthylamine bichlorée, qui se forme avec la plus grande facilité, tombe au fond de la solution en grosses gouttes (Wurtz).

Tcherniak prépare plus avantageusement ce corps intéressant en mélangeant dans un ballon de 2 à 5 litres de capacité 100 grammes de chlorhydrate d'éthylamine, par portions de 25 grammes, avec 250 grammes de chlorure de chaux délayé dans l'eau de façon à former une bouillie assez épaisse. On distille avec réfrigérant de Liebig, tant qu'il passe des gouttes oléagineuses. Le produit de ces quatre distillations successives est redistillé avec 250 grammes de chlorure de chaux. Le liquide est lavé à l'eau, mis en digestion avec de l'acide sulfurique étendu à 50 pour 100; on sépare l'huile claire, on lave à la soude, puis à l'eau, enfin on sèche sur du chlorure de calcium et on rectifie en recueillant ce qui passe de 86 à 90°.

L'éthylamine bichlorée est un liquide oléagineux, jaune, limpide, très réfrigérant, doué d'une odeur très piquante; elle bout de 88 à 89° sous une pression de 762^{mm}; densité à 15° = 1,2300; insoluble dans l'eau. Sa vapeur surchauffée détone sans trop de violence.

La potasse caustique la décompose lentement, d'après l'équation principale

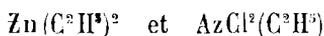


1. Voir pour les sels d'éthylamine, Wurtz, *Annales de Chim et de Phys.*, (3), t. XXX, p. 477.

Elle ne possède plus aucune des propriétés basiques de l'éthylamine et de l'ammoniaque.

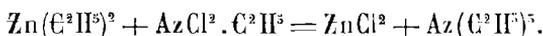
Sous l'eau et à l'état de pureté, elle se conserve assez bien. A la longue elle se détruit, en donnant de l'ammoniaque, de l'éthylamine, de l'acide chlorhydrique, du chloroforme, du cyanure de méthyle et du chlorure d'acétyle.

Lorsque à une solution étherée de zinc-éthyle contenant volumes égaux d'éther et de zinc-éthyle on ajoute peu à peu une solution étherée d'éthylamine bichlorée, en s'arrangeant de façon que les deux produits



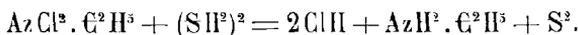
soient employés en proportions équivalentes, enfin en refroidissant avec de la glace, on constate une réaction énergique; l'éther étant distillé, il reste une masse qui se scinde par l'eau en oxychlorure de zinc insoluble et en chlorhydrates de triéthylamine et de monéthylamine.

La triéthylamine s'est formée d'après l'équation



Quant à la monéthylamine, elle dériverait d'une action secondaire, dans laquelle Cl^2 serait remplacé par H^2 emprunté aux groupes hydrogénés de l'éther participant à la réaction (Tcherniak). Cette transformation établit nettement la constitution de l'éthylamine bichlorée et montre que Cl^2 remplace H^2 dans le groupe AzH^2 et non dans C^2H^5 de l'éthylamine originare.

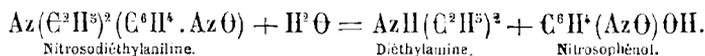
Il en est de même de l'action de l'hydrogène sulfuré, qui donne



Diéthylamine, $\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — Liquide combustible, bouillant à $57^{\circ},5$; très soluble dans l'eau et à réaction fortement basique.

Elle prend naissance, en même temps que les bases mono et triéthylées, toutes les fois que l'on fait réagir sur l'ammoniaque un éther éthylique (chlorure, bromure, iodure, azotate d'éthyle, etc.) (Voir plus haut et t. III pour les conditions de formation et les modes de séparation.)

On obtient immédiatement de la diéthylamine pure, exempte de monéthylamine et de triéthylamine, en décomposant par la potasse ou la soude caustique la nitrosodiéthylaniline :



On fait bouillir le sulfate de nitrosodiéthylaniline¹ avec une lessive

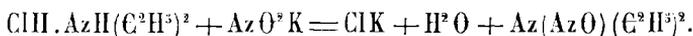
1. On prépare le sulfate de nitrosodiéthylaniline de la façon suivante : On mélange 50 parties de diéthylaniline, 100 parties d'acide chlorhydrique concentré et 600 parties d'un mé-

très étendue de soude, tant qu'il se dégage de la diéthylamine. Celle-ci est recueillie dans l'acide chlorhydrique; on évapore à sec et on distille le résidu avec de la potasse caustique solide et très peu d'eau, en faisant passer les vapeurs de diéthylamine à travers une colonne de coton cardé, pour retenir un peu d'aniline.

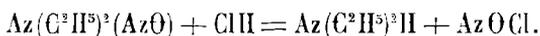
La diéthylamine ressemble beaucoup à l'éthylamine au point de vue de ses réactions avec les sels métalliques. Cependant elle ne dissout que très difficilement l'oxyde de cuivre. Le chlorure de palladium n'est pas précipité par une solution de diéthylamine; l'oxyde de zinc précipité se dissout dans un excès d'éthylamine, mais non dans un excès de diéthylamine. Avec l'iode et les solutions de diéthylamine on obtient une substance noire, oléagineuse, non explosible.

Nitrosodiéthylamine, $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2(\text{Az}\Theta)$. — Liquide oléagineux, jaune clair, bouillant à $176^{\circ},9$; densité = $0,951$ à 17° .

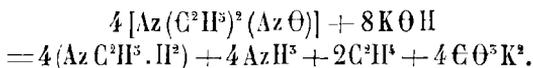
S'obtient par la distillation d'une solution d'un sel neutre de diéthylamine avec une solution concentrée de nitrite de potasse :



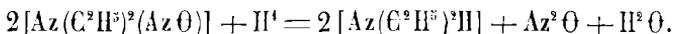
L'acide chlorhydrique concentré la dédouble en sel de diéthylamine et en acide chlorazoteux :



Avec la potasse caustique on a



L'amalgame de sodium en présence de l'eau donne

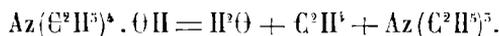


Triéthylamine. — Liquide incolore, d'apparence oléagineuse, peu soluble dans l'eau; bout à $87-89^{\circ},5$, sous une pression de $736^{\text{mm}},5$; odeur rappelant celle de l'ammoniaque; réactions basiques énergiques.

Il est toujours facile de préparer la triéthylamine pure, exempte des dérivés mono et bisubstitués, soit en partant du mélange des trois éthylamines formées par l'action de l'ammoniaque sur un éther éthylique

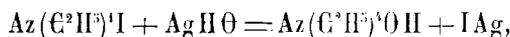
lange de 1 volume d'acide chlorhydrique avec 2 volumes d'alcool. On refroidit avec de la glace et l'on ajoute 75 parties de nitrite d'amyle refroidi à 0° . Après quelques heures de repos, on agite avec de l'éther le liquide devenu jaune-brun pour enlever les composés amyliques; on introduit dans le liquide aqueux un excès d'une solution de carbonate de soude et on épuise de nouveau à l'éther. Le liquide éthéré est additionné avec précaution d'un mélange d'alcool absolu et d'acide sulfurique concentré. Le sulfate de nitrosodiéthylaniline se sépare en aiguilles jaunes, qu'on lave avec un mélange d'alcool et d'éther. La base s'obtient sous forme de feuilletés verts, en neutralisant par du carbonate de soude la solution aqueuse du sulfate.

et en séparant la triéthylamine, comme il est dit plus haut, au moyen de l'éther éthylalcalique ; soit par la décomposition sèche d'un composé tétréthylque : hydrate de tétréthylammonium (voir plus bas) :

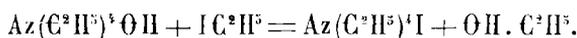


La triéthylamine s'unit directement, molécule à molécule, avec l'iodure d'éthyle, pour donner l'*iodure de tétréthylammonium* $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{I}$, qui cristallise en gros cristaux solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Une addition de potasse caustique à la solution d'iodure de tétréthylammonium sépare ce corps sans le détruire.

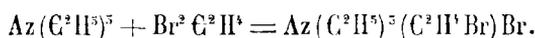
L'iodure tétréthylé réagit sur l'oxyde d'argent humide en présence de l'eau et donne une base hydroxylée,



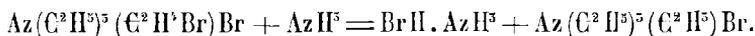
cristallisable en fines aiguilles déliquescentes, à réaction fortement alcaline et offrant beaucoup d'analogie avec la potasse caustique, au point de vue de son énergie basique. Elle réagit sur les acides, comme la potasse, en formant des sels bien caractérisés. L'iodure d'éthyle la convertit en iodure de tétréthylammonium et en alcool :



Par leur réaction mutuelle, le bromure d'éthylène et la triéthylamine engendrent le bromure de triéthylamine brométhylée :



L'ammoniaque, en enlevant BrH à ce corps, le change en bromure d'ammonium triéthylvinylé :



Éthylhydroxylamine, $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}^2\text{O}$. — Le chlorhydrate de cette base, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, prend naissance dans une réaction analogue à celle qui engendre le chlorhydrate de méthylhydroxylamine : action de l'acide chlorhydrique sur l'éther éthylque de l'acide éthylbenzhydroxamique (voir *Méthylhydroxalamine*, t. IV, p. 200). Les propriétés chimiques des deux chlorhydrates se confondent.

Dans la préparation de l'hydroxylamine par l'étain, l'acide chlorhydrique et le nitrate d'éthyle, il se forme en même temps une base soluble, fortement alcaline, sirupeuse et distillable avec l'aide de la vapeur d'eau, répondant à la formule $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})\text{H}$, dont les sels sont plus solubles dans l'eau et l'alcool que ceux de l'hydroxylamine.

Bases mixtes méthyléthylées :

$\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^5 \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{I}$, action de l'iodure de méthyle sur la triéthylamine.

$\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}$, action de ICl^2 sur $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{H}$ ou de ICl^2H^2 sur $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{H}$.

$\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$, action de ICl^2H^2 sur $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)$.

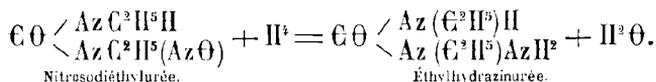
$\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2(\text{C}^2\text{H}^5)\text{I}$, distillation sèche de $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^5(\text{C}^2\text{H}^5)\text{OH}$.

$\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^3(\text{C}^2\text{H}^5)\text{Br}$, action de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}^2$ sur $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^5$.

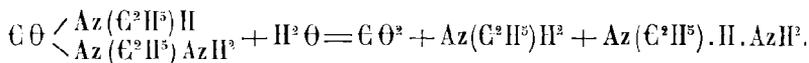
Éthylhydrazine, $\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^5)$. AzH^2 . — Liquide incolore, mobile, d'une odeur éthérée, ne rappelant que très faiblement l'ammoniaque. Sous une pression de 709 millim. de mercure, elle bout à $99^{\circ},5$; elle est fortement hygroscopique et répand à l'air humide des fumées blanches, en raison de sa tension de vapeur assez sensible à la température ordinaire.

Cette base se dissout dans l'eau et l'alcool avec une forte élévation de température; ses réactions sont fortement alcalines; elle corrode en peu de temps le caoutchouc et le liège. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, peu soluble dans les alcalis caustiques concentrés.

L'éthylhydrazine prend naissance par réduction de la nitrosodiéthylurée :



L'éthylhydrazinurée se dédouble sous l'influence de l'ébullition avec l'acide chlorhydrique en éthylhydrazine et en éthylamine :



On procède de la manière suivante :

50 grammes d'urée diéthylée sont dissous dans 200 grammes d'eau et 35 grammes d'acide sulfurique concentré. Le mélange étant refroidi, on ajoute par petites portions la quantité théorique de nitrite de soude. La majeure partie du produit nitrosé se sépare sous la forme d'un liquide oléagineux, jaune-rougeâtre, que l'on sépare. Le reste de l'urée nitrosée se retire du liquide par agitation avec de l'éther. Les rendements sont théoriques. Le produit brut est immédiatement transformé, sans purification préalable, et afin d'éviter son altération rapide, en nitrosohydrazinurée.

Il convient de n'opérer que par petites fractions. A cet effet, on dissout 50 grammes du dérivé nitrosé dans 180 grammes d'alcool tenant

en suspension 120 à 150 grammes de poudre de zinc, puis on ajoute peu à peu, en refroidissant bien et en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 8 à 12°, 60 à 70 grammes d'acide acétique cristallisable. Au bout d'une demi-heure à deux heures la réduction est terminée. On réunit les produits de plusieurs opérations semblables ; on abandonne au repos. La solution claire, séparée par décantation et lavage de l'excès de poudre de zinc, est additionnée d'un grand excès de soude caustique concentrée (contenant 1 partie de soude pour 1 partie d'eau). On refroidit en même temps pour éviter une trop grande élévation de température. Le liquide se sépare en deux couches, l'une alcoolique, l'autre aqueuse caustique ; il est épuisé tel qu'il est, en masse, par l'éther. L'hydrazinurée, peu soluble dans les lessives caustiques concentrées, très soluble au contraire dans l'alcool, est enlevée par l'éther, en même temps que l'alcool.

On continue les traitements à l'éther jusqu'à ce que la solution aqueuse inférieure ne réduise plus la liqueur de Fehling. Les solutions éthérées sont évaporées ; le résidu est acidulé avec de l'acide chlorhydrique concentré et chauffé longtemps au bain-marie dans une capsule ouverte. Il reste un mélange sirupeux de chlorhydrate de diéthylcarbamide et de diéthylsemicarbazide qu'il est inutile de séparer et qui se fige lentement.

Le produit brut est bouilli pendant 10 à 15 heures, à feu nu, avec trois à quatre fois son volume d'acide chlorhydrique fumant, que l'on a soin de remplacer de temps en temps.

Il se dégage régulièrement de l'acide carbonique. Le liquide refroidi à zéro est saturé de gaz chlorhydrique ; il se prend en masse de fines aiguilles que l'on égoutte à la trompe et que l'on exprime. Le sel est de nouveau délayé dans un peu d'acide chlorhydrique, égoutté et exprimé pour enlever l'eau mère. Les eaux mères réunies sont bouillies pendant quelques heures, concentrées et précipitées comme auparavant par le gaz chlorhydrique. Les dernières eaux mères contiennent surtout du chlorhydrate d'éthylamine mélangé d'un peu d'éthylhydrazine que l'on détruit par une addition ménagée de nitrite de soude pour isoler l'éthylamine au moyen des alcalis.

Les rendements en éthylhydrazine, sans être théoriques, sont satisfaisants. 150 grammes de diéthylurée donnent 85 grammes de chlorhydrate d'éthylhydrazine (théorie 175 gr.).

Le sel brut est dissous dans un peu d'eau et reprecipité par l'acide chlorhydrique gazeux.

Pour isoler la base, on ajoute peu à peu au sel solide une solution concentrée de potasse. La base mise en liberté reste en solution ; pour la séparer, on dissout dans le liquide de la potasse caustique en poudre ;

l'éthylhydrazine vient surnager sous la forme d'une huile qu'on sèche sur la potasse et sur la baryte anhydre.

L'éthylhydrazine peut s'unir à une ou à deux molécules d'acide. En sursaturant avec l'acide chlorhydrique concentré, on obtient toujours le sel acide :



En évaporant les solutions de ce dernier, il reste le sel neutre :



L'éthylhydrazine possède les caractères chimiques généraux des hydrazines aromatiques (phénylhydrazine). En solution alcaline elle est très facilement détruite par les agents d'oxydation. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling; l'oxydation est accompagnée d'un dégagement d'azote et d'un gaz combustible neutre et indifférent.

Les oxydes d'argent et de mercure sont également réduits. Les solutions acides d'éthylhydrazine résistent mieux à l'influence des oxydants; cependant le brome la détruit également sous cette forme, en provoquant un abondant dégagement d'azote.

Les réducteurs ordinaires sont sans action.

La base réagit à peu près comme l'ammoniaque sur les sels de plomb, de nickel, de cobalt et de protoxyde de fer; avec le chloroforme et une solution alcoolique de potasse, elle donne d'une manière très marquée la réaction de Hofmann (production d'isocyanures).

Elle s'unit aux aldéhydes avec dégagement de chaleur et élimination d'eau.

Les chlorures d'acides la convertissent en amides particulières.

Urées dérivées de l'éthylhydrazine. — Ces corps, qui prennent naissance par union directe de l'éthylhydrazine avec l'acide cyanique, les éthers isocyaniques et les isosulfocyanures forméniques, cristallisent généralement bien et se rapprochent par leur constitution et par leurs caractères de l'urée.

1° *Éthylsemicarbazide*, $\text{C} \text{O} < \begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{Az} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{AzH}^2 \end{matrix}$. — S'obtient par la réaction de quantités équivalentes de $\text{C} \text{AzK} \text{O}$ et de $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H} \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{HCl}$.

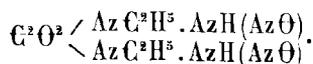
2° *Éthylphénylsemicarbazide*, $\text{C} \text{O} < \begin{matrix} \text{Az} \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{AzH}^2 \\ \text{AzH} \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix}$. — Combinaison directe de la phénylcarbylamine avec l'éthylhydrazine. La réaction est violente et doit être modérée en étendant les deux produits avec de l'éther anhydre.

En présence de l'acide chlorhydrique, cette combinaison se scinde facilement en ses deux composants, sous l'influence d'une légère élévation de température.

Éthylphénylsulfosemicarbazide, $\text{CS} \begin{matrix} \text{AzH}\text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{F}} \\ \text{Az}\text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{S}}.\text{AzH}^{\text{S}} \end{matrix}$. — Se forme par la combinaison directe de quantités équivalentes d'isosulfocyanure de phényle et d'éthylhydrazine, tous deux en solutions alcooliques concentrées.

Oxydrazamide, $\text{C}^{\text{O}}\text{O}^{\text{S}} \begin{matrix} \text{Az}\text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{S}}.\text{AzH}^{\text{S}} \\ \text{Az}\text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{S}}.\text{AzH}^{\text{S}} \end{matrix}$. — Se forme par l'action de l'hydrazine éthyliée en solution aqueuse sur l'éther oxalique.

En ajoutant du nitrite de soude à une solution du corps précédent dans l'eau acidulée à l'acide sulfurique, on obtient le dérivé nitrosé



Dérivé sulfoné de l'éthylhydrazine, $\text{AzH}(\text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{S}}).\text{AzH}(\text{S}\text{O}^{\text{S}}\text{H})$. — On ajoute peu à peu, en remuant, 1 gramme d'éthylhydrazine sèche à 6 grammes de pyrosulfate de potassium en poudre $\text{S}^{\text{O}}\text{O}^{\text{S}}\text{K}^{\text{S}}$, puis on chauffe à 80-100°; on neutralise la masse dissoute dans l'eau par du carbonate de soude, on fait bouillir et on évapore à sec dans le vide à 60-70°. Le résidu est épuisé par l'alcool bouillant, qui dépose par refroidissement le sel de potasse sous forme de cristaux.

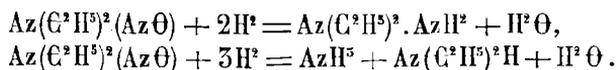
Bouilli avec un acide fort, il se dédouble en acide sulfurique et en éthylhydrazine.

Sous l'influence des agents oxydants, il est transformé, même à froid, en dérivé diazoïque $\text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{S}}.\text{Az}=\text{Az}(\text{S}\text{O}^{\text{S}}\text{K})$, que les réducteurs (zinc et acide acétique) ramènent au sel primitif.

Diéthylhydrazine, $\text{Az}(\text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{S}})^{\text{S}}.\text{AzH}^{\text{S}}$. — Liquide incolore, mobile, doué d'une odeur éthérée, faiblement ammoniacale. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme; très hygroscopique. Elle bout de 96 à 99°.

Pour la préparer, on dissout 50 grammes de diéthylnitrosamine dans 300 grammes d'eau, on ajoute 150 grammes de poudre de zinc, puis peu à peu, en remuant et en maintenant la température entre 20° et 30°, 150 grammes d'acide acétique à 50 pour 100. Après deux heures on chauffe vers 50°, en ajoutant au besoin du zinc et de l'acide acétique.

La solution épaisse est traitée par l'acide chlorhydrique, filtrée et saturée avec une solution concentrée de soude; enfin on distille à feu nu dans un alambic en cuivre. Le liquide aqueux distillé contient de la diéthylhydrazine, de l'ammoniaque et de la diéthylamine :



On neutralise par l'acide chlorhydrique et on évapore à consistance

sirupeuse. Le sel ammoniac se sépare en cristaux, que l'on isole de l'eau mère. En ajoutant à celle-ci de la potasse caustique solide, on met en liberté les deux bases éthylées sous forme d'un liquide qui vient surnager. On ne parvient à séparer la diéthylhydrazine de la diéthylamine qu'en combinant les bases avec l'acide cyanique pour former des urées composées.

La diéthylhydrazinurée, peu soluble à froid dans l'eau et l'alcool, est aisément purifiée par cristallisation; chauffée en vase clos à 100°, avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se scinde nettement en acide carbonique et en diéthylhydrazine.

La diéthylhydrazine est une base monacide.

Ses sels sont généralement très solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils cristallisent malaisément.

Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling.

Les chlorures d'acides, les aldéhydes, les isosulfocyanures, le sulfure de carbone réagissent énergiquement sur elle. Avec l'acide nitreux on a



La diéthylhydrazine s'unit à l'iodure d'éthyle à la manière des bases tertiaires pour donner l'iodure d'un ammonium composé :



Ce sel, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, est insoluble dans l'éther et les alcalis concentrés. L'oxyde d'argent humide le change en une base hydroxylée énergique,

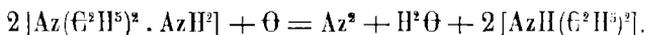


que la chaleur dédouble en eau, éthylène et diéthylhydrazine.

L'hydrogène naissant réduit l'iodure d'une manière très nette :



Sous l'influence des oxydants alcalins (liqueur de Fehling, à chaud) la diéthylhydrazine se scinde exactement, d'après l'équation

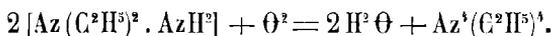


Les oxydants plus énergiques transforment la diéthylhydrazine, à froid et sans dégagement gazeux, en une substance oléagineuse, de formule $(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Az}^2$, tétréthyltétrazone. On fait réagir à froid l'oxyde de mercure sur la solution aqueuse de la diéthylhydrazine. La masse solide, qui retient mécaniquement le tétrazone, est filtrée et épuisée par l'alcool. La solution alcoolique, versée dans le liquide filtré, laisse déposer le tétrazone sous la forme d'une huile. Celle-ci est lavée à l'eau et séchée sur

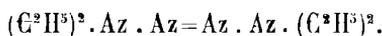
du chlorure de calcium. Le tétrazone constitue un liquide oléagineux, incolore, non solidifiable à -20° . Chauffé brusquement en masse un peu notable, il se décompose avec une sorte d'explosion, en donnant de l'azote et de la diéthylamine.

On peut le distiller avec le concours de la vapeur d'eau. Il s'unit facilement aux acides étendus pour donner des sels solubles. Les alcalis séparent de nouveau le tétrazone.

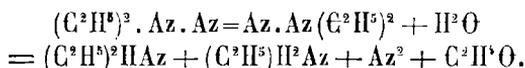
Le chloroplatinate a pour formule $[(C^2H^5)^4Az^3HCl]^2.PtCl^4$. La transformation de la diéthylhydrazine en tétrazone éthylyé est effectuée d'après l'équation



Quant à la constitution du tétrazone, elle est très probablement



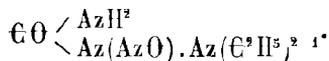
Le chlorhydrate de tétrazone bouilli avec de l'eau se dédouble en azote, diéthylamine, monéthylamine et aldéhyde :



Le tétrazone éthylyé réduit le nitrate d'argent avec dégagement d'azote.

Diéthylsemicarbazide, $EO \begin{matrix} < AzH^2 \\ < AzH.Az(C^2H^5)^2 \end{matrix}$. Il s'obtient en ajoutant un excès de cyanate de potasse au mélange brut de diéthylamine et de diéthylhydrazine obtenu comme il est dit plus haut. On chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition. Par refroidissement le liquide dépose des cristaux de diéthylsemicarbazide.

L'acide nitreux convertit ce corps en dérivé nitrosé :

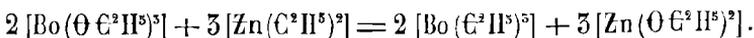


Éthylure de bore, $Bo(C^2H^5)^5$.

Liquide incolore, mobile, à odeur forte, irritant les muqueuses ; densité à $25^{\circ} = 0,6964$; bout à 95° ; insoluble dans l'eau.

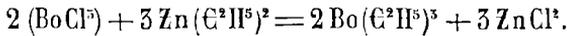
On peut le préparer :

1^o Par l'action du zinc-éthyle sur l'éther éthyloborique :



1. Fischer (Émile), *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXCIX, p. 281.

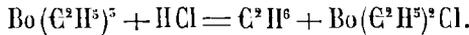
2° Par l'action du chlorure de bore sur le zinc-éthyle :



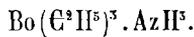
La dernière méthode est la plus avantageuse.

Le boréthyle est spontanément inflammable ; ses vapeurs mélangées à l'oxygène provoquent une explosion.

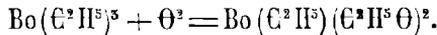
Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré vers 99°, il se décompose lentement, d'après l'équation



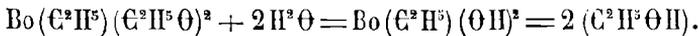
Il s'unit à l'ammoniaque pour donner un composé solide,



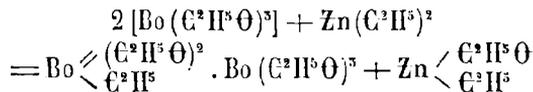
L'oxydation lente le convertit en un liquide bouillant vers 125°. On a



L'eau décompose cet oxyde d'après l'équation

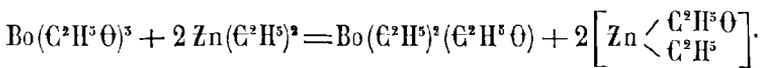


En faisant réagir 1 molécule de zinc-éthyle sur 2 molécules d'éther éthylborique, on a

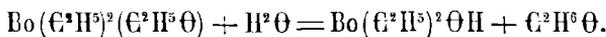


Le composé ainsi formé est liquide, d'une odeur éthérée faible ; il bout à 112° ; l'eau le dédouble en $\text{Bo} \text{O}^3$, $\text{Bo} (\text{C}^2\text{H}^5) (\text{OH})^2$ et en alcool.

L'éther éthylborique bouilli avec 2 molécules de zinc-éthyle donne



Le produit obtenu est liquide et bout de 102 à 103° ; avec l'eau il se dédouble en alcool et en acide diéthylborique :



Cet acide diéthylborique $\text{Bo} (\text{C}^2\text{H}^5)^2 \text{OH}$ se change par oxydation lente en cristaux de formule $\text{Bo} (\text{C}^2\text{H}^5) (\text{C}^2\text{H}^5 \text{O}) \text{OH}$.

Le composé $\text{Bo} (\text{C}^2\text{H}^5)^2 (\text{C}^2\text{H}^5 \text{O})$ absorbe l'oxygène et donne

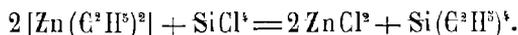


Silicéto-méthyle, $\text{Si} (\text{C}^2\text{H}^5)^4$.

Liquide incolore, bouillant entre 152 et 154°, plus léger que l'eau ;

brûlant avec une flamme éclairante. La potasse et l'acide nitrique ne l'attaquent pas.

On chauffe pendant trois heures à 160°, en tube scellé, un mélange de zinc-éthyle et de chlorure de silicium :



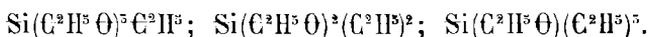
A l'ouverture du tube il se dégage un carbure d'hydrogène, qui brûle avec une flamme peu éclairante. Le résidu renferme du chlorure de silicium, un carbure volatil et enfin le silicium-éthyle bouillant vers 154°.

Lorsqu'on dirige du chlore dans du silicium-éthyle refroidi, le liquide se colore d'abord en jaune, puis se décolore en dégageant de l'acide chlorhydrique. Sans trop prolonger l'action du chlore, on distille et on soumet de nouveau à la chloruration ce qui passe au-dessus de 160°.

On finit par obtenir un liquide passant de 180 à 200°, d'où l'on peut extraire par distillation fractionnée une petite quantité de silicium-éthyle monochloré. La majeure partie passe de 190 à 195° et offre la composition d'un mélange à équivalents égaux de silicium-éthyles monochloré et bichloré, $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)^3(\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}) + \text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)^2(\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl})^2$; en continuant la distillation, on sépare le dérivé bichloré.

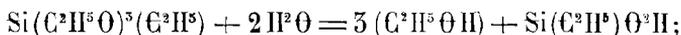
En chauffant à 140° avec de l'acétate de potasse et de l'alcool la fraction qui passe de 180 à 200°, on peut obtenir l'éther acétique d'un monacide $\text{SiC}^3\text{H}^{19}$. OH , que l'on isole en remplaçant le chlore par OH au moyen de deux doubles décompositions successives.

MM. Friedel et Ladenburg ont montré qu'en traitant l'éther silicique normal $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^4$ par le zinc-éthyle et le sodium on arrive à désoxyder un ou plusieurs groupes oxéthyles, en formant les composés :

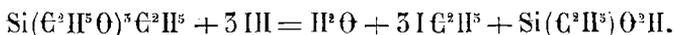


On peut aussi soumettre à l'action du zinc-éthyle la chlorhydrine $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^3\text{Cl}$ de l'éther orthosilicique $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^4$.

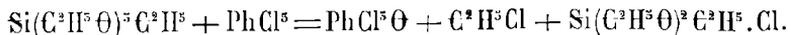
Le composé $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^3\text{C}^2\text{H}^5$, *éther orthosilicopropionique*, bout à 158°,5. La potasse caustique le dédouble en trois molécules d'alcool et en une poudre blanche amorphe et insoluble, *acide silicopropionique*, $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^3\text{H}$:



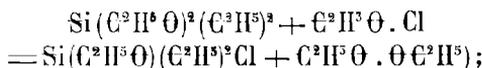
l'acide iodhydrique donne également cet acide :



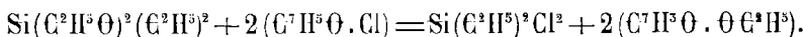
Le perchlorure de phosphore enlève l'un des groupes $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$ en le remplaçant par Cl :



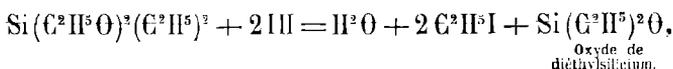
Le composé $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2$, *ether silicodiéthylique*, est liquide et bout à $155^{\circ},8$. Le chlorure d'acétyle en réagissant sur lui enlève un groupe oxéthyle et y substitue 1 atome de chlore :



en faisant intervenir 2 molécules d'un chlorure d'acide, chlorure de benzoyle, et une température élevée, 250° , on réussit à substituer 2 atomes de chlore à 2 groupes oxéthyle :

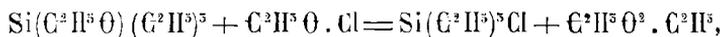


L'acide iodhydrique donne l'oxyde de diéthylsilicium,

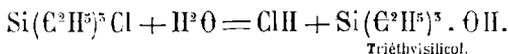


sous la forme d'un liquide épais, bouillant au-dessus de 300° .

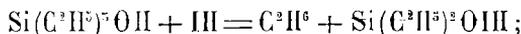
Le composé $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})(\text{C}^2\text{H}^5)^5$, *ether silicoheptylique*, constitue un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 155° , plus léger que l'eau, soluble dans l'acide sulfurique concentré; le chlorure d'acétyle le change en chlorure correspondant, bouillant à $143^{\circ},5$,



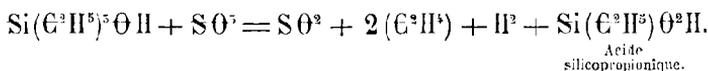
que l'eau change en *triéthylsilicol* :



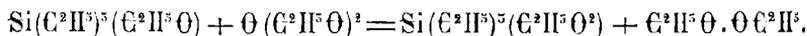
Le triéthylsilicol est liquide, bout à 154° ; son odeur est camphrée; ses caractères chimiques se rapprochent de ceux d'un alcool. Avec le sodium, il dégage de l'hydrogène; le composé sodé formé en solution étherée absorbe l'acide carbonique, en donnant un sel de soude très instable, $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)^5 \cdot \text{C} \cdot \text{O}^2\text{Na}$. Les agents oxydants sont sans action sur lui. L'acide iodhydrique concentré 200° détermine le départ de C^2H^6 ,



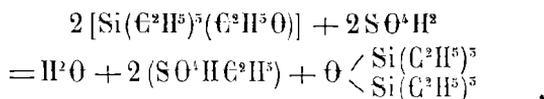
avec l'acide sulfurique fumant on a la réaction assez complexe



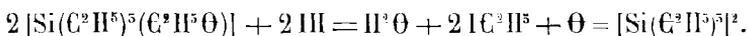
L'acide acétique anhydre chauffé à 250° avec l'éther silicoheptylique provoque l'échange du groupe $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$ contre le groupe oxacétyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2$:



Lorsqu'on précipite par l'eau la solution sulfurique de l'éther silicoheptylique, on obtient l'oxyde silicoheptylique, $\Theta \left\langle \begin{array}{l} \text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)^5 \\ \text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)^5 \end{array} \right\rangle$, sous la forme d'un liquide bouillant à 231° :

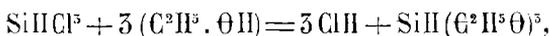


Le même corps prend naissance : par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur le triéthylsilicol ; par l'action de l'acide iodhydrique bouillant sur l'éther silicoheptylique :



L'action réductrice ultime d'un mélange de zinc-éthyle et de sodium sur l'éther orthosilicique conduit finalement à l'*hydrure silicoheptylique* $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)^5\text{H}$; c'est un liquide bouillant à 107°, insoluble dans l'eau et l'acide sulfurique concentré.

Le silicochloroforme SiHCl^3 réagit à la manière du chloroforme sur l'éthylate de sodium et même sur l'alcool, en donnant l'*éther tribasique silicoformique*,

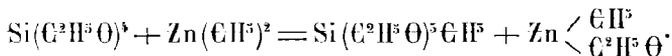


liquide bouillant à 154°. Le sodium à chaud le dédouble nettement d'après



L'ammoniaque et les alcalis le décomposent avec un vif dégagement d'hydrogène.

Un mélange de zinc-méthyle, de sodium et d'éther orthosilicique chauffé de 120 à 300° donne



Dans les mêmes conditions, avec le zinc-éthyle, le sodium et l'éther méthylorthosilicique, on forme l'éther mixte $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^5\text{C}^2\text{H}^5$.

CHAPITRE VII

DÉRIVÉS DE L'ÉTHANE PAR SUBSTITUTION DE Θ , A H²

GROUPE ACÉTIQUE.

Acide acétique, $C_2H_3O_2$.

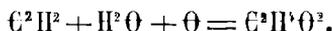
Solide, cristallise en lames, fusible à 17°,5, bout à 118°,1; densité à 15°=1,0635. Saveur fortement acide, odeur vive et piquante. Placé sur la peau, il provoque une vésication rapide. Soluble dans l'eau en toutes proportions.

Densité à 15° des mélanges d'eau et d'acide acétique, d'après M. Duclaux¹:

Quantité pour 100 en volumes.	Densité.
1.	1,001
5.	1,0075
10.	1,0155
20.	1,0275
30.	1,041
40.	1,0515
50.	1,060
60.	1,067
70.	1,070
80.	1,073
90.	1,073
100.	1,0635

Le maximum de densité répond à un mélange de 1 molécule d'eau avec 1 molécule d'acide, $C_2H_3O_2 \cdot H_2O$.

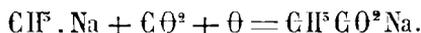
Conditions de formation. — M. Berthelot a transformé directement l'acétylène en acide acétique, par oxydation



L'acétate de soude prend naissance lorsqu'on dirige un courant d'acide carbonique sec dans une solution étherée de zinc-méthyle, préalable-

1. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. XII, p. 94.

ment additionnée de sodium (Vanklyn). L'action se passe entre l'acide carbonique et le méthylure de sodium qui s'est formé :



Lorsque l'absorption est complète, on ajoute à la masse de l'acide sulfurique étendu et on distille. Le liquide qui passe étant neutralisé par du carbonate d'argent, puis filtré, fournit les cristaux caractéristiques de l'acétate d'argent.

En dirigeant de l'oxyde de carbone sec à travers une colonne de méthylate de sodium sec et chauffé à 160° dans un tube, le gaz est absorbé. La masse étant ensuite dissoute dans l'eau, on chauffe pour chasser l'alcool, puis on ajoute une quantité convenable d'acide sulfurique et on distille. Le liquide qui passe est bouilli avec de l'oxyde de mercure, afin de détruire l'acide formique dont la synthèse accompagne celle de l'acide acétique dans ces conditions. On filtre; le mercure dissous est précipité par l'hydrogène sulfuré. Après une nouvelle filtration du sulfure de mercure, l'excès d'hydrogène sulfuré est chassé par ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Le liquide est enfin saturé par du carbonate de soude et concentré. Il reste un sel cristallisé, offrant la composition et les propriétés de l'acétate de soude, mais dont la quantité est relativement très faible (Geuther et Frölich).

Certains composés organiques chauffés avec de l'hydrate de potasse, à la température de fusion de ce dernier, se scindent en acétate de potasse et en d'autres produits. C'est ainsi que l'acide oléique se convertit en un mélange d'acétate et de palmitate de potasse; l'acide tartrique donne un mélange d'acétate et d'oxalate.

Les deux conditions de formation de l'acide acétique les plus importantes et les seules utilisées pour sa préparation industrielle sont :

1° L'oxydation de l'alcool éthylique : $\text{C}^{\text{z}}\text{H}^{\text{e}}\text{O} + \text{O}^{\text{z}} = \text{H}^{\text{z}}\Theta + \text{C}^{\text{z}}\text{H}^{\text{e}}\Theta^{\text{z}}$;

2° La distillation sèche de certaines matières organiques, notamment du bois

I. *Oxydation de l'alcool.* — L'alcool pur, quel que soit son degré de dilution se conserve indéfiniment sans altération au contact de l'oxygène de l'air.

D'un autre côté, les liquides alcooliques provenant de la fermentation du jus de raisin, du moût de bière, etc., ne peuvent rester quelque temps en présence de l'air sans s'altérer et s'acidifier, par suite de la transformation de l'alcool en acide acétique. En même temps, on voit se développer à la surface une pellicule de moisissures, constituée par les cellules allongées et ramifiées du *Mycoderma aceti*. M. Pasteur par ses beaux travaux a nettement défini le rôle de ces moisissures; *elles provoquent le transport de l'oxygène de l'air à l'alcool*, transport qui n'a pas lieu

sans leur intervention. Le vin et les autres liquides naturels fermentés contiennent les principes nutritifs et salins nécessaires au développement du mycoderme, dont les germes sont apportés par l'air.

Tant que la pellicule de moisissure reste à la surface du liquide, en contact avec l'atmosphère d'un côté et avec la solution alcoolique d'un autre, elle est active et détermine l'oxydation de l'alcool. Si par accident elle se détache et tombe au fond, le phénomène d'acétification s'arrête jusqu'à ce qu'une nouvelle membrane se soit formée.

L'acétification en apparence spontanée des liqueurs fermentées est donc une réaction chimique entre l'oxygène et l'alcool, dont la cause déterminante est un organisme cellulaire. Le rôle de ce dernier peut être joué par des corps minéraux, tels que le noir ou la mousse de platine, doués du pouvoir encore mystérieux de provoquer des réactions.

Döbereiner observa le premier (1821) qu'en présence de l'air et du noir de platine l'alcool se convertit rapidement en aldéhyde et en acide acétique. On a cherché à maintes reprises à utiliser le pouvoir spécifique du platine divisé pour l'obtention industrielle du vinaigre. La formation simultanée de l'aldéhyde, qu'il est difficile d'éviter, s'est constamment opposée au succès de cette méthode.

L'oxydation par le concours des moisissures est seule pratique en grand.

Les conditions les plus favorables à une marche régulière du phénomène sont :

1° Le degré de dilution de l'alcool. Le liquide ne doit pas renfermer plus de 10 pour 100 d'alcool et au moins 5 pour 100.

2° La température doit être comprise entre 15 et 35 degrés.

3° L'air doit pouvoir se renouveler librement à la surface du liquide.

100 kilogrammes d'alcool pour se changer en acide acétique utilisent l'oxygène de 2522 hectolitres d'air.

4° Le liquide doit renfermer les principes organiques et minéraux nécessaires au développement du ferment : phosphates alcalins et alcalino-terreux; matières azotées ou sels ammoniacaux; alcool; acide acétique.

La présence de l'acide acétique est favorable au succès. L'alcool ne doit pas non plus faire défaut, car, s'il venait à manquer, l'activité oxydante du ferment se porterait sur l'acide acétique et celui-ci serait entièrement brûlé et changé en eau et en acide carbonique.

L'étude attentive des circonstances qui accompagnent et activent la fermentation acétique a permis d'établir la théorie de l'ancien procédé de fabrication du vinaigre d'Orléans et a conduit M. Pasteur à une modification rationnelle de ce procédé.

Procédé d'Orléans. — L'oxydation du vin s'effectue dans des fûts appelés *mères*, de 250 à 500 litres de capacité, disposés sur des cadres en bois supportés par des dés en pierre ou en bois de 50 centimètres de hauteur.

Les tonneaux sont disposés sur plusieurs rangées. La face antérieure de chacun d'eux est percée à la partie supérieure de deux orifices. L'un sert à l'introduction du vin et au soutirage du vinaigre, au moyen d'un siphon ; l'autre au passage de l'air pour le maintien de la pression, pendant ces opérations. La chambre où se trouvent les fûts est basse, convenablement ventilée et maintenue à une douce température, aussi constante que possible.

Pour débiter, on remplit le tiers de la mère avec du vinaigre fort et bouillant, puis on ajoute 10 litres de vin et on abandonne le mélange à lui-même. Après huit jours l'acétification est terminée; on ajoute de nouveau 10 litres de vin, et on continue ainsi, en laissant à chaque fois au vin ajouté le temps de s'oxyder, jusqu'à ce que la mère soit à moitié remplie. A ce moment on soutire avec le siphon la moitié du vinaigre, en recommençant les additions par portions de 10 litres. L'opération une fois mise en train marche d'une manière continue. Certains fabricants soutirent 60 à 70 litres de vinaigre après chaque sixième ou septième remplissage.

Il arrive quelquefois, sans raison apparente, que l'oxydation dans certains fûts se ralentit ou s'arrête. Cet accident est dû à la chute de la pellicule superficielle de ferment, chute provoquée par le mouvement des petites anguillules du vinaigre. Celles-ci se trouvant privées d'oxygène par le rideau de moisissures qui les isole du contact de l'air se réunissent contre les bords inférieurs et font effort pour le percer.

Procédé Pasteur. — M. Pasteur a modifié le procédé d'Orléans de la façon suivante : Dans une cuve de 1 mètre carré de surface et de 40 centimètres de hauteur, pouvant renfermer de 50 à 100 litres de liquide et fermée par un couvercle percé de trous, on introduit un mélange d'environ 98 parties d'eau, de 2 parties d'alcool et de 1 partie de vinaigre, mélange auquel on ajoute quelque peu de phosphates alcalins et alcalino-terreux et de sulfate d'ammoniaque¹.

On sème ensuite le mycoderme du vinaigre; celui-ci se développe

1. Si l'on opère sur du vin ou sur de la bière alcoolisée, ces liquides renferment suffisamment de sels minéraux et d'azote pour le développement du mycoderme. Avec des mélanges d'eau, d'alcool et d'acide acétique, on ajoute assez de sulfate d'ammoniaque, de phosphate de potasse et de phosphate de chaux préalablement dissous dans un peu de vinaigre, pour que la solution finale contienne $\frac{1}{10000}$ de chacun de ces corps.

On savait depuis longtemps qu'une addition de pain, de farine, de malt ou de raisins secs favorise l'acétification de l'alcool étendu d'eau. L'influence de ces produits s'explique naturellement par l'apport qu'ils font des principes nutritifs du mycoderme.

rapidement et envahit la surface tout entière. Dès que la moitié environ de l'alcool est transformée, on ajoute chaque jour de l'alcool, du vin ou de la bière alcoolisée par petites fractions, en arrêtant les additions lorsque le phénomène se ralentit. On laisse alors l'oxydation de l'alcool s'achever; on soutire le vinaigre. La pellicule du ferment est recueillie et lavée pour servir à la culture dans un nouveau milieu.

Il est nécessaire de maintenir une température constante de 25 à 30°, de bien régler les additions d'alcool et de veiller à la pureté du ferment acétique servant à l'ensemencement.

Procédé allemand d'acétification rapide. — Cette méthode, indiquée dès 1720 par Boerhaave, fut reprise en 1823 par Schützenbach, à la suite des travaux de Döbereiner. Elle consiste essentiellement à diviser la solution alcoolique et à la présenter sur une surface aussi étendue que possible à l'action de l'air sans cesse renouvelé.

A cet effet, le liquide tombe goutte à goutte sur une épaisse couche de copeaux de hêtre ou de coke et filtre à travers cette masse parcourue en sens inverse par un courant d'air. On attribua longtemps l'oxydation rapide qu'éprouve l'alcool dans ces conditions à l'influence de la porosité des copeaux de hêtre et du coke, jouant le même rôle que la mousse de platine dans l'expérience de Döbereiner.

M. Pasteur a fait justice de cette erreur, en montrant par des expériences concluantes que la porosité n'est pour rien dans le phénomène; l'activité oxydante est due au développement d'une couche de mycodermes à la surface des copeaux.

La méthode allemande, au point de vue théorique, n'est donc qu'une modification de celle d'Orléans.

L'appareil se compose d'une série de deux cuves cylindriques de 1 mètre à 1^m,50 de diamètre sur 2 à 4 mètres de hauteur, ouvertes par le haut.

A 20 ou 30 centimètres du fond se trouvent percés 6 à 8 orifices de 3 centimètres de diamètre, inclinés de haut en bas et disposés sur une circonférence dont le plan est parallèle au fond; ces orifices servent à l'entrée de l'air. Un peu au-dessus est fixé un faux-fond percé de trous, sur lequel repose le lit de copeaux qui remplit la cuve.

A 18 ou 30 centimètres au-dessous du bord supérieur est adapté un second faux-fond percé de trous de la grosseur d'une plume d'oie, distants les uns des autres de 7 centimètres et servant à fixer des mèches de coton, à travers lesquelles filtre le vin versé au-dessus de ce fond, et qui régularisent l'écoulement. Quelques orifices plus larges de 3 à 5 centimètres de diamètre portent des tubes ouverts, dont l'extrémité supérieure dépasse le niveau du liquide qui recouvre le faux-fond du haut. Ces tubes servent de cheminées de tirage pour l'air.

Les copeaux sont préalablement bouillis avec de l'eau, puis séchés, introduits dans la cuve et arrosés avec du vinaigre chaud.

Après 24 heures on commence l'opération en versant le liquide à acidifier (eau-de-vie mélangée de bière, vin, etc.) sur le premier faux-fond. La température s'élève notablement dans la cuve, ce qui détermine l'appel de l'air. D'une première cuve la solution passe dans une seconde et au besoin dans une troisième et une quatrième. A chaque opération on réserve une certaine dose de liquide acidifié, qu'on ajoute au liquide frais de l'opération suivante.

II. *Distillation du bois.* — Lorsqu'on chauffe le bois à une température élevée, dans des récipients où l'air n'a pas d'accès et n'offrant qu'un orifice pour l'échappement des gaz et des vapeurs, on obtient comme résidu fixe du charbon; les produits gazeux ou gazeifiables qui représentent la différence entre le charbon et le bois se partagent naturellement en gaz non condensables (carbures d'hydrogène, hydrogène, oxyde de carbone, acide carbonique) et en vapeurs liquéfiables. Le liquide formé par la condensation se sépare en deux couches. La supérieure est constituée par un goudron épais, renfermant surtout des carbures d'hydrogène, des phénols et des diphénols; l'autre, inférieure, est de l'eau chargée de divers principes solubles, parmi lesquels dominant l'acide acétique, l'alcool méthylique et l'acétone.

Le récipient dans lequel on distille le bois a tantôt la forme d'un parallépipède rectangle constitué par des plaques en fonte bien jointes. La face supérieure et la face inférieure sont munies de trous d'homme pour le chargement du bois et le défournement du charbon. Ces orifices sont fermés pendant la calcination par des obturateurs hermétiquement ajustés.

A la partie supérieure de l'une des faces verticales se trouve fixé le tube pour l'échappement des gaz et des vapeurs.

Le récipient est tantôt placé à demeure dans un fourneau, au-dessus d'un foyer dont la flamme circule en spirale autour des parois, avant de se rendre dans la cheminée. Tantôt il est de dimensions moindres, en tôle forte, cylindrique et mobile, susceptible d'être soulevé au moyen d'un palan en dehors du four cylindrique, aussi pour les besoins du chargement et du déchargement. Ces opérations se pratiquent en enlevant le fond supérieur de la cornue, fond qui est hermétiquement luté pendant le travail au feu.

Les parois du four portent une échancrure à la partie supérieure, pour recevoir le tube de dégagement des vapeurs. Le four est lui-même fermé pendant la distillation par un obturateur mobile.

Au sortir de la cornue, les vapeurs circulent dans une série de 3 ou 4 tubes en fer superposés, horizontaux ou plutôt légèrement inclinés,

communiquant deux à deux, de manière à former un conduit unique ployé en zigzag. Les branches horizontales de ce conduit sont enveloppées de manchons dans lesquels circule de l'eau froide.

Les liquides condensés s'écoulent dans des réservoirs fermés placés au-dessous du réfrigérant, tandis que les gaz s'échappent par une tubulure latérale fixée au dernier coude et vont de là se rendre dans le foyer, où ils sont brûlés et servent à développer une partie de la chaleur nécessaire à la décomposition du bois.

Dans certaines usines anglaises, la distillation s'effectue dans de grands cylindres horizontaux en fonte, couchés deux à deux ou trois à trois dans un four voûté.

Les rendements en charbon et en produits divers dépendent de l'espèce de bois employée et de la manière dont on dirige la calcination.

Au début, on chauffe doucement, puis on élève progressivement la température jusqu'au rouge.

Espèce de bois.	Goudron.	Acide acétique.	Charbon.
Pin.	9,4	2,8	28,5
Sapin.	11,0	2,4	21,1
Saule.	6,2	6,5	25,6
Frêne.	6,4	4,0	23,7
Érable.	6,2	5,5	26,3
Tilleul.	8,9	6,5	21,8
Chêne.	6,4	5,4	24,9
Bouleau.	6,0	5,7	21,1

L'acide acétique brut, séparé par décantation du goudron et débarrassé ou non de l'esprit de bois par une distillation partielle, constitue un liquide rouge-brun, à odeur et à saveur empyreumatiques. Sous cette forme il porte le nom d'*acide pyroligneux* et peut servir directement à préparer certains sels employés dans les fabriques d'impression d'étoffes (pyrolignites de chaux, de fer, d'alumine, de plomb). La majeure partie sert à la préparation de l'acide purifié.

On procède à cet effet de diverses manières :

Le produit brut est distillé ; l'on recueille à part les 10 premiers centièmes, qui constituent l'esprit de bois brut. Les 80 centièmes suivants renferment le vinaigre mélangé encore à des produits empyreumatiques que l'on détruit au moyen de l'ozone ou du chlore.

Plus généralement, on sature le liquide brut avec de la chaux éteinte. L'esprit de bois est séparé par distillation. A partir de ce moment on peut :

1° Précipiter la chaux par du sulfate de soude, évaporer le liquide filtré à cristallisation, fondre l'acétate de soude après élimination de son eau de cristallisation, en chauffant assez pour amener la carbonisation des principes étrangers, sans toutefois altérer l'acétate, plus stable.

L'acétate est dissous dans l'eau, séparé du charbon par filtration, concentré, cristallisé et séché, puis décomposé par l'acide sulfurique monohydraté, en employant les rapports $\text{SO}^3\text{H}^2 : \text{C}^2\text{H}^3\text{Na}\Theta^2$.

Il se forme du bisulfate de soude. Ainsi obtenu, l'acide acétique retient toujours quelques centièmes d'eau, qu'on ne peut lui enlever que par des cristallisations répétées.

2° Évaporer à sec la solution d'acétate de chaux, torréfier le sel solide pour détruire les principes étrangers, enfin distiller avec de l'acide chlorhydrique dans un alambic en cuivre muni d'un réfrigérant en plomb ou en argent. 100 parties d'acétate de chaux exigent 90 à 95 parties d'acide chlorhydrique à 20° Baumé.

Caractères de l'acide acétique. — On reconnaît et on caractérise l'acide acétique : par son odeur et sa volatilité ; par la forme du sel de soude obtenu en neutralisant le liquide distillé avec du carbonate de soude et en concentrant ensuite ; par la forme cristalline et le peu de solubilité à froid du sel d'argent obtenu, soit par saturation de l'acide par le carbonate d'argent, soit par double décomposition entre l'acétate de soude et l'azotate d'argent.

Une solution d'acétate de soude additionnée de quelques gouttes de perchlorure de fer se colore en rouge.

L'acétate de potasse sec chauffé en mélange avec un peu d'acide arsénieux développe l'odeur repoussante et caractéristique du cacodyle.

Un acétate sec chauffé avec de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool fort dégage l'odeur suave et spéciale de l'éther éthylique.

Le dosage de l'acide acétique s'effectue au moyen d'une solution normale de soude, après distillation de l'acide libre ou mis en liberté par une addition convenable d'acide phosphorique.

L'acide acétique qui ne contient pas plus de 4 pour 100 d'eau en excès, par rapport à la formule $\text{C}^2\text{H}^3\Theta^2$, dissout l'essence de citron en toutes proportions. Avec 4 à 5 pour 100 d'eau il ne dissout plus que le dixième de son poids d'essence.

Acétates.

Les acétates neutres ont pour formule générale $\text{C}^2\text{H}^3 \cdot \Theta^2\text{M}$ ou $(\text{C}^2\text{H}^3\Theta^2)^2\text{M}_n$. Beaucoup d'entre eux peuvent s'unir à une ou à plusieurs molécules d'acide monohydraté, qui joue alors le rôle de l'eau de cristallisation. Les acétates neutres sont généralement solubles dans l'eau et cristallisables. Ceux dont la base est faible ont une tendance plus ou moins prononcée à se dissocier pendant l'évaporation de leur solution aqueuse : acétate d'alumine, de peroxyde de fer, de cuivre, etc.

Acétates d'ammoniaque.

Le sel neutre, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{AzH}^3$, est difficile à obtenir pur et sec, à cause de la facilité avec laquelle ses solutions évaporées à chaud perdent de l'ammoniaque, en donnant des acétates acides.

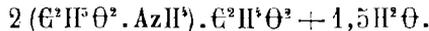
On sature, dans une cornue bien refroidie, de l'ammoniaque caustique par de l'acide acétique cristallisable; on évapore ensuite au bain-marie dans un courant de gaz ammoniac sec et enfin au-dessus de la chaux vive, à la température ordinaire et dans une atmosphère d'ammoniaque, en remuant la masse de temps en temps. Cette opération exige plusieurs mois (Berthelot).

Smit sature l'acide acétique cristallisable par du carbonate d'ammoniaque solide, ajouté par petites portions, à la température d'un bain-marie presque bouillant.

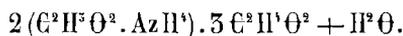
Après refroidissement, et au bout d'un temps assez long, on obtient de gros cristaux.

L'acétate neutre, soumis à la distillation, dégage d'abord de l'ammoniaque, puis de l'acide acétique et enfin de 220 à 222° de l'acétamide presque pure.

L'acétate d'ammoniaque du commerce répond sensiblement à la formule



Dissous dans son poids d'acide acétique cristallisable, il donne par refroidissement de longues et belles aiguilles d'un sel répondant à la formule



(Berthelot.)

M. Berthelot n'a pas pu obtenir un diacétate répondant à la formule



D'après Kraut, dont les analyses ne sont pas bien concluantes, le biacétate se formerait à la longue aux dépens de l'acétate neutre, abandonné sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. Le liquide qui passe entre 140 et 150°, pendant la distillation sèche de l'acétate neutre, se fige en une masse cristalline, fusible à 50°, lorsqu'on y introduit un cristal d'acétate acide. La composition de cette masse répondrait, suivant Hundig, à celle d'un biacétate; mais rien ne prouve que ce n'est pas un mélange.

Acétates de potasse.

L'acétate neutre, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{K}$, est déliquescent et cristallise difficilement. Soluble dans 0,437 parties d'eau à 13°,9. Une solution saturée

et bouillante de ce sel est formée de 0,125 parties d'eau pour 1 partie de sel ; elle bout à 169°. Il est soluble dans 3 parties d'alcool absolu froid et dans 2 parties d'alcool chaud. Les solutions alcooliques d'acétate de potasse sont décomposées par un courant d'acide carbonique ; il se précipite du carbonate de potasse.

Le *biacétate*, $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{K}).\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, cristallise en prismes fusibles à 148°, se décomposant vers 200° en sel neutre et en acide acétique.

Le *triacétate*, $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{K}).2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, cristallise en belles lames transparentes et déliquescentes, fusibles à 112° et se détruisant à 170° (Lescœur). On le prépare en dissolvant à chaud 5 parties de sel neutre sec dans 8 parties d'acide acétique cristallisable ; le sel se dépose par refroidissement.

Acétates de soude.

Le *sel neutre* cristallise en prismes monocliniques contenant 3 molécules d'eau, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{Na} + 3\text{H}^2\text{O}$. Il se dissout dans 5,9 parties d'eau à 6° et dans 1,7 parties à 48°. L'alcool en dissout d'autant plus qu'il est plus aqueux ; l'alcool absolu ne le dissout pas. Lorsqu'on chauffe l'acétate neutre cristallisé, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, vers 59°. Lorsque celle-ci est éliminée, on peut fondre le sel anhydre en élevant la température.

MM. Berthelot, Lescœur et Villiers ont décrit plusieurs acétates de soude acides.

Biacétate cubique, $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{Na}).\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. — On dissout à chaud 2 parties d'acétate neutre sec dans 2 parties d'acide acétique cristallisable. Le sel se sépare par refroidissement en gros cubes.

Triacétate : 1° $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{Na}).2(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2).\text{H}^2\text{O}$. — Grosses aiguilles clinorhombiques, brillantes. On fait cristalliser 1 partie d'acétate neutre sec dans 5 parties d'acide acétique et 1 partie d'eau ;

2° $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{Na}).2(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)$. Longues aiguilles feutrées. On dissout 1 partie de sel neutre dans 6 parties d'acide acétique cristallisable.

Acétates de chaux.

Sel neutre, $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Ca}.\text{H}^2\text{O}$. — Fines aiguilles, très solubles dans l'eau ; l'alcool le précipite en gelée de sa solution aqueuse.

Sel acide, $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Ca}.\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2.\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux brillants et efflorescents.

On mélange volumes égaux d'acide acétique cristallisable et d'une solution saturée d'acétate neutre. L'acétate de chaux neutre sec ne se dissout pas dans l'acide acétique.

Acétates de baryte.

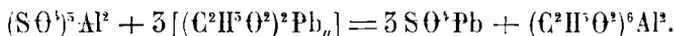
Sel neutre, $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Ba} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Prismes aplatis tricliniques; à 0° il cristallise avec trois molécules d'eau, en prismes monocliniques.

Sesquiacétate, $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3\text{Ba} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Aiguilles soyeuses, se déposant d'une solution d'acétate neutre dans 3 parties d'acide acétique étendu de 2/3 d'eau.

En dissolvant l'acétate de baryte cristallisé dans l'acide acétique cristallisable, on obtient un sel qui se présente en filaments soyeux, paraissant renfermer $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3\text{Ba} \cdot 2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2) \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Ce dernier sel est très instable (Villiers).

Acétates d'alumine.

Sel neutre. — Si l'on précipite une solution de sulfate d'alumine par une dose d'acétate de plomb ou de baryte exactement suffisante pour entraîner tout l'acide sulfurique sous forme de sulfates insolubles, le liquide filtré renferme l'alumine et l'acide acétique dans les proportions de l'acétate neutre :



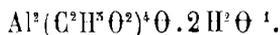
Le mélange des solutions concentrées d'acétate de plomb et de sulfate d'alumine doit se faire peu à peu en refroidissant. Le liquide filtré est traité par l'hydrogène sulfuré, filtré de nouveau, puis additionné d'un peu d'acétate de baryte, pour éliminer les dernières traces d'acide sulfurique. Les solutions les plus chargées en alumine, obtenues ainsi, contiennent environ 5 pour 100 de cette base.

La solution d'acétate neutre d'alumine abandonnée à elle-même, à une température de 15 à 20°, commence à déposer au bout d'un temps plus ou moins long, contre les parois du vase, des croûtes dont l'épaisseur augmente peu à peu. La composition de cet *acétate basique* insoluble conduit à la formule $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4\text{O} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ ou $6\text{H}^2\text{O}$.

En évaporant, au contraire, l'acétate d'alumine neutre, à une température inférieure à 38°, après l'avoir étalé en couches minces, on parvient à le dessécher sous forme de plaques solubles, dont la composition répond approximativement à la formule $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4\text{O} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. Pour réussir, il est nécessaire de répartir continuellement le liquide au moyen d'une spatule sur la surface du vase; car, n'en mouillant pas les parois, il a de la tendance à se réunir en globules.

Enfin, la solution concentrée d'acétate neutre d'alumine dépose, lorsqu'on la chauffe au-dessus de 38°, une poudre blanche, dense, d'appa-

rence cristalline, formée de particules ovoïdes, insoluble dans l'eau et dont la composition répond à la formule



L'acétate d'alumine est employé comme mordant dans l'impression et la teinture. On utilise aussi les solutions de ce sel pour imperméabiliser les tissus. Une étoffe imprégnée d'une solution d'acétate d'alumine, puis séchée, ne se mouille pas aisément et se laisse peu pénétrer par l'eau.

Acétates de fer.

Sel ferreux. — Marignac ayant analysé des cristaux monocliniques d'acétate ferreux, déposés au bout de quelques semaines sur du fer plongé dans l'acide acétique, leur a trouvé une composition répondant à la formule $\text{Fe}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2.4\text{H}^2\Theta$. L'acétate ferreux se prépare soit par double décomposition opérée entre le sulfate ferreux et l'acétate de plomb ou l'acétate de baryte, soit par dissolution du fer dans l'acide acétique étendu. Les solutions s'oxydent rapidement au contact de l'air.

Sels ferriques. — On prépare facilement une solution d'acétate ferrique neutre en précipitant le sulfate ferrique neutre et dissous par une quantité équivalente d'acétates de plomb ou de baryte. La liqueur est rouge foncé. Pendant les froids de l'hiver, elle dépose des feuillettes rouges, brillantes, de formule $\text{Fe}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^6.4\text{H}^2\Theta$, qui se transforment rapidement à l'air en une poudre jaune d'ocre, perdant peu à peu de l'acide acétique.

Lorsqu'on évapore une solution d'acétate ferrique dans le vide et à basse température, le résidu retient le sel $(\text{Fe}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2).\text{Aq}$.

L'ébullition décompose entièrement les solutions d'acétate ferrique et les dédouble en acide acétique et en hydrate de peroxyde de fer. Les acétates ferriques sont utilisés en teinture et en impression.

Acétates de plomb.

Sel neutre, $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2.5\text{H}^2\Theta$. — Cristaux monocliniques, fusibles à 75°, perdant leur eau dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. Très soluble dans l'eau; soluble dans l'alcool aqueux. Une solution saturée à 15° contient 587^{gr},623 de sel par litre.

Il se prépare le mieux en dissolvant la litharge dans l'acide acétique. Ses solutions étendues sont partiellement précipitées par l'acide carbonique, d'autant plus qu'elles sont plus diluées.

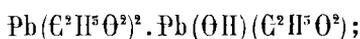
1. Walter Crum, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIX, p. 156.

Acétates basiques : 1° $\text{Pb}_n(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2)^2 \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ou H^2O . — Crystallise en fines aiguilles par évaporation à une douce chaleur de sa solution aqueuse. Celle-ci s'obtient en dissolvant du massicot dans une solution bouillante d'acétate neutre. Sel très soluble dans l'eau et dans l'alcool à 90 pour 100; sa réaction est alcaline. L'acide carbonique précipite abondamment la solution aqueuse.

2° $\text{Pb}_n(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2)^2 \cdot 2\text{PbO} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Il se précipite en fines aiguilles soyeuses après addition d'ammoniaque caustique à une solution d'acétate neutre.

On l'obtient également par l'union directe de l'oxyde de plomb avec l'acétate neutre.

En arrosant à plusieurs reprises l'acétate neutre de plomb avec de l'alcool absolu que l'on renouvelle à chaque fois et finalement en faisant cristalliser le résidu dans l'alcool absolu bouillant, Plöchl a obtenu un acétate basique qui répond à la formule

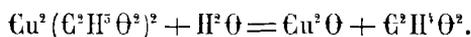


il est cristallisé en belles tables hexagonales, nacrées, que l'eau dédouble en sel neutre et en un sel plus fortement basique.

Acétates de cuivre.

Sel neutre, verdet, cristaux de Vénus, $\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2)^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Prismes monocliniques, vert foncé; solubles dans 13,4 parties d'eau froide, dans 5 parties d'eau bouillante et dans 14 parties d'alcool bouillant. On le prépare en dissolvant le vert-de-gris ou sous-acétate de cuivre dans l'acide acétique, ou en dissolvant l'oxyde cuivrique dans l'acide acétique.

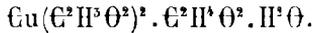
Soumis à la distillation sèche, il donne de l'acide acétique assez concentré (vinaigre radical) et de l'acétone, tandis qu'il reste du cuivre réduit très divisé, mélangé à du charbon et à de l'oxyde cuivreux. Si l'opération est conduite avec précaution, au bain d'huile, on voit se sublimer vers 270° des cristaux blancs, lamigineux, qui tapissent le dôme et le col de la cornue; ils sont constitués par de l'acétate cuivreux, décomposable par l'eau en acide acétique et en oxyde cuivreux :



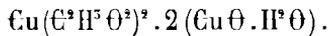
En dissolvant à une douce chaleur, jusqu'à saturation, de l'acétate de cuivre ordinaire dans de l'eau aiguisée d'une petite quantité d'acide acétique, puis en abandonnant la liqueur dans un endroit frais, on obtient de gros octaèdres à base rhomboïdale, bleus et transparents, qui contiennent 5 molécules d'eau. Vers 35°, ces cristaux perdent 4 molé-

cules d'eau et se changent en un agrégat de cristaux verts prismatiques.

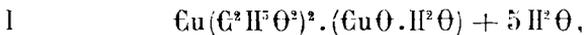
Une solution chaude d'acétate ordinaire dans l'acide acétique cristallisable laisse déposer par refroidissement des cristaux grenus, brillants, vert foncé, de formule



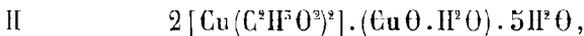
Acétates basiques. — Lorsqu'on maintient pendant quelque temps à l'ébullition, dans une capsule ouverte, une solution d'acétate neutre, il se sépare de l'acide acétique; par refroidissement la liqueur dépose un feutrage de fines aiguilles bleuâtres, d'un acétate basique dont la composition répond à la formule



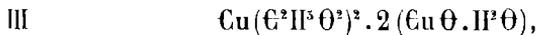
Le produit connu dans le commerce sous le nom de *vert-de-gris*, produit obtenu en exposant des lames de cuivre à l'action simultanée de l'air et des vapeurs acétiques, est, d'après Berzelius, un mélange de plusieurs acétates basiques :



cristallisable en paillettes ou en aiguilles bleues ;



paillettes bleuâtres que l'on obtient aussi en versant de l'ammoniaque dans une solution concentrée et bouillante d'acétate neutre jusqu'à solution du précipité : ce sel se dépose par refroidissement, en masse ;



sel stable, qui s'obtient aussi par l'ébullition d'une solution d'acétate neutre, ou en faisant digérer cette solution avec de l'hydrate cuivrique.

Acétate d'argent, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \cdot \text{Ag}$.

Aiguilles brillantes, solubles dans 97,8 parties d'eau à 14°.

Acétate mercureux, $\text{Hg}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$.

Feuillets solubles dans 155 parties d'eau à 15°.

Acétate mercurique, $\text{Hg}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$.

Tables solubles dans 4 parties d'eau à 10°.

Éthers acétiques.

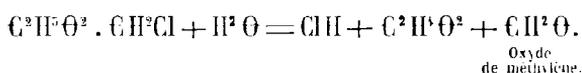
Éther méthylacétique, $C^2H^5O^2 \cdot CH^3$. — Liquide à odeur éthérée agréable; bout à $56^{\circ},3$; densité à $0^{\circ} = 0,9562$; soluble dans l'eau; miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther.

Il se prépare en distillant un mélange de 2 parties d'esprit de bois, 1 partie d'acide acétique cristallisable et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le liquide distillé est versé sur du chlorure de calcium fondu qui s'unit à l'alcool méthylique, puis on rectifie sur du carbonate de soude.

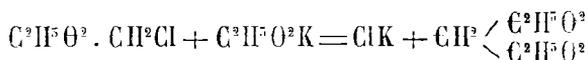
On peut aussi distiller 3 parties d'esprit de bois, 14,5 parties d'acétate de plomb desséché et 5 parties d'acide sulfurique concentré. Le liquide obtenu est agité avec un lait de chaux; l'huile surnageante est traitée par le chlorure de calcium et rectifiée.

Par l'action convenablement dirigée du chlore sur l'éther méthylacétique on peut former successivement les dérivés: monochloré $CH^3 \cdot C^2O \cdot O \cdot CH^2Cl$ (Henry); bichloré $CH^3 \cdot C^2O \cdot O \cdot CHCl^2$ (Malaguti); perchloré $CCl^3 \cdot C^2O \cdot O \cdot CCl^3$ (Cloëz).

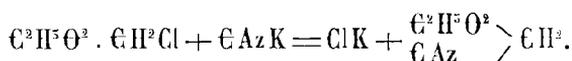
L'éther monochloré $C^2H^5O^2 \cdot CH^2Cl$ se produit dans l'action du chlore sec, à froid, sur l'éther méthylacétique. On rectifie; la portion qui passe de 100 à 120° est mise à digérer sur du carbonate de potasse, puis fractionnée. On isole ainsi un liquide mobile, incolore, d'une odeur forte et suffocante, bouillant de 115 à 116° ; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; densité à $14^{\circ} = 1,195$. Il se décompose lentement par l'eau, plus rapidement par les alcalis, d'après l'équation



Avec l'acétate de potasse, on a



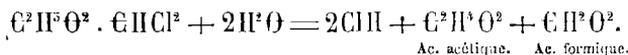
Avec le cyanure de potassium, on a



Avec l'ammoniaque et l'aniline, il se forme des bases méthyléniques, à la suite d'une réaction énergétique.

L'éther méthylacétique bichloré $CH^3 \begin{matrix} \leftarrow Cl^2 \\ \leftarrow C^2H^5O^2 \end{matrix}$ se forme en chauffant à la fin vers 60° , après avoir fait réagir le chlore sur l'éther méthylacétique à froid. Après distillation, on lave avec une solution faible de

potasse et enfin à l'eau. C'est un liquide incolore, d'une saveur sucrée et brûlante, bouillant à 145°. L'eau le décompose lentement, les alcalis plus rapidement, d'après l'équation

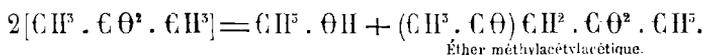


Ac. acétique. Ac. formique.

L'éther perchloré $C^2Cl^3O^2$. CCl^3 résulte de l'action prolongée du chlore sur l'éther méthylacétique, sous l'influence de la lumière.

Il est identique avec le formiate d'éthyle perchloré.

Le sodium dédouble l'éther méthylacétique d'après l'équation



Éther méthylacétylacétique.

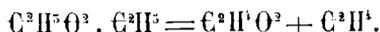
Éther éthylacétique, $C^2H^5O^2 \cdot C^2H^5$. — Liquide à odeur éthérée agréable; bout à 72°,78; densité à 0° = 0,9051; soluble dans 17 parties d'eau à 17°,5; 28 parties d'éther éthylacétique dissolvent 1 partie d'eau.

Pour le préparer, on mélange 130,5 parties d'acide sulfurique normal avec 65,5 parties d'alcool à 90°, et on ajoute peu à peu 100 parties d'acétate de soude sec, puis on distille. L'opération peut être rendue continue en faisant réagir l'acide acétique sur l'acide éthylsulfurique (Markownikoff, Pabst): on introduit dans une cornue un mélange de 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et de 50 centimètres cubes d'alcool; on porte à 140° au bain de paraffine, puis on laisse couler lentement dans la cornue, au moyen d'un entonnoir à robinet effilé, un mélange à équivalents égaux d'alcool et d'acide acétique cristallisable, 1 litre de chaque: au début, il passe un peu d'éther sulfurique, puis un liquide contenant régulièrement 85 pour 100 d'éther acétique. La réaction commence à 130-135°; lorsque la température atteint 145°, il se dégage de l'acide sulfureux. On obtient ainsi 1350 grammes d'éther acétique, soit 90 pour 100 du rendement théorique,

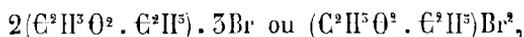
Pour purifier, on lave avec une solution de carbonate de soude, et on sèche sur du chlorure de calcium.

Une solution saturée de chlorure de calcium ne dissout pas d'éther acétique si celui-ci est pur; s'il contient 30 pour 100 d'alcool, il se dissout en proportions notables dans le chlorure de calcium. 1 volume d'éther acétique, 1 volume d'alcool et 2 volumes de solution saturée de chlorure de calcium constituent un mélange homogène.

L'éther acétique dirigé en vapeurs à travers un tube chauffé au rouge se dédouble d'après l'équation

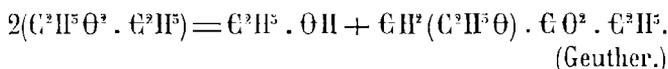


Il s'unit au brome pour former des combinaisons moléculaires,



qui, chauffées à 140-150°, se décomposent, en vase clos, en bromure d'éthyle, acide bromhydrique et acide bromacétique.

Le sodium et l'éthylate de sodium provoquent un dédoublement net en alcool et en éther éthylacétylacétique :



Le chlore agit énergiquement sur l'acétate d'éthyle, en donnant des dérivés chlorés de plus en plus riches en chlore, depuis le dérivé bichloré jusqu'au dérivé octo ou perchloré.

Acétate de propyle, $\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2 \cdot \text{C}^3\text{H}^7$, bout à 102°.

Acétate d'isopropyle, $\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2 \cdot \text{C}^3\text{H}^7$, bout à 90-95°.

Acétate de butyle normal, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{C}^4\text{H}^9$, bout à 124°, 6.

Acétate d'isobutyle, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{C}^4\text{H}^9$, bout à 116°, 5.

Acétate de butyle secondaire, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{C}^4\text{H}^9$, bout à 111-115°.

Acétate de butyle tertiaire, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{C}^4\text{H}^9$, bout à 90-96°.

Acétate d'amyle normal, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{C}^5\text{H}^{11}$, bout à 148°, 4.

Acétate d'isoamyle, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{C}^5\text{H}^{11}$, bout à 137°, 6.

Acétate du méthylpropylcarbinol, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{C}^5\text{H}^{11}$, bout à 135-135°.

Acétate du méthylisopropylcarbinol, bout à 125°.

Acétate du diéthylcarbinol, bout à 132°.

Acétate du diméthyléthylcarbinol, bout à 124-124°, 5.

Acétate hexylique normal, bout à 169-170°.

Acétate du méthylbutylcarbinol, bout à 155-157°.

Acétate de l'éthylpropylcarbinol, bout à 149-151°.

Acétate heptylique, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{C}^7\text{H}^{15}$.

Dérivé de l'heptane (98°) du pétrole, bout à 179-180°.

Dérivé de l'alcool œnanthylique, bout à 191°, 5.

Dérivé du méthylpentylcarbinol, bout à 169-171°.

Dérivé du méthylisoamylcarbinol, bout à 166-168°.

Acétate octylique, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^{17}$.

Dérivé de l'alcool octylique normal, bout à 206°.

Dérivé du méthylhexylcarbinol de l'huile de ricin, bout à 193°.

Dérivé de l'hydrate de caprylène, bout à 163°.

Dérivé de l'octane du pétrole, bout à 190-195°.

Acétate de nonyle, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{C}^9\text{H}^{19}$.

Dérivé du pétrole, bout à 208-212°.

Obtenu par l'action du sodium sur l'éther isoamylique de l'acide isovalérique, bout de 207 à 215°.

Acétate décylrique, $C^{10}H^{21}O^2 \cdot C^{10}H^{21}$.

Dérivé de l'alcool isocaprylique, bout à 219°.

Acétate cétylique, fond à 18°,5.

Acétate cérylique, fond à 57°.

Acétates électronégatifs.

Les faits précédents montrent que dans un acide organique monobasique tel que l'acide acétique, dont la formule brute est $C^2H^3O^2$, il y a lieu d'isoler un atome d'hydrogène qui joue un rôle spécial et occupe une place à part dans la molécule, parce que cet atome d'hydrogène se laisse facilement remplacer par un élément ou par un radical électropositif (métal ou radical alcoolique), par voie de double échange. On écrit donc l'acide acétique sous la forme $C^2H^3O^2 \cdot H$, les acétates métalliques sous la forme $C^2H^3O^2 \cdot M$, ou plus généralement sous la forme $(C^2H^3O^2)^a \cdot M_a$, a étant le nombre d'unités chimiques soudées par un seul atome du métal combiné; les éthers acétiques sont représentés par des expressions telles que $(C^2H^3O^2) \cdot R$; $(C^2H^3O^2)^a \cdot R_a$.

Lorsque le chlore se substitue à l'hydrogène dans un composé de ce genre, la substitution porte sur l'hydrogène du groupe $C^2H^3O^2$; elle peut se répéter trois fois. Dans les acides acétiques chlorés ainsi engendrés, acides mono, di et trichloracétiques,



nous retrouvons toujours l'atome d'hydrogène qui se prête aux substitutions électropositives.

On s'est demandé s'il ne serait pas possible de faire porter la substitution du chlore ou d'un élément similaire, électronégatif, sur l'hydrogène typique, celui qui est mis à part dans les formules précédentes et qui cède si facilement sa place aux métaux, lors de la production des acétates. Dans ce cas, on obtiendrait un composé de la formule $C^2H^3O^2 \cdot Cl$, qui serait l'isomère de l'acide monochloracétique, mais n'en posséderait évidemment pas les caractères généraux. Ce corps se rapprocherait des sels par sa structure et pourrait être envisagé comme un véritable acétate de chlore. L'expérience a confirmé ces prévisions.

Acétate de chlore, $C^2H^3O^2 \cdot Cl$ 1.

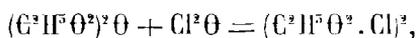
A 20^{gr},02 d'acide acétique anhydre pur et bien refroidi dans un mélange de glace et de sel on a ajouté 17^{gr},08 d'acide hypochloreux anhydre et liquide, également bien refroidi 2.

1. Schützenberger. *Leçons professées à la Société chimique de Paris*, 1868-1869.

2. Le gaz hyperchloreux, préparé par la méthode de Gay-Lussac modifiée par Pelouze, avait

Les deux corps réunis ainsi à molécules égales se sont mélangés immédiatement sans réaction apparente. Le liquide offrait au début une teinte rouge de sang. Conservé dans le mélange réfrigérant, il s'est décoloré au bout de quelques heures, sans perte de poids et sans dégagement de gaz. Une addition d'une nouvelle et faible dose d'acide hypochloreux a communiqué au liquide une teinte rouge persistante. En chauffant au bain-marie à 30° on a pu volatiliser cet excès d'acide hypochloreux.

Le produit de cette réaction,



est liquide, jaune clair, d'une odeur forte et irritante. Chauffé au-dessus de 100°, il détone avec violence, quelquefois avec production de lumière. Dans l'obscurité et à basse température il se conserve assez bien; mais à la température ordinaire, surtout sous l'influence de la lumière, il se détruit peu à peu. Quelquefois survient alors une décomposition brusque et spontanée; dans ce cas, si le flacon n'est pas bouché, on voit un jet de flamme s'élever à une grande hauteur, et il ne reste plus rien dans le vase.

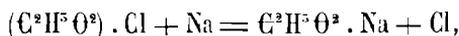
L'acétate de chlore s'obtient plus simplement en dirigeant un courant d'acide hypochloreux sec dans de l'acide acétique anhydre bien refroidi, jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur orangée prononcée et persistante. Le gaz est facilement absorbé, et la combinaison s'effectue au fur et à mesure de son arrivée; on chauffe ensuite à 30° pour en chasser l'excès. Du reste, pour la démonstration de la plupart des caractères chimiques de ce corps, il est inutile de saturer l'acide acétique anhydre avec le gaz hypochloreux; il est plus prudent de se contenter d'une dissolution d'acétate de chlore dans un excès d'acide acétique anhydre. Le maniement de cette solution offre beaucoup moins de dangers.

Les réactions suivantes ne laissent aucun doute sur la constitution de l'acétate de chlore obtenu par l'union de 1 molécule d'anhydride acétique et de 1 molécule d'anhydride hypochloreux: il se dissout dans l'eau en toutes proportions, en donnant un mélange d'acides acétique et hypochloreux hydratés.

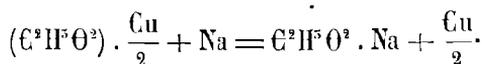
De même que dans un sel on peut déplacer un métal par un autre, si le métal déplaçant développe plus de chaleur en s'unissant au résidu du sel (sel moins métal) que le métal déplacé, de même dans l'acétate de chlore on déplace directement le chlore par divers métaux (mercure.

été condensé dans un matras taré d'avance et plongé dans un mélange réfrigérant de neige et du sel; le matras a été ensuite fermé à la lampe et pesé. Le poids de l'acide hypochloreux a servi à calculer celui de l'acide acétique. Cette expérience, répétée deux fois, n'a occasionné aucune explosion; elle doit cependant offrir quelques dangers.

zinc, cuivre, potassium, sodium, etc.) Le chlore se dégage avec effervescence et l'on obtient un acétate métallique.



réaction comparable à la suivante :



S'il se forme un peu de chlorure, ce n'est que comme résultat d'une réaction secondaire.

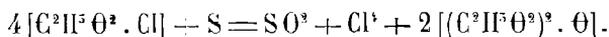
D'après leur mode d'action sur l'acétate de chlore, les métaux se laissent diviser en trois classes :

La première renferme les métaux qui décomposent l'acétate de chlore, soit à froid, soit à 50°, avec dégagement plus ou moins rapide de chlore, production d'un acétate du métal et formation de très petites quantités de chlorure (potassium, sodium, lithium, magnésium, fer, manganèse, nickel, cobalt, zinc, bismuth, cuivre, plomb, cadmium, mercure, étain, antimoine). Si le métal est susceptible de fournir un peroxyde basique, le déplacement se complique d'une oxydation aux dépens de l'acétate de chlore. L'expérience ne réussit nettement que si l'acétate formé est soluble dans l'acide acétique ; autrement l'action s'arrête, parce que le métal se recouvre d'un enduit préservateur d'acétate.

La seconde classe comprend les métaux qui sont inactifs ou qui facilitent la décomposition du produit en chlore, oxygène et acide acétique anhydre, par simple contact ; tels sont les métaux nobles à l'état de division (platine en noir ou en éponge, or, palladium, iridium).

L'argent divisé provoque un dégagement abondant d'oxygène, avec formation de chlorure d'argent.

L'acétate de chlore est vivement attaqué par le soufre ; la réaction s'effectue avec bruissement. Il se dégage un mélange de chlore et d'acide sulfureux :



Le phosphore donne lieu à une violente réaction et à un dégagement de lumière ; il se forme de l'acide phosphorique et du chlore libre. L'arsenic agit vivement ; il se dégage du chlore et il se dépose une masse blanche gélatineuse, non analysée.

Le silicium amorphe et le silicium cristallisé sont sans action.

Le charbon de bois et le graphite provoquent un dégagement de chlore et se convertissent en acide carbonique.

Les composés binaires à éléments actifs se comportent comme si leurs deux éléments agissaient isolément chacun pour son compte.

L'acétate de chlore s'unit directement aux carbures éthyléniques pour former l'acétochlorhydrine du glycol correspondant. Pour faire l'expérience sans danger, on charge l'acide acétique anhydre de 20 à 30 pour 100 de son poids d'acide hypochloreux ; dans ces conditions il est saturé au quart environ. On fait ensuite passer dans le liquide un courant lent d'éthylène sec, en ayant soin de refroidir avec de l'eau à zéro. Lorsque l'éthylène cesse d'être absorbé, on constate que tout l'acétate de chlore a disparu. On ajoute de l'eau et on agite. L'excès d'acide acétique anhydre s'hydrate et se dissout, tandis qu'il se réunit au fond un liquide incolore et dense, offrant la composition et les propriétés du glycol acétochlorhydrique $C^2H^4 \begin{matrix} < \\ \text{Cl} \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}$ (Schützenberger et Lippmann).

Avec l'amylène les résultats sont du même ordre (Silva).

Acétate de brome, $C^2H^3O^2.Br$.

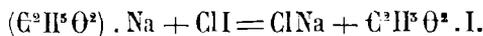
Si l'on ajoute du brome à une solution d'acétate de chlore dans l'anhydride acétique ou à de l'acétate de chlore pur, on voit le brome disparaître rapidement, en même temps qu'il se dégage du chlore en abondance. Le liquide incolore ainsi obtenu est très instable ; il se décompose spontanément avec explosion. Son mode de formation et ses caractères chimiques, analogues à celles de l'acétate de chlore, ne laissent aucun doute sur sa nature.

Traité par les métaux, il se transforme en acétate métallique, avec mise en liberté de brome.

Acétate d'iode.

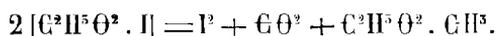
On a cherché à préparer l'acétate d'iode par deux voies différentes :

1° Par l'action du protochlorure d'iode sur l'acétate de soude, d'après l'équation



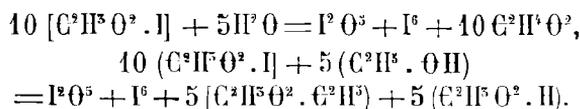
Au moment du mélange des deux corps en proportions équivalentes, la masse s'échauffe très sensiblement et se fluidifie en partie : la température atteint au moins 50° ; en même temps, l'odeur forte et irritante du chlorure d'iode disparaît, sans qu'il se dégage la moindre trace de gaz ou de vapeur, même en élevant la température à 100°, au moyen d'un bain-marie. On peut admettre que la réaction s'est bien réellement effectuée dans le sens indiqué par l'équation précédente, mais il est impossible d'en donner une preuve directe en isolant l'acétate d'iode et en le séparant du chlorure de sodium.

Si l'on chauffe au-dessus de 100° , en vue de distiller l'acétate d'iode, on voit s'établir une réaction brusque et tumultueuse, donnant de l'acide carbonique, de l'acétate de méthyle, de l'iode libre, avec un résidu de sel marin. Ce phénomène s'explique naturellement. L'acétate d'iode mélangé au sel marin se décompose au-dessus de 100° , d'après l'équation



La présence d'un composé méthylique n'offre rien d'insolite, étant donnée la constitution du groupe acétyle $\text{C}\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{O}$.

L'emploi des dissolvants neutres, eau, alcool, éther, dirigé en vue de séparer le sel marin de l'acétate d'iode, ne réussit pas mieux. L'eau et l'alcool agissent en provoquant la destruction du composé iodé :



L'éther anhydre agit comme simple dissolvant sur l'acétate d'iode, mais la purification est rendue difficile par suite de la présence d'iode libre qu'on ne peut éviter.

En présence de ces insuccès, on a cherché une autre voie pour arriver à la synthèse de l'acétate d'iode.

A de l'acétate de chlore étendu avec de l'acide acétique anhydre on ajoute de l'iode en poudre, par petites portions à la fois, en refroidissant avec un mélange réfrigérant; l'iode disparaît rapidement et se dissout, en même temps il se dégage du chlore en abondance. Lorsque tout l'acétate de chlore est détruit, on voit se déposer des cristaux brillants et incolores d'acétate d'iode. Ces cristaux peuvent être préparés assez aisément en opérant de la manière suivante : On délaye 15 à 20 grammes d'iode pur et sec dans environ 50 grammes d'anhydride acétique, et l'on dirige dans le mélange, maintenu à la température ordinaire, un courant de gaz hypochloreux. L'expérience est terminée lorsque le chlore cesse de se dégager avec effervescence, que le liquide est entièrement décoloré et rempli d'une masse de petits cristaux grenus, incolores, mais sensibles à la lumière et brunissant sous son influence. Quelques précautions sont nécessaires. Le tube adducteur tend à se boucher par suite de la formation des cristaux et doit être surveillé de près. La formation des cristaux grenus et sensibles à la lumière, qui représentent le terme ultime de la réaction, est précédée de la précipitation de cristaux jaunes, formant de longues et belles aiguilles. Ceux-ci apparaissent lorsque l'iode est dissout et que la liqueur a pris une teinte jaune pâle. Ces aiguilles, dont il sera question plus loin, disparaissent sous l'influence d'un courant prolongé d'acide hypochloreux, et sont peu à peu remplacées

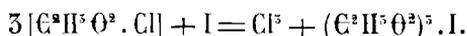
par les cristaux grenus, moins solubles. La disparition des aiguilles et leur transformation en cristaux grenus est accompagnée d'un dégagement abondant de chlore.

Pour purifier les cristaux grenus, on décante l'eau mère acétique qui les baigne et on la remplace par de l'anhydride acétique frais. On chauffe au bain-marie vers 60°. Les cristaux se dissolvent, en laissant un faible résidu blanc d'acide iodique. Le liquide clair, décanté ou filtré, fournit par le refroidissement de magnifiques prismes, volumineux, incolores et brillants, à faces rhomboïdales, très sensibles à l'action de la lumière, qui les colore instantanément en rose, puis en brun. Cette coloration semble due à la mise en liberté d'une couche superficielle d'iode. Les manipulations doivent donc se faire dans l'obscurité, à la lumière d'une bougie. L'altération précédente n'est pas très profonde au début. En effet, les cristaux colorés se dissolvent à chaud dans l'anhydride acétique, sans lui communiquer une teinte brune bien prononcée, et se déposent de nouveau incolores par refroidissement. On comprend, en effet, que la légère couche d'iode devenue libre forme un écran opaque qui préserve les parties sous-jacentes. Pendant l'été les cristaux conservés dans leur eau mère acétique se décomposent entièrement, en peu de jours, avec mise en liberté de beaucoup d'iode.

Pour isoler les cristaux dans un état propre à l'analyse élémentaire, on commence par les purifier par deux ou trois cristallisations dans l'anhydride acétique; on décante et on fait égoutter le liquide qui les baigne; on lave à plusieurs reprises, soit avec de l'éther anhydre, soit avec du tétrachlorure de carbone bien sec; enfin on expulse le liquide volatil au moyen d'un courant d'air sec à 50°, en évitant pendant ces manipulations l'accès de l'humidité et l'influence de la lumière.

La composition de ce produit ne répond pas à la formule simple $C^2H^5O^2.I$, mais bien à l'expression $(C^2H^5O^2)^3I_{111}$.

L'iode fonctionne donc comme élément trivalent, reliant trois groupes oxacétyles, et la constitution correspond à celle du trichlorure d'iode ICl^3 . On a de plus constaté que dans l'action de l'iode sur l'acétate de chlore un seul atome d'iode se dissout pour trois atomes de chlore mis en liberté. La réaction est donc

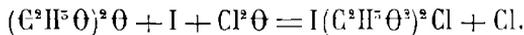


L'acétate d'iode se décompose au contact de l'eau, avec mise en liberté d'iode; le liquide retient de l'acide acétique et de l'acide iodique. Avec l'alcool on obtient, en outre, de l'éther éthylicacétique. L'éther anhydre et la benzine sèche et pure le dissolvent à chaud et l'abandonnent par refroidissement sous forme cristalline; il en est de même de l'anhydride acétique.

Vers 140° l'acétate d'iode se détruit brusquement, avec une sorte d'explosion, en donnant de l'acide carbonique, de l'iode et de l'acétate de méthyle. Pour étudier cette réaction, on chauffe une solution d'acétate d'iode dans l'anhydride acétique.

Les métaux tels que le cuivre le décomposent avec production d'acétate de cuivre et d'iodure cuivreux. Avec le zinc-éthyle on obtient de l'acétate de zinc, de l'iodure et de l'acétate d'éthyle.

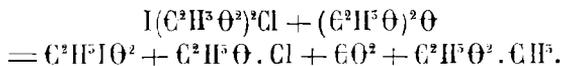
Les cristaux en aiguilles, dont la formation précède celle de l'acétate d'iode, sont très instables et s'altèrent rapidement sous l'influence de l'humidité. On les purifie par deux ou trois cristallisations dans l'anhydride acétique, en ne dépassant pas 40 à 50° pour opérer la dissolution. Après égouttage de l'eau mère acétique, on lave à plusieurs reprises avec du tétrachlorure de carbone sec et refroidi à 101° au-dessous de zéro; on sèche dans le vide sec pour éliminer le chlorure de carbone. Sous cette forme, le produit est moins altérable et ne subit pas aussi aisément la décomposition spontanée que lorsqu'il baigne dans son eau mère acétique. L'analyse conduit à la formule $I_{III}(C^2H^5O^2)^2Cl$. La réaction génératrice est donc



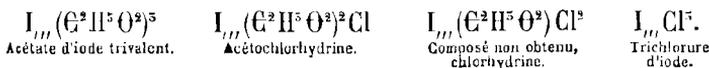
Un excès d'acide hypochloreux, en présence de l'anhydride acétique, donne



L'eau le décompose immédiatement avec production d'acide acétique, d'acide chlorhydrique, d'acide iodique et de chlorure d'iode. Vers 100°, en présence de l'anhydride acétique, il se détruit, en donnant du chlorure d'acétyle, de l'acide iodacétique, de l'acide carbonique, de l'acétate de méthyle et un peu d'iode libre. En négligeant ce dernier corps, peu abondant et attribuable à une réaction secondaire, on a



On ne peut envisager le composé en aiguilles comme une combinaison moléculaire d'acétate d'iode $(C^2H^5O^2)I$ et d'acétate de chlore. L'ensemble de ses caractères ne cadre pas avec cette manière de voir. Il représente plus naturellement l'acétochlorhydrine correspondant à l'acétate d'iode trivalent décrit plus haut. En se plaçant à ce point de vue, on aurait la série suivante, dérivée de l'iode trivalent :

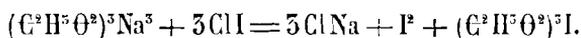


Cette série correspondrait aux éthers acétiques et acétochlorhydriques de la glycérine :

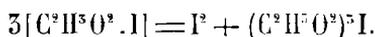


Pour rappeler ces rapprochements, on peut donner à l'acide iodeux hydraté normal $\text{I}_{,,,\text{I}}(\text{OH})^3$ le nom d'*iodol* et aux combinaisons iodées décrites les noms d'*iodol triacétique*, d'*iodol diacétochlorhydrique*, d'*iodol acétodichlorhydrique*, d'*iodol trichlorhydrique*.

En présence de ces résultats, on est amené à se demander si l'acétate d'iode monovalent $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2)\text{I}$ existe réellement. Peut-être se forme-t-il dans la réaction du protochlorure d'iode sur l'acétate de soude, d'après l'équation donnée plus haut. Mais rien ne prouve que là aussi il ne se produit pas l'acétate trivalent, d'après l'équation un peu plus complexe



Dans tous les cas, si l'acétate simple prend naissance d'une façon transitoire, il a une très grande tendance à se convertir en composé trivalent, d'après



Acétate de cyanogène, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2.\text{CAz}$.

On a obtenu un produit répondant à cette composition par l'action du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent sec. On verse la quantité de chlorure d'acétyle sur laquelle on veut opérer (100 à 150 grammes) dans un ballon à long col qu'on entoure d'un mélange réfrigérant. Puis on ajoute, par petites portions à la fois, la dose équivalente de cyanate d'argent sec. Si le refroidissement est assez soutenu, le mélange se fait sans réaction apparente et se présente à l'état d'une bouillie épaisse; mais dès que le matras est retiré du réfrigérant, la double décomposition commence. Il est alors très facile de la modérer en plongeant le ballon dans la glace.

La réaction s'achève sans dégagement de gaz ou de vapeurs, en donnant une masse sèche pulvérulente, d'une odeur forte et piquante. Chauffée au bain-marie à 90°, elle ne fournit aucun produit volatil, mais au-dessus de 100° il se développe un dégagement régulier d'acide carbonique. En même temps il distille un produit liquide, incolore, mobile, doué d'une odeur forte et piquante. A la fin il passe une assez grande quantité d'une huile qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline formée de longues aiguilles blanches.

Le premier liquide rectifié passe en grande partie de 80 à 85° et se

comporte comme un mélange d'acétonitrile $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ et d'acétate de cyanogène ou cyanate d'acétyle.

L'eau le décompose instantanément, avec dégagement abondant d'acide carbonique. En distillant le produit de cette action, il passe d'abord de l'acétonitrile et il reste une solution aqueuse d'acétamide.

L'interprétation de ces résultats n'est pas douteuse :

1° Par double décomposition entre le cyanate d'argent et le chlorure d'acétyle on obtient du cyanate d'acétyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, ou plutôt un polymère fixe, ce qui explique pourquoi la masse obtenue dans cette première phase est sèche et ne dégage pas de produit volatil lorsqu'on la chauffe à 100° .

2° Sous l'influence d'une température plus élevée, ce polymère se transforme en cyanate d'acétyle simple, dont une fraction se décompose en acide carbonique et en cyanure de méthyle.



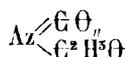
et dont une autre partie distille intacte.

Le peu de différence entre les points d'ébullition du cyanure de méthyle et du cyanate d'acétyle ne permet pas de séparer ces deux corps par distillation fractionnée.

3° L'eau agissant sur le cyanate d'acétyle mélangé au cyanure de méthyle donne de l'acide carbonique et de l'acétamide :



Le dédoublement si aisé du cyanate d'acétyle formé dans cette réaction, sous l'influence de l'eau, tend à démontrer que sa constitution est celle d'un isocyanate :



Le composé cristallisable qui passe en dernier lieu lors de la distillation du produit brut de la réaction du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent, offre la composition et les propriétés d'un mélange d'acétamide et de diacétamide. Il est assez important comme masse pour ne pas pouvoir être envisagé comme un produit secondaire. Il est malaisé d'expliquer sa formation par une réaction nette et simple.

On a cherché à obtenir l'acétate de cyanogène par double décomposition entre l'iodure de cyanogène et l'acétate d'argent. La réaction s'effectue, mais il a été impossible de retirer par cette voie un produit défini.

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS, IODÉS DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

Par l'action du chlore sur l'acide acétique on peut obtenir successivement les acides mono, bi et trichloracétiques, fonctionnant tous trois comme acides monobasiques.

Acide monochloracétique, $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}.\text{C}^2\text{O}^2\text{H}$.

Dans son travail sur l'acide trichloracétique, Dumas signale en passant la présence de produits secondaires moins riches en chlore que ce dernier. En étudiant l'action du chlore sec sur l'acide acétique cristallisable, à l'ombre, M. F. Leblanc a constaté¹ que l'action est extrêmement lente, même en s'aidant d'une température de 100°. L'action paraissant épuisée, on a fait passer pendant longtemps un courant d'acide carbonique sec à travers le liquide chauffé à 100°. Il est resté un liquide incolore, très acide, un peu moins fluide que l'acide acétique, dont il possède l'odeur. Saturé par l'oxyde d'argent humide, ce liquide a donné un sel cristallisé en écailles blanches, très altérables à la lumière et offrant la composition du monochloracétate d'argent, $\text{C}^2\text{H}^3\text{ClO}^2$. Ag. Reinhold Hoffmann obtint le premier l'acide monochloracétique à l'état de pureté².

Dans une cornue de 1 litre de capacité, on introduit 250 à 500 grammes d'acide acétique cristallisable du commerce (cristallisant en partie à 0°). La cornue est chauffée à 120° au moyen d'un bain saturé de nitrate de soude maintenu à l'ébullition. On amène le chlore sec à la surface du liquide, la réaction n'ayant lieu qu'entre la vapeur d'acide acétique et le chlore. La cornue est de plus exposée à la lumière directe du soleil ou aux rayons solaires réfléchis au moyen d'un miroir.

Le chlore doit toujours dominer un peu et l'atmosphère de la cornue doit conserver une coloration jaune. Le col de la cornue, incliné de manière à permettre le retour des vapeurs condensées, communique avec un réfrigérant à reflux. Selon la force de la lumière, l'action est plus ou moins rapide ; à la lumière diffuse elle est presque nulle. Avec une lumière un peu voilée on continue l'opération pendant 50 heures et moitié moins de temps si la lumière est vive. L'excès de chlore est expulsé par un courant d'air sec, puis on distille dans une cornue plus petite, avec thermomètre plongeant dans le liquide. Ce qui passe avant 130° est utilisé pour une nouvelle opération. En rectifiant le produit distillé entre 130 et 190°, on finit par isoler un liquide épais, bouillant

1. *Recherches sur les produits dérivés de l'éther acétique par l'action du chlore.* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. X, p. 212.)

2. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CII, p. 1.

de 180 à 187°, se solidifiant plus ou moins vite en masse cristalline formée d'aiguilles, ou déposant à la longue de grandes lames rhombes, enveloppées d'une eau-mère qui se fige après agitation avec une baguette, en même temps que les cristaux déposés d'abord deviennent opaques. Les cristaux exprimés sont séchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et de fragments d'hydrate de potasse.

La méthode de Hoffmann est longue et offre l'inconvénient grave de mettre l'opérateur sous la dépendance des caprices du ciel. Selon Hugo Müller¹, on peut s'affranchir de l'influence de la lumière en faisant intervenir l'iode. La réaction, d'après Müller, se ferait mieux avec un acide acétique un peu aqueux, contenant assez d'eau pour ne pas se solidifier à 0°. Il emploie un ballon à long col contenant 1/2 litre d'acide acétique et 40 à 60 grammes d'iode; un tube plongeur amène le chlore sec. L'acide chlorhydrique se dégage par un tube latéral fixé à la partie supérieure; l'acide volatilisé se condense dans le col. Le chlore n'agit bien que lorsque l'iode est converti en trichlorure d'iode. Si le chlore marche régulièrement, l'absorption est totale: il ne se dégage que de l'acide chlorhydrique; si son arrivée est trop restreinte, il se sépare de l'iode. Après plusieurs jours d'action, on interrompt le courant de chlore et on fait bouillir le liquide jusqu'à formation de vapeurs violettes d'iode. On laisse refroidir, on décante et on distille en recueillant ce qui passe de 180 à 188°. Il se forme en même temps de l'acide iodacétique qui se détruit partiellement pendant la distillation ou que l'on peut décomposer en faisant intervenir l'acide iodhydrique concentré :



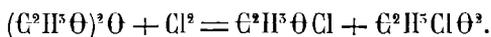
Cette méthode est également longue et capricieuse et l'on ne réussit pas toujours à provoquer l'absorption régulière du chlore. Il est à remarquer surtout qu'une fois commencée la réaction marche régulièrement; mais elle ne se manifeste le plus souvent qu'après un passage prolongé (12-15 heures) du courant de chlore. En ajoutant au mélange initial le quart environ du produit d'une opération antérieure, on voit aussitôt apparaître l'acide chlorhydrique.

On arriverait certainement à de bons résultats en dirigeant un mélange de vapeurs acétiques et de chlore à travers un serpentín chauffé à 180-200°, au moyen d'un bain d'huile. En effet, l'acide acétique chargé de chlore chauffé en vase clos à 180° se décolore rapidement, en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide monochloracétique.

1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, p. 156.

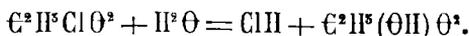
La réaction de M. Gal se prête également à une production régulière de ce corps :

On dirige du chlore sec dans de l'acide acétique anhydre placé dans une cornue et maintenu à 100°. Le liquide qui distille est en grande partie formé de chlorure d'acétyle, mélangé avec un peu d'acide acétique anhydre, tandis qu'il reste dans la cornue de l'acide monochloracétique. On a

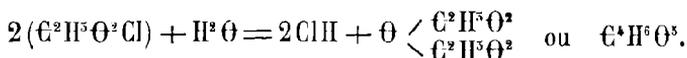


L'acide acétique monochloré fond à 62°; il bout de 185 à 187°. Sa densité à l'état liquide, prise à 73° par rapport à l'eau à 18°, est 1,566. Son odeur est forte. Il est déliquescant et très soluble.

Par une ébullition prolongée avec l'eau, l'acide monochloracétique se change en acide glycolique. Les alcalis conduisent au même résultat, mais plus rapidement :



Avec l'hydrate de baryte, on obtient en même temps, et comme composé dominant, de l'acide diglycolique :



Les monochloracétates sont généralement solubles et cristallisables. Les formules des principaux d'entre eux sont :

Chloracétate de potasse, $\text{C}^2\text{H}^5\text{ClO}^2 \cdot \text{K} + 1,5\text{H}^2\text{O}$ (neutre).

Chloracétate de potasse, $\text{C}^2\text{H}^5\text{ClO}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{ClO}^2$ (acide).

Chloracétate de baryte, $(\text{C}^2\text{H}^5\text{ClO}^2)^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$.

Chloracétate d'argent, $\text{C}^2\text{H}^5\text{ClO}^2 \cdot \text{Ag}$.

Éther méthylchloracétique, $\text{C}^2\text{H}^5\text{ClO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$, bout à 130°, se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution d'acide monochloracétique dans l'alcool méthylique.

Éther éthylchloracétique, $\text{C}^2\text{H}^5\text{ClO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$, bout à 143°,5, se forme en distillant un mélange d'acide monochloracétique, d'alcool absolu et d'acide sulfurique concentré.

Éther propylchloracétique, $\text{C}^2\text{H}^5\text{ClO}^2 \cdot \text{C}^3\text{H}^7$, bout à 161°.

Acide dichloracétique.

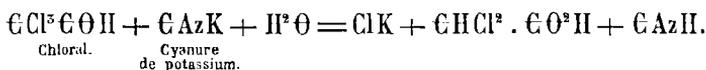
Liquide acide, très caustique, bouillant à 189-190°. Il se solidifie au-dessous de 0°. Densité à 15° = 1,5216,

M. Maumené le prépare en introduisant l'acide monochloracétique dans de grands flacons remplis de chlore sec, en employant 3 molécules

d'acide pour 5 atomes de chlore. Après 24 heures l'action est complète; le liquide est chauffé au bain-marie pour chasser le chlore, puis on distille dans un appareil sans bouchon.

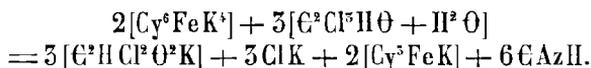
Les portions qui passent au-dessus de 188°, obtenues dans la préparation de l'acide monochloracétique par le procédé Müller, sont en grande partie formées d'acide dichloracétique, que l'on peut séparer par distillation fractionnée.

Wallach utilise la réaction très nette suivante :

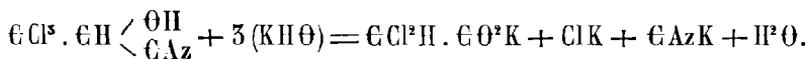


On fait bouillir dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux un mélange de 84 grammes de cyanure jaune, 50 grammes d'hydrate de chloral et 250 grammes d'eau. Il se sépare une poudre verte qui augmente rapidement pendant les deux premières heures et provoque de violents soubresauts. On filtre alors, on lave le précipité vert (Cy^3KFe) avec 200 grammes d'eau bouillante et on continue l'ébullition des liquides filtrés, jusqu'à décomposition complète du cyanure jaune. Le liquide filtré est évaporé à sec. Le dichloracétate de potasse est enlevé par l'alcool absolu bouillant, qui laisse du chlorure de potassium. Pour isoler l'acide, on décompose le sel potassique par du gaz chlorhydrique.

La réaction avec le cyanure jaune se formule ainsi :



Le cyanhydrate de chloral soumis à l'action des alcalis se décompose d'après l'équation



Une solution de 50 grammes de cyanhydrate de chloral dans l'alcool absolu étant additionnée peu à peu d'une solution très concentrée d'hydrate de potasse contenant 16 grammes d'hydrate, il se développe une réaction énergique; de l'acide prussique est mis en liberté, en même temps qu'il se précipite du chlorure de potassium. En ajoutant de l'eau, il se sépare 27 grammes environ d'un liquide oléagineux, en grande partie formé d'éther dichloracétique.

Dichloracétate de potasse, $\text{C}^2\text{HCl}^2\text{O}^2 \cdot \text{K}$.

Dichloracétate d'argent, $\text{C}^2\text{HCl}^2\text{O}^2 \cdot \text{Ag}$.

Éther méthyl-dichloracétique, liquide bouillant à 142-144°.

Éther éthyldichloracétique, liquide bouillant à 156°. Il se prépare

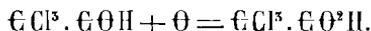
en distillant avec la vapeur d'eau 77 grammes du mélange de chlorure de potassium et de dichloracétate de potasse obtenu plus haut (méthode Wallach), 150 grammes d'alcool et 50 grammes d'acide sulfurique. On obtient 29 à 30 grammes d'éther. Ce corps se prépare aussi, comme il est dit plus haut, au moyen du cyanhydrate de chloral.

Acide trichloracétique, $\text{CCl}_3.\text{CO}^2\text{H}$.

Solide, cristallise en rhomboédres fusibles à $52^{\circ},3$; bout à 195° . Densité liquide à 44° par rapport à l'eau à $15^{\circ} = 1,617$; déliquescent et très soluble dans l'eau. Odeur faible à froid; saveur âpre et caustique; il blanchit la langue et provoque sur la peau une vésication rapide.

Dumas l'a obtenu le premier par l'action du chlore sur l'acide acétique, sous l'influence de la lumière directe du soleil.

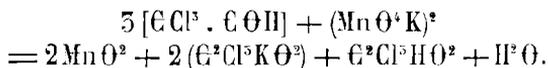
Dans de grands flacons bouchés à l'émeri de 5 à 6 litres de capacité, préalablement remplis de chlore sec, on introduit au plus $0^{\text{sr}},9$ d'acide acétique cristallisable par litre de chlore. Les bouchons étant fixés, on expose les flacons pendant une journée aux rayons directs du soleil. Le lendemain les flacons sont tapissés de cristaux rhomboédriques. A l'ouverture, il s'échappe du gaz chlorhydrique et de l'acide carbonique. Après avoir laissé les flacons ouverts pendant quelque temps, on lave avec 30 à 40 grammes d'eau qui sert au rinçage de 15 à 20 flacons. Cette dissolution est abandonnée dans le vide au-dessus de soucoupes contenant des fragments de potasse et de l'acide sulfurique concentré. Il se sépare d'abord des cristaux d'acide oxalique, puis de l'acide trichloracétique, que l'on égoutte et que l'on débarrasse de l'acide acétique adhérent en abandonnant dans le vide sur des doubles de papier à filtre. Un procédé beaucoup plus avantageux consiste à oxyder le chloral ou aldéhyde trichloré :



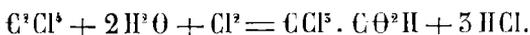
On dissout 1 partie d'hydrate de chloral ou mieux de chloral liquide et anhydre dans 3 parties d'acide azotique monohydraté (fumant).

Le mélange s'effectue sans réaction brusque. Après 24 heures d'exposition à la température ordinaire, l'oxydation est terminée; elle s'effectue en peu d'instant si l'on chauffe. On distille pour chasser l'acide azotique, puis on chauffe quelque temps le liquide, dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, à une température voisine du point d'ébullition. On peut aussi oxyder une solution concentrée d'hydrate de chloral contenant 2 molécules par une solution de permanganate de potasse contenant 1 molécule. On filtre pour séparer le peroxyde de manganèse, on sature par l'acide phosphorique et on distille; il passe

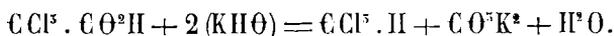
d'abord de l'eau, puis de l'acide trichloracétique bouillant à 195° :



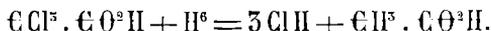
Sous l'influence de la lumière et en présence de l'eau, le chlore transforme l'éthylène perchloré en acide trichloracétique :



La potasse caustique dédouble l'acide trichloracétique en acide carbonique et en chloroforme :



L'hydrogène naissant, développé par l'amalgame de sodium en présence de l'eau, ramène l'acide acétique trichloré à l'état d'acide acétique ordinaire :



Les trichloracétates sont généralement solubles.

Trichloracétate d'ammoniaque neutre, $\text{C}^2 \text{Cl}^3 \text{O}^2 \cdot \text{Az H}^4 \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$.

Trichloracétate d'ammoniaque acide, $\text{C}^2 \text{Cl}^3 \text{O}^2 \cdot \text{Az H}^3 \cdot \text{C}^2 \text{Cl}^3 \text{H O}^2$.

Trichloracétate de sodium, $\text{C}^2 \text{Cl}^3 \text{O}^2 \cdot \text{Na} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$.

Trichloracétate de potassium, $\text{C}^2 \text{Cl}^3 \text{O}^2 \cdot \text{K} \cdot 1/2 \text{H}^2 \text{O}$.

Trichloracétate d'argent, $\text{C}^2 \text{Cl}^3 \text{O}^2 \cdot \text{Ag}$.

Éther éthyltrichloracétique, liquide bouillant à 164°.

Éther isobutyltrichloracétique, liquide bouillant de 187 à 189°.

Acide monobromacétique, $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Br O}^2$.

Rhomboédres fusibles au-dessous de 100°. Bout à 208°; déliquescent, attaque l'épiderme. Pour le préparer, on chauffe pendant une heure, en tube scellé et à 150°, un mélange de 3 parties d'acide acétique et de 4 parties de brome. Le produit se purifie par fractionnement, ou en transformant en sel de plomb; le monobromacétate de plomb est moins soluble que le dibromacétate.

La présence de l'acide bromhydrique favorise la réaction.

En chauffant à 150° de l'acide monochloracétique et de l'acide bromhydrique, on a



Parmi les sels qui sont représentés par la formule générale $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Br O}^2 \cdot \text{M}$, les moins solubles sont le sel d'argent et le sel de plomb.

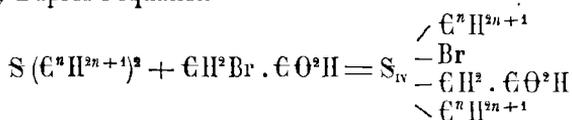
Éther méthylbromacétique, liquide, bout à 144°.

Éther éthylbromacétique, liquide, bout à 159°.

Éther isoamylbromacétique, liquide, bout à 207°.

Composés forménothétiniques.

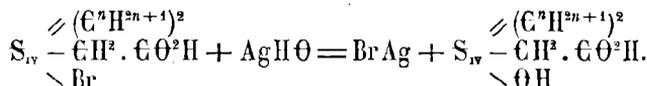
L'acide bromacétique s'unit directement aux sulfures des résidus forméniques, d'après l'équation



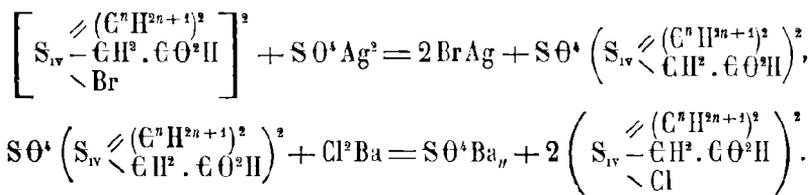
La réaction, très énergique avec le sulfure de méthyle, le devient de moins en moins, à mesure que le poids moléculaire du sulfure alcoolique augmente. L'union des deux corps est également d'autant moins complète.

Les produits ainsi obtenus, auxquels on a donné le nom de *composés théliniques*, se rapprochent par leur constitution des composés sulfoniques, composés dans lesquels le soufre est aussi tétravalent.

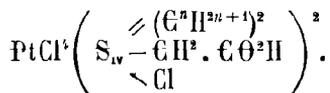
Au moyen de l'oxyde d'argent on y remplace le brome par ΘH et l'on obtient des bases faibles :



Par double décomposition on obtient des sels



Le chlorure s'unit au perchlorure de platine pour donner un chloroplatinate :

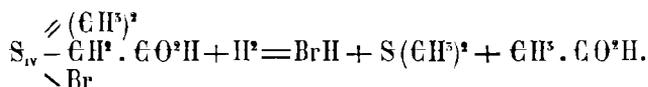


Tous ces sels sont cristallisables pour les dérivés méthyliques et éthyliques.

Combinaisons méthylthétiniques. — On dissout l'acide bromacétique dans le sulfure de méthyle, en ayant soin de bien refroidir et en agitant. Le mélange ne tarde pas à se troubler, en déposant des gouttes oléagineuses; en même temps la température s'élève et le sulfure de méthyle entre en ébullition. Aussi le vase à réaction doit-il être en rela-

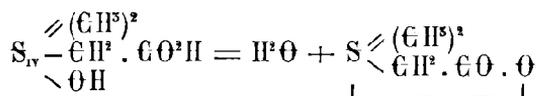
tion avec un réfrigérant à reflux assez puissant. Le lendemain l'huile est prise en masse cristalline, tandis que le liquide surnageant (solution du composé nouveau dans le sulfure de méthyle) est rempli par un feutrage de fines aiguilles blanches. Le bromure lavé à l'éther constitue une masse blanche, déliquescente, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

L'hydrogène naissant, dégagé par un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique, enlève le brome et scinde le corps en sulfure de méthyle et en acide acétique :

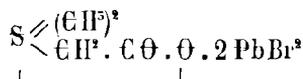


L'oxyde $\text{S}_{\text{iv}} \begin{array}{l} \diagup (\text{C H}^{\text{v}})^{\text{z}} \\ - \text{C H}^{\text{z}} \cdot \text{C O}^{\text{z}} \text{H} \\ \diagdown \text{O H} \end{array}$, préparé par l'action de l'oxyde d'argent

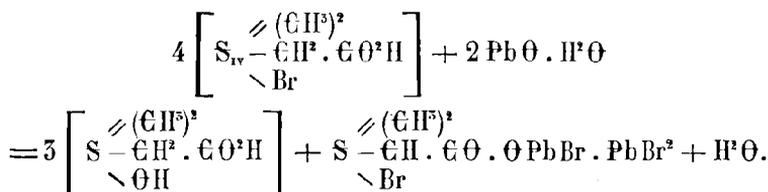
fraichement précipité sur le bromure ou par l'action de l'hydrate de baryte sur le sulfate, forme de gros cristaux incolores, déliquescents, moins solubles dans l'alcool que dans l'eau. Sa solution alcoolique concentrée et chaude cristallise par refroidissement. C'est une base faible, qui ne fixe ni l'acide carbonique, ni l'acide cyanhydrique. Sa saveur est brûlante et salée. A 100° il se décompose. Conservé pendant 8 à 10 jours dans le vide, il se convertit en anhydride :



Le bromure chauffé en solution aqueuse avec de l'hydrate de plomb dissout ce dernier corps. Le liquide dépose par refroidissement des feuillets brillants

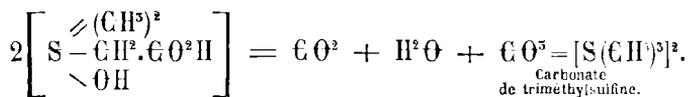
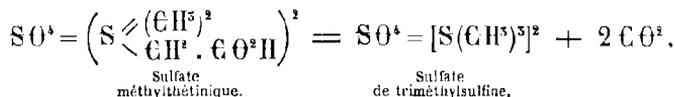
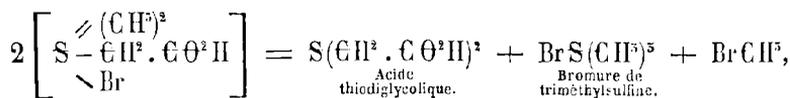


formés en même temps que l'oxyde, d'après l'équation

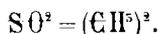


Sous l'influence de la chaleur, les dérivés méthylthétiniques se dé-

composent d'après les équations :



L'acide nitrique concentré transforme l'oxyde méthylthétinique en acide méthylsulfonique $\text{S O}^5 \text{H} \cdot \text{C H}^3$ et en sulfone diméthylé



L'hyperpermanganate, en solution aqueuse, ne donne que la sulfone.

L'acide nitrique fumant, en réagissant sur le bromure méthylthétinique, donne du brome libre et de l'acide méthylsulfonique.

Ces composés intéressants ont été découverts et étudiés par A. Letts et Brown ¹.

Acide dibromacétique, $\text{C}^2 \text{H}^2 \text{Br}^2 \text{O}^2$.

Masse cristalline, fusible de 45 à 50°; bout de 252 à 254°, déliquescent.

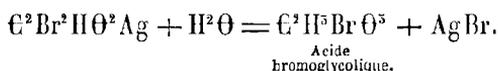
Pour le préparer, on fait réagir la vapeur de brome sur l'acide monobromé bouillant, à la lumière directe. L'acide dibromé ainsi obtenu est débarrassé d'acide bromhydrique au moyen d'un courant d'acide carbonique sec, à 120°.

Dibromacétate d'ammoniaque, $\text{C}^2 \text{Br}^2 \text{H O}^2 \cdot \text{Az H}^4$. Aq, feuilletts cristallins.

Dibromacétate de potasse, $\text{C}^2 \text{Br}^2 \text{H O}^2 \text{K}$. Aq, aiguilles.

Dibromacétate de plomb, $(\text{C}^2 \text{Br}^2 \text{H O}^2)^2 \text{Pb}$, sel très soluble, incristalisable.

Dibromacétate d'argent, $\text{C}^2 \text{Br}^2 \text{H O}^2$. Ag, aiguilles peu solubles, se précipitant lorsqu'on ajoute l'acide dibromacétique à une solution de nitrate d'argent; il se décompose à 100° :



1. *Edinburg Soc. Trans.*, t. XXVIII, p. 571 (2^e partie).

Éther éthyldibromacétique. — On chauffe en vase clos, pendant deux heures, une solution de l'acide dans l'alcool, ou bien on ajoute 4 parties de bromal à 1 partie de cyanure de potassium dissous dans l'alcool :

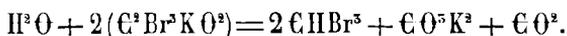


Acide tribromacétique.

Feuillets monocliniques, fusibles à 135°; très solubles; bout à 245° en se décomposant.

On le prépare par oxydation du bromal au moyen de l'acide azotique fumant, à la température ordinaire.

Les sels sont solubles et se décomposent facilement à chaud en bromoforme et en bromure métallique. Avec l'eau on a

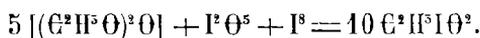


L'éther éthytribromacétique, bout à 215°.

Acide monoiodacétique, C²H⁵IΘ².

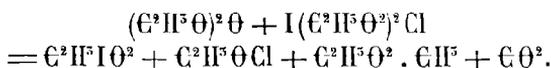
Tables rhombiques fusibles à 82°, décomposables par la chaleur.

Il se prépare facilement en chauffant un mélange d'acide acétique anhydre, d'acide iodique et d'iode dans les rapports de l'équation



On introduit l'acide iodique et l'anhydride acétique dans un ballon à long col, que l'on chauffe doucement en remuant, pendant que l'on ajoute l'iode par portions. Ce dernier corps disparaît rapidement (Schutzenberger).

L'acide iodacétique prend encore naissance lorsqu'on décompose par la chaleur, en présence d'un excès d'anhydride acétique, la chlorhydrine de l'iodol acétique I₁₁₁(C²H⁵Θ)²Cl. On a

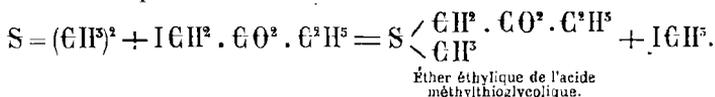


L'ébullition avec l'eau le décompose dans le même sens que l'acide bromacétique : il se forme de l'acide glycolique.

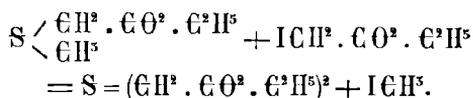
Éther éthyliodacétique. — Liquide bouillant de 178 à 180°.

On chauffe pendant quelques heures à une douce chaleur l'éther éthylobromacétique dissous dans trois fois son volume d'alcool, en présence de la dose correspondante d'iodure de potassium.

Cet éther ne s'unit pas aux sulfures forméniques à la manière de l'éther bromacétique. On a la réaction



A côté de cette réaction dominante, il s'en produit une autre secondaire :



Acide diiodacétique, C²H³I²O².

L'éther dibromacétique dissous dans l'alcool réagit sur l'iode de potassium pour donner l'éther diiodacétique, que l'on saponifie à froid par un lait de chaux pour isoler l'acide.

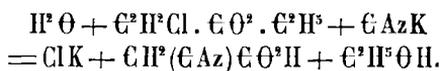
Ce dernier se présente sous forme de cristaux jaune d'or, peu solubles. L'ammoniaque transforme l'éther diiodacétique en diiodacétamide.

Acide cyanacétique, C²H³(C Az)O².

Solide, cristallisable, fond à 55°.

Pour le préparer on fait bouillir 250 grammes d'éther chloracétique avec 300 grammes de cyanure de potassium et 1200 grammes d'eau, dans une cornue munie d'un réfrigérant à reflux et chauffée dans un bain d'huile, jusqu'à disparition de l'odeur d'acide prussique. On sépare par distillation l'éther non décomposé. Le liquide brun qui reste dans la cornue est neutralisé exactement au moyen de l'acide sulfurique étendu, évaporé au bain-marie à la moitié du volume initial. On filtre pour séparer une matière brune précipitée; on évapore de nouveau à la moitié du volume. Après refroidissement, on acidule avec de l'acide sulfurique en léger excès et on épuise par l'éther. L'éther est évaporé et laisse un liquide brun qu'on dissout dans l'eau. La dissolution est agitée avec du carbonate de plomb¹; on filtre; on enlève le plomb dissous par un courant d'hydrogène sulfuré; on évapore finalement à une douce chaleur, d'abord au bain-marie, puis dans le vide².

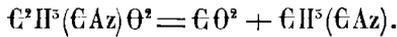
La réaction génératrice est simple :



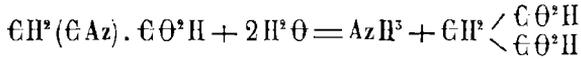
1. En vue de séparer sous forme de sel insoluble un peu d'acide malonique formé en même temps

2. Meves, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIII, p. 201.

L'acide cyanacétique se dédouble sous l'influence de la chaleur en acide carbonique et en cyanure de méthyle :



Avec les alcalis caustiques en solutions aqueuses et à l'ébullition il se transforme en acide malonique, suivant une réaction générale :



Les cyanacétates sont très solubles, à l'exception du sel d'argent et du sel mercurique. On les prépare par neutralisation directe de l'acide avec un carbonate ou par double décomposition.

L'éther éthylocyanacétique bout à 207°.

Acide nitroacétique, C²H²(AzO²).C²O²H.

L'acide nitroacétique libre n'a pas été isolé.

Lorsqu'on fait réagir l'azotite d'argent sur l'acide monochloracétique, on n'obtient que des produits de décomposition :

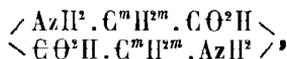


L'éther éthylique, C²H²(AzO²)O².C²H⁵, est un liquide bouillant à 150-152° qui se forme par l'action de l'éther éthylobromacétique sur l'azotite d'argent.

Acide amidocétique ou glycolle, C^mH^{2m}(AzH²).C²O²H.

Il n'est pas bien certain que les dérivés amidés des acides gras, C^mH^{2m}(AzH²).C²O²H, dont le glycolle forme le premier terme ($m = 1$), aient une constitution et un poids moléculaire aussi simples que le suppose la formule précédente. On n'a pas pu déterminer leur densité de vapeur ; d'un autre côté, l'ensemble des propriétés physiques, et notamment leur fixité relative, n'est pas très favorable à cette manière de voir.

En considérant qu'un corps de formule C^mH^{2m}(AzH²).C²O²H est à la fois acide par son groupe C²O²H et amine par le groupe AzH². (C^mH^{2m}), on peut admettre que les prétendus acides amidés libres sont en réalité des sels constitués d'après la formule



les fonctions acides et amines se saturant réciproquement et deux à deux.

Le sucre de gélatine ou glycolle se présente sous forme de prismes monocliniques, solubles dans 4,3 parties d'eau froide et dans 950 par-

ties d'alcool d'une densité de 0,828, insolubles dans l'alcool absolu. Il fond entre 170 et 178°, en se décomposant partiellement. Sa saveur est sucrée : de là lui vient son nom.

Ce corps, intéressant au point de vue biologique, a été obtenu synthétiquement dans plusieurs réactions :

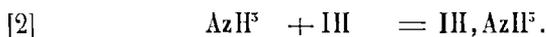
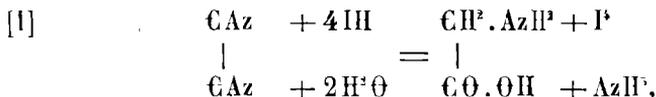
1° En chauffant l'acide monobromacétique avec de l'ammoniaque, Perkin et von Duppa ont observé la formation de beaucoup de bromhydrate d'ammoniaque et d'une belle substance blanche, à saveur sucrée, offrant la même composition centésimale (C et H) que le sucre de gélatine. L'identification des deux corps n'a pas été poussée plus loin.

On aurait



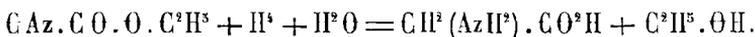
M. Cahours est arrivé presque en même temps à un résultat semblable en traitant l'acide monochloracétique par l'ammoniaque.

2° En faisant réagir le gaz cyanogène sur une solution concentrée et bouillante d'acide iodhydrique. L'un des groupes CAz du cyanogène libre CAz.CAz est ramené par fixation de 4 atomes d'hydrogène à l'état de groupe CH².AzH², tandis que le second groupe est converti par hydratation normale en groupe C O²H :



Une solution saturée à 0° d'acide iodhydrique, d'une densité de 1,96, est maintenue en ébullition dans une petite cornue munie d'un réfrigérant à reflux, pendant qu'on y fait passer un courant modérément rapide de gaz cyanogène. Après quelques heures de réaction, on évapore, on dissout dans l'eau le résidu et on fait bouillir la solution avec de l'hydrate de plomb, jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque et précipitation de tout l'iode. Le liquide filtré est précipité par l'hydrogène sulfuré, filtré à nouveau et évaporé. Il reste du glyocolle bien caractérisé par sa composition et l'ensemble de ses propriétés.

3° En réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique l'éther éthylcyanofornique dissous dans l'alcool :



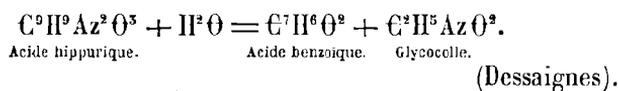
Ces méthodes ne se prêtent pas à l'obtention de grandes quantités de glyocolle.

4° Il est plus avantageux de provoquer l'hydratation de certains prin-

cipes immédiats que l'on peut envisager comme des combinaisons de glycocolle avec d'autres composés, moins les éléments de l'eau. C'est ainsi que l'acide hippurique, contenu en assez grande abondance dans l'urine des herbivores, se dédouble par une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique en glycocolle et en acide benzoïque.

L'un des acides contenus à l'état de sels de soude dans la bile, l'acide glycocholique, se transforme dans les mêmes conditions en sucre de gélatine et en acide cholalique.

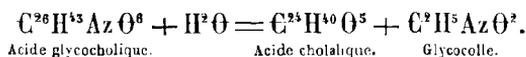
On fait bouillir l'acide hippurique pendant trois quarts d'heure environ avec un excès d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, on sépare par le filtre l'acide benzoïque, très peu soluble à froid dans l'acide. Le liquide filtré et concentré fournit de longs prismes d'une combinaison de glycocolle et d'acide chlorhydrique. On neutralise la solution de ces cristaux par du carbonate de plomb; on filtre; on enlève le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré et on concentre; le glycocolle se sépare en cristaux :



On fait bouillir pendant environ six heures l'acide glycocholique avec de l'acide chlorhydrique concentré; on sépare les acides résineux qui se précipitent; on évapore à sec avec précaution. Le résidu est repris par l'eau; la solution est traitée par l'hydrate de plomb; on filtre; on précipite le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré, enfin on évapore à cristallisation.

On peut aussi faire bouillir pendant huit heures l'acide glycocholique avec une solution d'hydrate de baryte. La baryte et l'acide cholalique sont précipités par l'acide sulfurique. L'excès d'acide sulfurique est éliminé par l'hydrate de plomb; le plomb dissous est ensuite précipité par l'hydrogène sulfuré; le liquide filtré est concentré; il fournit des cristaux prismatiques de sucre de gélatine.

Dans l'un et l'autre cas on a



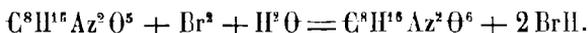
L'hydratation au moyen des acides ou des alcalis de la gélatine, de l'ichthyocolle, de la fibroïne fournit également du glycocolle. Rappelons pour mémoire la transformation de la gélatine en glycocolle avec le concours de l'acide sulfurique, réaction qui permit à Braconnot¹ d'isoler pour la première fois le sucre de gélatine.

1. 12 grammes de colle forte du commerce réduite en poudre ont été mélangés avec

La gélatine ou l'ichthyocolle sont chauffés pendant 48 heures à 180° avec 3 fois leur poids de baryte hydratée et de l'eau. Le liquide clair ainsi obtenu est bouilli dans un ballon pour expulser l'ammoniaque mise en liberté.

La baryte en excès est précipitée par un courant d'acide carbonique; celle qui est retenue par le liquide est précipitée par une dose exactement convenable d'acide sulfurique. Le liquide filtré est évaporé à sec, pendant que l'on fait le vide dans l'appareil distillatoire au moyen d'une trompe à eau. Le résidu est épuisé par l'alcool fort et bouillant. La masse insoluble représente une combinaison de sucre, de gélatine et d'un composé incristallisable qui gênerait la séparation du glycocole sous forme de cristaux. Pour s'en débarrasser, on dissout dans l'eau et on ajoute du brome à froid, tant que celui-ci est absorbé et décoloré à la température ordinaire.

Le composé incristallisable associé au glycocole, et dont la composition répond à la formule $C^8H^{16}Az^2O^5$, est oxydé par le brome en présence de l'eau et se trouve converti en acide de formule $C^8H^{16}Az^2O^6$, dont la séparation d'avec le glycocole est beaucoup plus aisée :



On enlève l'acide bromhydrique au moyen du carbonate d'argent. Le peu d'argent dissous est précipité par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré, convenablement concentré, abandonne des cristaux de glycocole.

Lorsque l'action de la baryte à 180° a été prolongée pendant assez longtemps, on obtient des cristaux de sucre de gélatine par la concentration de la solution aqueuse du résidu insoluble dans l'alcool fort, sans traitement préalable au brome.

Cette méthode se prête à l'obtention de grandes quantités de produit.

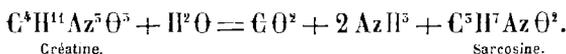
La fibroïne de la soie, chauffée à 180° avec de l'hydrate de baryte, donne, après élimination de l'ammoniaque et de la baryte, un résidu insoluble dans l'alcool qui est une combinaison ou un mélange à équivalents égaux de sucre de gélatine et de son homologue immédiatement supérieur, l'alanine $C^3H^7AzO^2$.

Le glycocole s'unit aux acides et aux bases, jouant indifféremment le rôle d'acide ou d'amine.

2½ grammes d'acide sulfurique concentré. Après 24 heures, le liquide, qui ne s'était nullement coloré, a été étendu avec un décilitre d'eau; on a fait bouillir pendant 5 heures, en renouvelant l'eau. Le liquide suffisamment étendu a été saturé avec de la craie, filtré et évaporé. On a obtenu un sirop qui, abandonné pendant un mois à lui-même, a donné des cristaux grenus, adhérents au fond du vase. Ces cristaux, lavés à l'alcool faible, exprimés dans un linge et soumis à une nouvelle cristallisation, ont donné du sucre de gélatine pur.

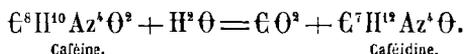
On peut hâter la décomposition de la créatine en chauffant à 150°, en vase clos, avec un excès de baryte, la solution de créatine.

On purifie en neutralisant la sarcosine par l'acide sulfurique étendu et en précipitant par l'alcool la solution concentrée à consistance sirupeuse. La poudre cristalline, lavée à l'alcool froid, est dissoute dans l'eau et saturée par le carbonate de baryte. On filtre et on concentre à sirop. Après 24 heures la sarcosine se sépare en cristaux :

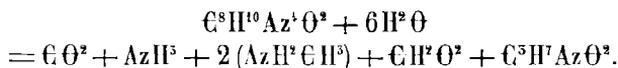


L'acide carbonique et l'ammoniaque mis en liberté sont dans les proportions pour former de l'urée ou carbamide.

La caféine, bouillie pendant quelques heures avec une solution de baryte, fixe de l'eau et se change en caféidine, en dégageant de l'acide carbonique :



Si l'on prolonge l'action pendant plusieurs jours, il se dégage de l'ammoniaque, de la méthylamine, et il se précipite du carbonate de baryte. En saturant la liqueur par l'acide carbonique, puis en évaporant la solution filtrée, enfin en ajoutant de l'alcool au résidu sirupeux, il se sépare une poudre grenue et cristalline de formiate de baryte. La solution alcoolique abandonne, après évaporation, une bouillie cristalline soluble dans l'alcool bouillant, solution d'où se séparent de grands cristaux incolores et déliquescents de sarcosine. On a donc



La sarcosine prend encore naissance dans une réaction analogue à celle qui fournit le glycocole lui-même : par l'action de la méthylamine sur l'éther éthylechloracétique ; ce dernier corps se dissout avec une forte élévation de température dans une solution concentrée de méthylamine. On chauffe le liquide, qui doit renfermer un excès de méthylamine, en vase clos, à 150°.

Tout le chlore est enlevé sous forme de chlorhydrate de méthylamine. On chasse l'excès de méthylamine libre ; le liquide jaune foncé est ensuite additionné d'hydrate de baryte et soumis à une ébullition prolongée, jusqu'à expulsion de la méthylamine mise en liberté.

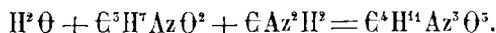
La baryte est précipitée par une quantité exactement suffisante d'acide sulfurique étendu. On évapore à consistance sirupeuse. Le liquide brun foncé ainsi obtenu dépose des aiguilles cristallines, qu'on exprime entre des doubles de papier joseph et que l'on fait recristalliser dans l'alcool

bouillant. Ces aiguilles de chlorhydrate sont dissoutes dans l'eau ; le liquide est saturé par le carbonate d'argent ; on filtre, on décolore par le noir animal et on évapore à consistance sirupeuse. La sarcosine se dépose alors en cristaux incolores.

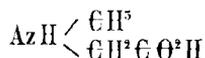
Elle forme des prismes rhombiques transparents ; sa saveur est sucrée ; elle est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, fusible et sublimable.

La combinaison cuivrique $(C^3H^6AzO^2)^2 \cdot Cu + 2 H^2O$ cristallise en prismes rhombiques bleus, caractéristiques.

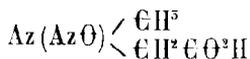
Une solution aqueuse de sarcosine, additionnée d'une solution concentrée de cyanamide Cz^2H^2 et d'un peu d'ammoniaque, puis abandonnée à elle-même, donne de la créatine :



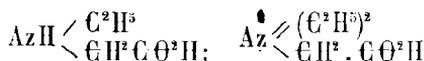
La sarcosine pouvant être envisagée comme une amine secondaire :



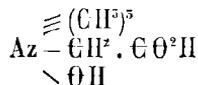
fournit, sous l'influence de l'acide azoteux, un dérivé nitrosé :



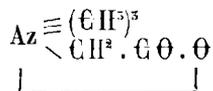
Par l'action de l'éthylamine et de la diéthylamine sur l'acide monochloracétique on a obtenu l'éthyl et le diéthylglycocolle :



Bétaine. — Au glycocolle se rattache une base oxygénée retirée du suc et des mélasses de betteraves, base dont la constitution est représentée par

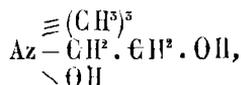


et qui donne un anhydride de la forme

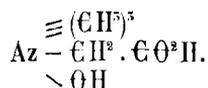


La bétaine a été obtenue :

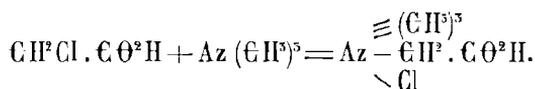
1° Par oxydation de la névrine :



qui se trouve ainsi transformée en

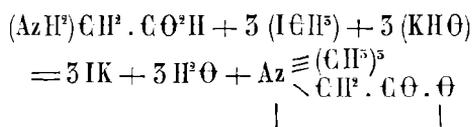


2° Par l'action de la triméthylamine sur l'acide monochloracétique :



Le chlorure obtenu d'après l'équation précédente est ensuite transformé en base hydroxylée (Liebreich).

3° Par l'action de l'iodure de méthyle sur le glycocole, en présence de la potasse. On dissout 1 molécule de glycocole dans un excès de potasse caustique concentrée, puis on ajoute un peu plus de 3 molécules d'iodure de méthyle et assez d'alcool méthylique pour former un mélange homogène. La masse abandonnée à elle-même s'échauffe et devient peu à peu acide. On y reverse de l'alcali jusqu'à persistance de la réaction alcaline, même après une nouvelle addition d'iodure. On neutralise par l'acide iodhydrique, on chasse l'alcool méthylique au bain-marie ; le résidu est étendu d'eau, puis additionné d'une solution d'iode dans l'acide iodhydrique. Il se sépare des aiguilles brillantes, noires, d'un periodure de bétaine. Ces cristaux sont isolés, lavés à l'eau et traités en suspension dans ce liquide par un courant d'hydrogène sulfuré qui les convertit en iodhydrate de bétaine :



Pour retirer la bétaine de la betterave, on se sert avec avantage des mélasses, dont on a extrait la majeure partie de la saccharose (sucre de betterave) (78 pour 100) sous forme de saccharate tricalcique ou de saccharate barytique, par la méthode dite d'*élution*.

Les liquides alcooliques qui ont servi à laver le saccharate tricalcique renferment les principes mélangés au sucre dans le suc de betteraves, et notamment la bétaine. Les eaux mères distillées du saccharate contiennent environ 13 pour 100 de matériaux solides : 1,5 de sucre ; 6 parties de matières organiques ; 2 parties de potasse combinée à des acides organiques. On neutralise le liquide par l'acide sulfurique étendu, et l'on concentre à consistance sirupeuse. Il se sépare du sulfate de potasse. Le liquide sirupeux est traité par un mélange d'alcool et d'acide

tique, on forme, par une réaction analogue, l'amide de l'acide diglycol-amidique, $AzH(CH^2 \cdot C\theta^2H)^2$.

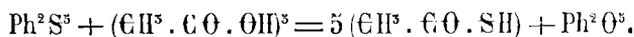
Avec l'éthylamine en place d'ammoniaque, on obtient le composé $Az(C^2H^5)(CH^2 \cdot C\theta^2H)^2$.

L'action de l'ammoniaque sur l'acide chloracétique donne aussi le corps trisubstitué $Az(CH^3 \cdot C\theta^2H)^3$.

Acide thiacétique, C^2H^4OS ou $CH^3 \cdot C\theta \cdot SH$.

Liquide incolore, bouillant à 93° , non solidifiable à -17° ; densité 1,074. Odeur piquante, rappelant celle de l'acide acétique et de l'hydrogène sulfuré.

Il prend naissance, comme les composés analogues dérivés des acides gras, par l'action du quintisulfure de phosphore sur l'acide acétique :



Il ne se forme pas, il est vrai, d'acide phosphorique anhydre, mais bien de l'acide hydraté ou un dérivé par substitution de l'acide hydraté.

L'action est donc plus complexe que ne le veut l'équation précédente. Celle-ci rend compte du sens des phénomènes et doit être préférée en raison de sa simplicité.

On mélange dans une cornue 300 grammes de quintisulfure de phosphore¹ et 108 grammes d'acide acétique cristallisable, en s'arrangeant de façon que le liquide occupe la moitié de la capacité de la panse. On chauffe jusqu'à réaction débutante, puis on éteint le feu. La chaleur provoquée par le phénomène chimique suffit pour déterminer la distillation de l'acide thiacétique.

En recueillant tout ce qui passe ainsi spontanément, une seule rectification du produit brut suffit pour donner l'acide thiacétique pur : 1800 grammes de sulfure de phosphore et 650 grammes d'acide acétique donnent ainsi 240 grammes d'acide thiacétique pur, bouillant entre 92 et 95° , et à peu près autant de produit moins pur passant de 95 à 110° (Kekulé et Linneman).

L'acide thiacétique se forme également par l'action du chlorure d'acétyle sur le sulfhydrate de sulfure de potassium :



1. Pour préparer le quintisulfure de phosphore, on mélange dans les proportions convenables du phosphore rouge en poudre et du soufre en canon pulvérisé. La réaction est moins énergique qu'avec la fleur de soufre. On peut sans inconvénient opérer sur des masses assez notables.

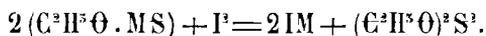
L'acide thiacétique dissout le potassium et le zinc, ce dernier métal à chaud, avec dégagement d'hydrogène. Le sel de plomb est peu soluble ; aussi l'acide précipite-t-il les solutions d'acétate de plomb, en donnant des aiguilles incolores, qui se décomposent peu à peu avec formation de sulfure de plomb.

Sous l'influence de l'acide azotique il se produit une réaction violente, accompagnée d'une sorte d'explosion ; si l'acide azotique est fumant, il se forme de l'acide sulfurique.

Avec le perchlorure de phosphore on a

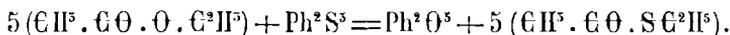


L'iode transforme les thiacétates de sodium ou de baryum en *bisulfure d'acétyle* :



A une solution aqueuse et légèrement acide du thiacétate on ajoute peu à peu l'iode, tant que celui-ci se décolore. Il se sépare un liquide oléagineux, jaune, qu'on lave à l'eau froide. On sèche ensuite sur du chlorure de calcium et on filtre le liquide trouble, qui est un bisulfure d'acétyle. Ce corps, conservé en hiver, finit par se prendre en une masse cristalline, fusible à 20°. Son odeur est spéciale ; il est insoluble dans l'eau, qui le décompose peu à peu, soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans le sulfure de carbone.

L'*éther éthylthiacétique* prend naissance dans la réaction du quintisulfure de phosphore sur l'éther acétique :

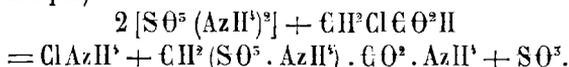


La réaction est très énergique. L'éther formé est liquide ; il bout à 416°.

Acide sulfacétique, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{SO}^5\text{H}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 + 4,5\text{H}^2\text{O}.$

Cristaux déliquescents, fusibles à 62° ; il reste souvent longtemps en surfusion. Plusieurs réactions lui donnent naissance :

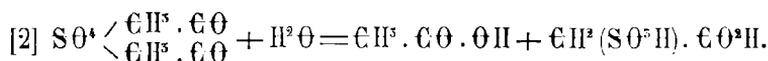
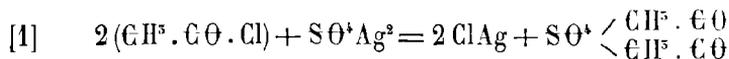
1° Action de l'acide monochloracétique sur un sulfite (sulfite de potasse ou d'ammoniaque) :



Le sel ammoniacal est chauffé en solution, au réfrigérant à reflux, avec l'acide chloracétique. Le produit de la réaction est bouilli avec de l'hydrate de plomb, qui chasse l'ammoniaque, en donnant du chlorure de plomb et du sulfacétate de plomb, ou bien le sulfite de potasse est

bouilli avec de l'acide chloracétique en solution aqueuse; on évapore et on reprend le résidu par l'alcool pour dissoudre le sulfacétate de potasse.

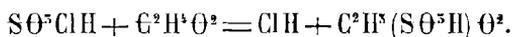
2° Action du chlorure d'acétyle sur le sulfate d'argent, à 120° :



On arrose 1 molécule de sulfate d'argent additionnée de beaucoup de poudre de verre avec 2 molécules de chlorure d'acétyle, on mélange en refroidissant et on ferme le tube à la lampe, puis on chauffe à 120° pendant quelque temps. Le contenu du tube est ensuite traité par l'eau. On filtre, on précipite l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré; on filtre, on évapore; on reprend encore par l'eau et on évapore une seconde fois pour éliminer l'acide chlorhydrique et l'acide acétique. L'acide est ensuite converti en sel de plomb, que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré; le liquide filtré est évaporé dans le vide.

3° Action de l'acide sulfurique anhydre sur l'acide acétique. On dirige les vapeurs d'anhydride sulfurique dans de l'acide acétique cristallisable. On étend ensuite avec de l'eau et on neutralise par le carbonate de baryte.

4° Action du chlorhydrate d'acide sulfurique anhydre sur l'acide acétique :

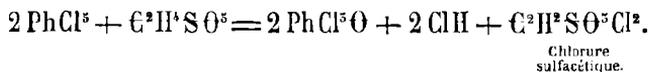


L'acide sulfacétique se dédouble en acide sulfurique et en acide acétique par l'ébullition avec de l'eau. Il est bibasique.

Le *sel potassique*, $\text{C}^2\text{H}^3\text{K}^2\text{S}^1\text{O}^5$, est très soluble et cristallise avec une molécule d'eau.

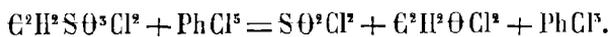
Le *sel barytique*, $\text{C}^2\text{H}^3\text{BaS}^1\text{O}^5$, est peu soluble et cristallise avec une molécule d'eau.

Avec le perchlorure de phosphore et l'acide sulfacétique on a la réaction



Chlorure
sulfacétique.

Ce chlorure est liquide et bout au-dessus de 150°. Un excès de perchlorure de phosphore le décompose, d'après l'équation



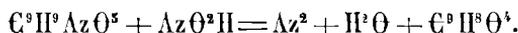
Chlorure
de chloracétyle.

ACIDE GLYCOLIQUE OU OXACÉTIQUE ET DÉRIVÉS.

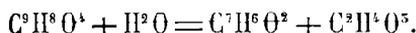
Acide glycolique, $C^2H^4O^3$ ou $C^2H^2(OH).C^2O^2H$.

Historique. — En 1848 Laurent publia¹ un mémoire sur le glycolle, dans lequel il envisageait ce corps comme le dérivé amidé d'un acide de formule $C^2H^4O^5$; il faisait remarquer que l'acide obtenu par Horsford par oxydation du sucre de gélatine et analysé sous forme de sel de plomb est probablement identique avec cet acide hypothétique $C^2H^4O^5$, acide auquel il donna le nom d'acide *glycolique*. Cependant les analyses du sel barytique de Horsford ne cadraient pas très bien avec cette idée.

Quoi qu'il en soit, les prévisions de Laurent furent pleinement confirmées par le beau travail de Socoloff et Strecker². Ces savants, en traitant l'acide hippurique par l'acide azoteux, obtinrent l'acide benzoglycolique,



Ce dernier, maintenu pendant plusieurs jours en ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, se dédouble en acides benzoïque et glycolique,



On peut aussi opérer préalablement la décomposition de l'acide hippurique en acide benzoïque et glycolle, puis traiter le sucre de gélatine par l'acide azoteux :



On dirige de l'acide azoteux dans une solution de sucre de gélatine ; après réaction, on agite avec de l'éther, qui enlève l'acide glycolique et l'abandonne par évaporation. Si on concentrait le liquide aqueux, l'acide glycolique formé d'abord serait oxydé par l'acide azotique et converti en acide oxalique.

Debus³ a obtenu l'acide glycolique comme produit de l'oxydation de l'alcool au moyen de l'acide nitrique, dans des conditions spéciales : dans un flacon cylindrique étroit et haut on introduit successivement et avec les précautions nécessaires pour ne pas mélanger les couches superposées par ordre de densité : 1° 220 grammes d'alcool à 80 pour 100 ; 2° 100 grammes d'eau ; 3° 200 grammes d'acide nitrique fumant. Les deux derniers liquides sont versés au moyen d'un entonnoir à longue douille effilée. Le tout est abandonné au repos, dans un endroit tran-

1. *Annales de Phys. et de Chim.*, (3), t. XXIII, p. 110.

2. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXX, p. 54.

3. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. C, p. 14.

quille, à une température ne dépassant pas 15 à 17°. Si la température atteignait 20 à 22° et si on prolongeait la durée de la réaction, une grande partie de l'acide glycolique se trouverait convertie en acide glyoxylique. Au bout de 6 à 8 jours, lorsque les trois couches se sont mélangées et que le dégagement de gaz s'arrête, on évapore le liquide au bain-marie, par portions de 20 à 30 grammes au plus, jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu est dissous dans l'eau, neutralisé par la craie ; les sels de chaux sont précipités par l'alcool ; le précipité est repris par l'eau ; on sépare par filtration l'oxalate et le carbonate de chaux, et on isole dans le liquide filtré le glycolate de chaux par des cristallisations fractionnées. Du reste, l'acide glyoxylique dont le sel calcaire accompagne le glycolate se dédouble facilement, sous l'influence des alcalis et des terres alcalines, en acide oxalique et en acide glycolique :



Lautemann a modifié le procédé de Debus de la façon suivante : On mélange dans un flacon cylindrique 500 grammes d'alcool à 90 pour 100 et 40 grammes d'acide azotique d'une densité de 1,53. Le mélange est abandonné dans une chambre chaude jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des bulles de gaz, puis plongé dans l'eau à 20°. Si l'on refroidit immédiatement, la réaction commence un peu plus tard. Le dégagement gazeux devient de plus en plus rapide.

Au bout de quelques jours, lorsqu'il s'arrête, la décomposition est complète. On partage le produit entre un grand nombre de capsules en porcelaine, et on évapore à consistance sirupeuse, au bain de sable, à une douce chaleur. Les résidus sirupeux sont dissous dans beaucoup d'eau ; le liquide porté à l'ébullition est saturé par de la craie, on filtre et l'on obtient, après concentration et refroidissement, des cristaux de glycolate de chaux mélangés de glyoxal et de glyoxylate de chaux.

Les cristaux sont dissous dans l'eau bouillante et la liqueur est maintenue à l'ébullition avec un lait de chaux, afin de décomposer le glyoxal et l'acide glyoxylique. La chaux en excès est précipitée par l'acide carbonique ; enfin le liquide filtré est concentré ; il donne des cristaux de glycolate de chaux. Le sel est égoutté, exprimé, dissous ; la solution est précipitée par un léger excès d'acide oxalique ; le liquide filtré et chauffé est neutralisé par le carbonate de plomb. Il convient de lui laisser une légère réaction acide. On filtre pour séparer l'oxalate de plomb et on évapore à cristallisation du glycolate de plomb.

La solution du glycolate de plomb est décomposée par l'hydrogène sulfuré ou par une quantité exacte d'acide sulfurique¹, on filtre et on

1. Le sulfure de plomb retient avec persistance de l'acide glycolique, difficile à enlever par lavages.

éva-pore à sirop étendu, à une température de 60 à 70°, puis dans le vide sec. En reprenant par l'éther on obtient des cristaux d'acide glycolique par évaporation, dans le vide sec, de la solution étherée.

Cloëz¹ a décrit sous le nom d'acide *homolactique* un acide de formule $C^2H^3O^3$, homologue de l'acide lactique, extrait des eaux mères de la préparation du fulminate de mercure.

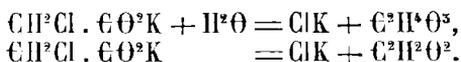
Cet acide, reconnu depuis comme identique avec l'acide glycolique, est ici, comme dans l'expérience de Debus, le produit de l'oxydation de l'alcool. Les eaux mères du fulminate de mercure sont saturées par du carbonate de chaux; le liquide filtré est ensuite distillé au bain-marie; il passe de l'aldéhyde, des éthers nitrique, formique et acétique, et il reste un résidu sirupeux, brun foncé, contenant du glycolate, de l'azotate, du formiate et un peu d'acétate de chaux. Au bout de quelque temps le liquide se prend en une masse cristalline dont on sépare par égouttage le nitrate de chaux resté en solution. Après lavage à l'alcool, on dissout dans l'eau; la chaux est entièrement précipitée par une dose exacte d'acide oxalique.

Le liquide filtré est distillé pour chasser l'acide formique et l'acide acétique. Il reste un liquide brunâtre, sirupeux et acide, qu'on décolore par le noir animal lavé. L'acide est de nouveau saturé par la chaux; le sel est purifié par des cristallisations répétées, et enfin décomposé par une proportion exacte d'acide oxalique; le liquide filtré est ensuite évaporé dans le vide.

Reinhold Hoffmann avait constaté, dans son travail sur l'acide monochloracétique, que les sels de cet acide se dédoublent en chlorure métallique et en un acide spécial qu'il supposait être l'acide glycolique. Kekulé² confirma cette idée.

On chauffe pendant longtemps, entre 110 et 120°, le monochloracétate de potasse séché à l'air et contenant par conséquent de l'eau de cristallisation. La masse devient molle et acide, en se colorant en jaune clair. En traitant par l'eau froide, on dissout beaucoup de chlorure de potassium, de l'acide glycolique, tandis qu'il reste un peu de *glycolide*.

On a



La solution est évaporée à sec et le résidu est épuisé par un mélange d'alcool et d'éther. La solution étherée est évaporée, l'acide glycolique reste alors sous la forme d'un sirop épais.

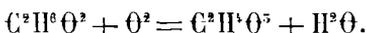
Il est préférable de faire bouillir pendant longtemps une solution

1. *Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 364.

2. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXXV, p. 286.

aqueuse de monochloracétate de potassium, ou de la chauffer entre 120 et 140° en tube scellé. L'acide extrait par l'éther est tout à fait incolore, sirupeux et refuse de cristalliser. En transformant en glycolate d'argent, que l'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré, le liquide filtré et évaporé au bain-marie se prend en masse de gros cristaux groupés en étoiles, très déliquescents.

L'oxydation du glycol fournit de l'acide glycolique, d'après l'équation



On dissout le glycol dans 4 fois son volume d'acide azotique d'une densité de 1,35; le mélange est abandonné à lui-même pendant plusieurs jours à la température ordinaire, puis évaporé dans le vide au-dessus de la chaux. Il reste un liquide acide, sirupeux; celui-ci est dissous dans l'eau, neutralisé par le carbonate de chaux et, après filtration, précipité par l'alcool. Le précipité, purifié par cristallisation dans l'eau, fournit des aiguilles groupées et des grains de glycolate de chaux, d'où on peut extraire par l'acide oxalique de l'acide glycolique cristallisable¹.

Kiliani² prépare l'acide glycolique en oxydant l'inuline ou les matières sucrées; on chauffe au bain-marie, à 60°, 71 grammes d'inuline avec 213 grammes d'acide azotique d'une densité de 1,2. La réaction, énergique au début, se ralentit peu à peu; après huit jours elle est à peu près finie; on ajoute encore 60 grammes d'acide azotique et on chauffe pendant trois jours. Le résidu est traité par le carbonate de chaux, que l'on ajoute jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus par le chlorure de calcium. On sépare par filtration l'oxalate de chaux, puis on fait bouillir avec un excès de carbonate de chaux et on filtre le liquide bouillant. Par refroidissement, il se sépare du paratartrate de chaux. L'eau mère est précipitée par le double de son volume d'alcool; le précipité jaune et volumineux qui se sépare est dissous dans l'eau chaude; la solution concentrée dépose des grains cristallins de glycolate de chaux.

La lévulose et la dextrose en solution aqueuse sont converties par l'oxyde d'argent, à la température ordinaire, en acide glycolique, oxalique et carbonique. La réaction est plus rapide entre 50 et 55°; dans ces conditions, le rapport de l'acide glycolique formé au sucre oxydé reste le même, tandis qu'en opérant au bain-marie bouillant on obtient peu d'acide glycolique. A conditions égales, la dextrose fournit toujours moins d'acide glycolique que la lévulose.

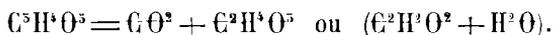
1. Wurtz, *Comptes rendus de l'Académie*, t. XLIV, p. 1506.

2. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CCV, p. 168.

On fait bouillir 1 partie de sucre de canne avec 20 parties d'eau additionnée de 2 pour 100 d'acide sulfurique, pendant deux heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On élimine l'acide sulfurique par le carbonate de baryte. Le liquide filtré est versé sur un mélange humide de 2 parties de carbonate de chaux avec l'oxyde d'argent provenant de 10 parties d'azotate d'argent. Au bout de cinq à dix minutes, on constate un dégagement assez rapide d'acide carbonique, que l'on active, lorsqu'il diminue, en chauffant au bain-marie à 50°. Après cessation de dégagement gazeux, on filtre, on lave et on concentre le liquide qui ne contient pas d'argent dissous. Après 24 heures la cristallisation du glycolate de chaux est terminée. Les rendements sont d'environ 40 pour 100.

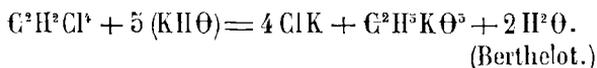
L'acétate de cuivre chauffé en tube scellé à 200°, avec 2,5 parties d'eau, se transforme en oxydure de cuivre et acide glycolique; en même temps il se dégage un peu d'acide carbonique.

La réduction de l'acide oxalique par l'hydrogène naissant fourni par un mélange de zinc et d'acide sulfurique étendu ou par le zinc et l'eau seule (Schulze, Chromydis) donne lieu à la formation d'acide glycolique. On porte à l'ébullition une solution de 1 partie d'acide oxalique dans 10 parties d'eau additionnée de 1 partie d'acide sulfurique, et on ajoute du zinc en poudre tant qu'il se dégage de l'hydrogène, puis on sature par l'hydrate de chaux. Le liquide filtré est additionné d'eau de baryte pour séparer tout l'acide sulfurique, filtré de nouveau et précipité par un courant d'acide carbonique. Il retient alors du glycolate de chaux. Chromydis fait bouillir pendant huit jours une solution d'acide oxalique avec du zinc. Dessaignes¹ a obtenu l'acide glycolique en chauffant l'acide tartrique à 180° :



Vers 160° l'acide tartrique fond et dégage beaucoup d'acide carbonique: on élève la température à 180° et on maintient à ce degré tant qu'il se sépare de l'acide carbonique. Le résidu, insoluble dans l'eau, se compose en grande partie de glycolide $C^2H^3O^2$, que les alcalis convertissent en glycolate.

Le tétrachlorure d'acétylène chauffé à 100° avec une solution alcoolique d'hydrate de potasse réagit d'après l'équation



L'acide glycolique a été signalé dans les raisins avant leur maturation, dans les feuilles de l'*Ampelopsis hederacea*.

1. *Comptes rendus de l'Académie*, t. XXXVIII, p. 44.

Suivant sa provenance et son mode de préparation, l'acide glycolique a été décrit comme sirupeux et incristallisable ; comme solide, cristallisable, mais très déliquescent ; ou comme solide, cristallisable et peu déliquescent. Ces différences ne doivent tenir qu'à l'influence d'impuretés ; l'ensemble des autres propriétés et les conditions théoriques sont peu favorables à l'idée de l'existence de divers isomères.

L'acide glycolique cristallise dans l'eau en aiguilles et dans l'éther en feuillets. Il forme des prismes monocliniques. Il fond à 80°, se mêle en toutes proportions à l'eau, à l'alcool, à l'éther.

Chauffé vers 100°, il se convertit en un anhydride $(C^2H^5O^3)^2O$; à 240° il se transforme en un second anhydride $C^2H^5O^2$ (glycolide).

L'acide fondu reste longtemps en surfusion, puis cristallise au contact d'un corps pointu. Au-dessus de 100° il commence à bouillir ; il passe de l'acide glycolique aqueux ; en même temps le thermomètre s'élève au-dessus de 150° ; les vapeurs émises sont très irritantes et il passe un liquide oléagineux qui se solidifie en une masse cristalline, déliquescente à l'air.

L'acide glycolique est monobasique ; suivant la valeur du métal, ses sels, moins l'eau de cristallisation, ont pour formule



Ils sont tous plus ou moins solubles dans l'eau, à l'exception du sel d'argent, qui est très peu soluble et se précipite (c'est le seul) par double décomposition entre un glycolate soluble et le nitrate d'argent. Ils renferment pour la plupart de l'eau de cristallisation et se préparent directement avec l'acide et la base ou le carbonate.

Les formules des principaux glycolates sont :

Glycolate de soude, $(C^2H^5O^3)Na + H^2O$, cristallisé dans l'eau,

— $(C^2H^5O^3)Na + 1/2 H^2O$, cristallisé dans l'alcool.

Glycolate de chaux, $(C^2H^5O^3)^2Ca_n + H^2O$. Il perd 1 molécule d'eau au-dessus de l'acide sulfurique. Soluble dans 82 parties d'eau à 10° et dans 19 parties d'eau à 100°. Insoluble dans l'alcool.

Glycolate de zinc, $(C^2H^5O^3)^2Zn_n + 2H^2O$. Soluble dans 34 parties d'eau à 15°.

Glycolate de plomb, $(C^2H^5O^3)^2Pb_n$. Soluble dans 32 parties d'eau à 15° ; se décompose facilement en acide et en sel basique peu soluble $(C^2H^5O^3)^2Pb_n PbO$.

Glycolate de cuivre, $(C^2H^5O^3)^2Cu_n$. Soluble dans 134 parties d'eau froide.

Glycolate d'argent, $(C^2H^5O^3)Ag$, très peu soluble.

L'acide glycolique comparé à l'acide acétique offre un caractère spécial. A côté de sa fonction d'acide monobasique dérivé du groupe

$\text{C}\theta^2\text{H}$ il possède une fonction alcoolique due au groupe $\text{OH}\text{C}\theta\text{H}^2$ lié au groupe $\text{C}\theta^2\text{H}$.

Glycolide, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^2$. Anhydride de l'acide glycolique.

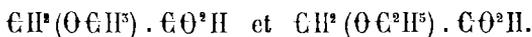
Poudre blanche, légère, sans saveur, neutre aux réactifs; fond à 220° . Insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, un peu soluble dans la nitrobenzine chaude, d'où elle se sépare par refroidissement.

La glycolide a été obtenue en petites quantités par Dessaignes, comme produit de la décomposition sèche de l'acide tartronique, par Heintz en chauffant l'acide glycolique à 200° , et par Kekulé en décomposant par la chaleur le monochloracétate de potasse.

Norton et Tcherniak ont régularisé ce dernier mode d'obtention de la glycolide, en employant un monochloracétate de sodium parfaitement anhydre. On dissout du sodium dans 15 parties d'alcool absolu et l'on ajoute une solution alcoolique concentrée d'acide monochloracétique. Après quelques heures, tout le monochloracétate de soude s'est déposé sous la forme d'un précipité blanc que l'on exprime à la trompe, que l'on presse et qu'on débarrasse d'alcool au moyen d'un courant d'air. Le sel anhydre ainsi obtenu est d'abord chauffé à 100° à l'étuve, puis on élève la température à 150° , en étalant le sel en couches minces et en remuant de temps en temps. Après deux jours on pulvérise, on traite par l'eau bouillante, on lave et on sèche. Les rendements sont de 80 pour 100 du rendement théorique.

L'eau la transforme peu à peu en acide glycolique. L'ammoniaque la convertit en *glycolamide*, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH}) \cdot \text{C}\theta \cdot \text{AzH}^2$.

Acides éthyl et méthylglycoliques. — Par l'action prolongée, à chaud, de l'acide monochloracétique sur un excès de méthylate ou d'éthylate de sodium, Heintz¹ a obtenu, au lieu de monochloracétates anhydres, des acides glycoliques méthylés ou éthylés



250 grammes d'alcool méthylique sec sont additionnés de 29 grammes de sodium. On chauffe finalement pour achever la solution du métal alcalin. Après refroidissement, on ajoute peu à peu 56 grammes d'acide monochloracétique solide. A chaque dose nouvelle il se produit une réaction vive et un notable dégagement de chaleur. Le mélange une fois effectué est porté à l'ébullition, que l'on maintient pendant plusieurs heures, en condensant les vapeurs au moyen d'un réfrigérant à reflux. On distille ensuite et le résidu est encore maintenu pendant quelques heures à 100° pour achever la réaction. On dissout dans l'eau, on sursature par l'acide chlorhydrique; puis on neutralise par le carbonate de soude, on éva-

1. *Ann. de Poggend.*, t. CIX, p. 505 et t. CXI, p. 555.

pore à sec et on épuise par l'alcool. La solution alcoolique, séparée du sel marin non dissous, est distillée à siccité; le résidu est repris par l'eau et additionné de 1 fois et 1/4 son poids de sulfate de zinc cristallisé; on évapore et on traite par l'alcool étendu, qui dissout le sel de zinc; on distille l'alcool et on reprend par l'eau chaude. Cette solution traitée par l'hydrogène sulfuré fournit l'acide libre.

Le composé éthylique se prépare de la même manière, en employant 28 grammes de sodium, 280 grammes d'alcool éthylique et 50 grammes d'acide monochloracétique. Les phénomènes sont du même ordre et l'opération est conduite de la même façon. Après distillation de l'alcool et chauffage de la masse à 100°, on épuise par l'alcool bouillant, on sépare le sel marin, le liquide est distillé, puis évaporé à sec. Pour 7 parties de résidu que l'on redissout dans l'eau, on ajoute 12 parties de sulfate de zinc cristallisé; on évapore à sec et on reprend par l'alcool; on évapore de nouveau et on sèche; le résidu est repris par l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré. La liqueur acide est neutralisée par l'hydrate de baryte, puis précipitée par une quantité exacte de sulfate de cuivre. Il reste en solution un sel de cuivre cristallisable, facile à purifier. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide libre.

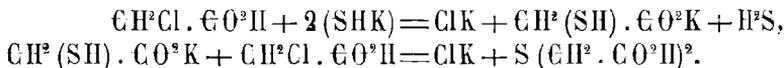
Acide méthylglycolique, $\text{C}_2\text{H}^2(\text{O C}_2\text{H}^5) \cdot \text{C O}^2\text{H}$. Liquide miscible à l'eau; bout à 198°.

Acide éthylglycolique, $\text{C}_2\text{H}^2(\text{O C}_2\text{H}^5) \cdot \text{C O}^2\text{H}$. Liquide bouillant à 207°.

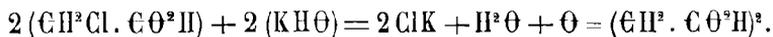
Le chlorure de cet acide se prépare par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide lui-même; il bout entre 127 et 128°.

L'éther de l'acide acétylglycolique, $\text{C}_2\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2) \cdot \text{C O}^2\text{C}^2\text{H}^5$, se forme par l'action de l'éther monochloracétique sur l'acétate de soude.

L'acide thioglycolique, $\text{C}_2\text{H}^2(\text{SH}) \cdot \text{C O}^2\text{H}$, et l'acide thiodiglycolique, $\text{S}(\text{C}_2\text{H}^2 \cdot \text{C O}^2\text{H})^2$, prennent naissance par l'action de l'acide chloracétique sur une solution concentrée de sulfhydrate de potassium. On a



L'acide diglycolique, $\text{O}=(\text{C}_2\text{H}^2 \cdot \text{C O}^2\text{H})^2$, se forme en même temps que l'acide glycolique par l'ébullition de l'acide chloracétique avec de l'eau, des alcalis caustiques, ou des hydrates alcalino-terreux :

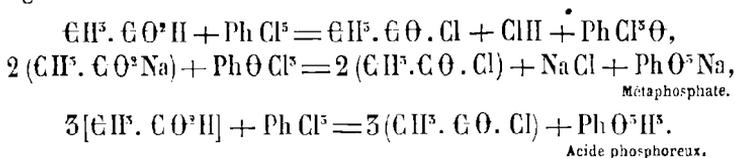


Chlorure d'acétyle, $\text{C}_2\text{H}^5 \cdot \text{C O} \cdot \text{Cl}$.

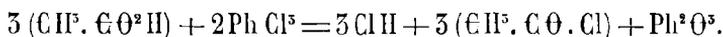
Liquide incolore, fumant à l'air; bout à 50°,9; densité à 0° = 1,13793.

Il prend naissance par l'action du perchlorure, de l'oxychlorure ou du trichlorure de phosphore sur l'acide acétique ou sur les acétates.

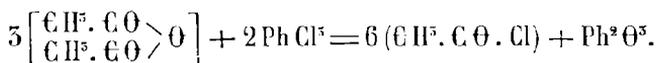
Ces réactions sont du reste générales et s'appliquent à la préparation d'un grand nombre de chlorures d'acides :



Dans le dernier cas, le phénomène n'est pas aussi simple que l'indique l'équation. En effet, il se dégage toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique, soit par suite d'une action secondaire partielle entre le chlorure d'acétyle et l'acide phosphoreux, donnant de l'acide chlorhydrique et un acide acétylphosphoreux, soit parce que le trichlorure et l'acide acétique réagissent l'un sur l'autre, d'après l'équation



L'acide phosphoreux anhydre enlèverait alors de l'eau à l'acide acétique monohydraté non encore transformé et l'acide acétique anhydre donnerait, à l'état naissant, avec le trichlorure de phosphore :

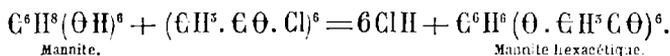


Quoi qu'il en soit, on obtient aisément du chlorure d'acétyle en mélangeant peu à peu un peu plus de 3 molécules d'acide acétique cristallisable avec 1 molécule de trichlorure de phosphore, dans un ballon à long col portant à son orifice un tube de dégagement et un entonnoir à robinet pour l'écoulement gradué de l'acide acétique dans le trichlorure de phosphore. Le mélange, abandonné à lui-même à la température ordinaire, se trouble et ne tarde pas à se scinder en deux couches : l'une, inférieure, est composée en grande partie d'acide phosphoreux hydraté ; l'autre, limpide et mobile, est formée presque entièrement de chlorure d'acétyle. On sépare la couche supérieure au moyen d'un entonnoir à robinet ; on distille une première fois en recueillant ce qui passe vers 55°, puis on distille une seconde fois sur un peu d'acétate de soude sec, afin d'éliminer l'acide chlorhydrique dissous.

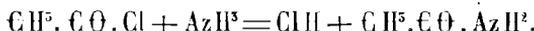
Comme tous les chlorures d'acides, le chlorure d'acétyle se prête à de nombreuses réactions par double décomposition et sert à l'obtention d'une foule de composés acétylés. Nous retrouverons ces réactions ailleurs. Avec l'eau il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme un acide hydraté :



Avec les alcools mono ou polyvalents on obtient de l'acide chlorhydrique et des éthers acétiques :



L'ammoniaque forme de l'acétamide :



Avec les sels alcalins il y a production d'acides anhydres :



Les combinaisons zinc-organiques (zinc-méthyle, zinc-éthyle) forment des alcools tertiaires ou des acétones, suivant les conditions de l'expérience.

En présence de l'iode, le chlore réagit plus aisément sur le chlorure d'acétyle que sur l'acide acétique.

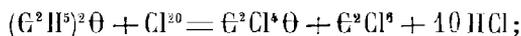
Chlorure d'acétyle monochloré, $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl} \cdot \text{C}^2\text{O} \cdot \text{Cl}$. — Liquide bouillant à 105-106°.

Il se forme par l'action du chlore sur le chlorure d'acétyle avec le secours de la lumière, par l'action du chlore sur un mélange d'iode et de chlorure d'acétyle, par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide monochloracétique.

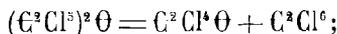
Chlorure d'acétyle trichloré, $\text{CCl}^3 \cdot \text{C}^2\text{O} \cdot \text{Cl}$. — Liquide bouillant à 118°.

On l'obtient :

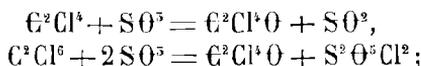
1° Par l'action prolongée du chlore sur l'éther à la lumière :



2° Par la décomposition de l'éther perchloré sous l'influence de la chaleur :



3° Par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le protochlorure ou sur le sesquichlorure de carbone :



4° Par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide trichloracétique :

Chlorure d'acétyle monobromé, $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br} \cdot \text{C}^2\text{O} \cdot \text{Cl}$. — Liquide bouillant à 127°.

On l'a obtenu par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide bromacétique.

Bromure d'acétyle, $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}$.

Liquide bouillant à 81° .

Pour le préparer, on fait tomber par petites portions à la fois 2 parties de brome dans un ballon contenant 0,750 parties d'acide acétique cristallisable et 0,050 parties de phosphore rouge. Le ballon est muni d'un réfrigérant à reflux; le tube qui amène le brome plonge dans le liquide, pour éviter la formation de cristaux d'acide bromacétique qui l'obstrueraient.

On agite souvent pour faciliter la réaction. Après qu'on a introduit la totalité du brome, on fait bouillir pendant une heure environ, puis on distille au bain-marie, après avoir renversé le réfrigérant. On obtient 1,5 partie de bromure d'acétyle (Gal, Hanriot).

Les caractères chimiques de ce corps sont les mêmes que ceux du chlorure.

Soumis à 100° à l'action du brome, il se change en dérivés bromés.

6 grammes de bromure d'acétyle additionnés de 6 grammes de brome et chauffés en tube scellé, d'abord et pendant quelque temps à 50° , puis à 100° , donnent surtout le dérivé monobromé $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}$, bouillant de 151 à 153° . Pendant la première phase de l'opération, il convient d'ouvrir deux ou trois fois la pointe du tube, afin de laisser échapper le gaz bromhydrique.

Si l'on chauffe à 150° , en tube scellé, une molécule de bromure d'acétyle monobromé et une molécule de brome, on obtient au bout de quelques jours un liquide bouillant à 194° , isomère du bromal $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_3\text{O}$ (bromure d'acétyle bibromé).

Enfin, par l'action prolongée, à 200° , d'une molécule de brome sur une molécule de bromure d'acétyle bibromé, on forme le bromure tribromé $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}$, bouillant de 220 à 225° .

Bromure d'acétyle monochloré, $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$. — Liquide bouillant à 127° .

On le prépare par l'action de 160 parties de brome sur un mélange de 15 parties de phosphore rouge et de 94 parties d'acide monochloracétique.

Bromure d'acétyle trichloré, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}$. — Liquide bouillant à 145° .

Il a été obtenu par l'action du tribromure de phosphore sur l'acide trichloracétique.

Iodure d'acétyle, $\text{C}_2\text{H}_3\text{IO}$.

Liquide brun, fumant à l'air, d'une odeur forte, bouillant à 108° ; l'agitation avec du mercure le décolore.

Pour le préparer, on distille l'iodure de phosphore avec de l'acétate de potassium sec; ou bien, on fait réagir une molécule d'acide acétique anhydre sur un peu plus de 1 atome de phosphore, dans un ballon à long col, en ajoutant peu à peu 1 atome d'iode sec; on chauffe, puis on verse le liquide dans une cornue munie d'un réfrigérant et contenant un peu de phosphore.

Après une ébullition de quelques minutes, avec reflux, on distille, on agite avec du mercure et on rectifie rapidement.

Iodure d'acétyle trichloré, $\text{C}\text{Cl}^3.\text{C}\text{O}.\text{I}$. — Liquide bouillant vers 180° .

Il se prépare par l'action de l'iodure de phosphore sur l'acide trichloracétique.

Cyanure d'acétyle, $\text{C}\text{H}^3.\text{C}\text{O}.\text{C}\text{Az}$.

Liquide bouillant à 93° .

On chauffe pendant une à deux heures à 100° , en tube scellé, un mélange équivalent de cyanure d'argent et de chlorure d'acétyle. En distillant, après avoir ouvert le tube, on fait passer un liquide incolore qui bout de 80 à 90° , puis une petite quantité d'un produit à point d'ébullition beaucoup plus élevé. En fractionnant la partie passée de 80 à 90° on sépare le cyanure d'acétyle pur, bouillant à 93° .

Il est plus léger que l'eau et se décompose peu à peu au contact de ce corps en acide prussique et en acide acétique.

Conservé dans des flacons bouchés avec du liège, ou traité par l'hydrate de potasse ou par le sodium, il se change en une huile insoluble qui, après lavage à l'eau, se prend en une masse de cristaux fusibles à 79° , bouillant de 208 à 209° , solubles dans l'alcool et l'éther et qui représentent un isomère du cyanure d'acétyle.

Les deux modifications ne se distinguent pas l'une de l'autre par leurs réactions chimiques, mais par la densité de vapeur : celle du corps liquide correspond à la formule $\text{C}^3\text{H}^3\text{O}.\text{CAz}$; celle du composé solide conduit à l'expression double $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{CAz})^2$.

Le cyanure cristallisé chauffé avec de l'eau ou de l'acide sulfurique ou encore de la potasse hydratée se scinde en acide cyanhydrique et en acide acétique. Avec une solution de nitrate d'argent, à 100° et en tube scellé, on obtient du cyanure d'argent.

Cyanure d'acétyle trichloré, $\text{C}\text{Cl}^3.\text{C}\text{O}.\text{CAz}$. — On en connaît deux modifications : l'une, liquide, bout entre 121 et 122° et se prépare par l'action du bromure d'acétyle trichloré $\text{C}\text{Cl}^3.\text{C}\text{O}.\text{Br}$ sur le cyanure d'argent ou sur le cyanure de mercure; l'autre, solide, cristallise en tables quadratiques et se forme par l'action du bromure de trichloracétyle sur le cyanure d'argent à une température de 150° . Elle fond à 140° .

Cyanure d'acétyle bromé, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{N}_2$. — Tables monocliniques, fondant entre 77 et 79°.

Il se prépare par l'action du bromure d'acétyle monobromé sur le cyanure d'argent.

Sulfocyanure d'acétyle, $\text{C}_2\text{H}_3\text{S} \cdot \text{C}_2\text{N}_2$.

Liquide jaunâtre, très réfringent, d'une odeur piquante; il provoque le larmolement, bout de 132 à 133°. Il est soluble en toutes proportions dans l'éther et dans le sulfure de carbone. L'alcool le dissout et le décompose; l'eau ne le dissout pas, mais le détruit peu à peu en le transformant en un mélange d'acides acétique et sulfocyanique. Sa densité est égale à 1,151.

M. Miquel, qui a découvert ce corps, indique le procédé suivant de préparation :

On introduit peu à peu dans un ballon renfermant 78 parties de chlorure d'acétyle pur 161 parties de sulfocyanure de plomb sec et pulvérisé; vers 55° la réaction commence, puis s'achève en quelques minutes. On distille au bain d'huile le liquide qui baigne le chlorure de plomb formé.

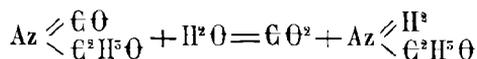
Les rendements sont le plus souvent théoriques; cependant, dans des circonstances mal déterminées, la réaction est moins nette: la masse se colore et à la distillation on obtient un produit chargé de chlorure d'acétyle. Il convient donc d'agir sur peu de matière à la fois.

Le chlore, le brome et l'iode le détruisent, en donnant des hydracides et des produits solides complexes.

Les acides étendus le détruisent rapidement. Avec l'eau bouillante il se dégage une certaine quantité d'oxysulfure de carbone, formé par l'action secondaire de l'acide acétique sur l'acide sulfocyanhydrique. L'ammoniaque et les alcalis aqueux le changent en sulfocyanate et en acétate.

Isocyanure d'acétyle, $\text{Az} \begin{matrix} \diagup \text{C}_2\text{N}_2 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{matrix}$

Ce corps n'a été obtenu qu'en mélange avec du cyanure de méthyle; mais la manière nette dont il se décompose sous l'influence de l'eau en acétamide et acide carbonique ne laisse subsister aucun doute sur son existence :



On introduit dans un ballon à long col 100 à 150 grammes de chlorure d'acétyle, que l'on refroidit au moyen d'un mélange réfrigérant de

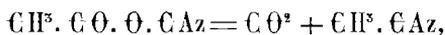
glace et de sel, puis on ajoute par petites portions à la fois une quantité équivalente de cyanate d'argent sec. A basse température le mélange s'effectue sans réaction et offre l'apparence d'une bouillie épaisse.

Dès que le matras est retiré du mélange réfrigérant, la double décomposition commence. On la modère aisément en refroidissant de temps en temps. Il ne se dégage aucun gaz ni aucune vapeur et on obtient une masse sèche pulvérulente, qui, chauffée au bain-marie, ne fournit aucun produit volatil. En chauffant au-dessus de 100° il se dégage régulièrement de l'acide carbonique, en même temps il distille un liquide incolore, mobile, d'une odeur forte et piquante. Vers la fin de la distillation, si on élève la température, il passe une assez grande quantité d'une huile qui se fige en une masse cristalline formée de longues aiguilles.

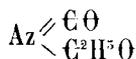
Le liquide est rectifié. La portion qui passe au-dessous de 85° est un mélange d'isocyanate d'acétyle et de cyanure de méthyle qu'il est difficile de séparer par fractionnement; mais en traitant par l'eau on décompose l'isocyanate et on obtient le cyanure pur.

Comme ces deux corps n'existent pas dans le produit initial de la réaction, on est conduit à admettre qu'ils prennent naissance par la décomposition d'une molécule complexe, se dédoublant en isocyanate d'acétyle, acide carbonique et cyanure.

Il est possible que l'acide carbonique et le cyanure proviennent d'un groupement équivalent au cyanate d'acétyle proprement dit, donnant



décomposition que ne subirait pas le second groupement



Le liquide, solidifiable en cristaux, offre une composition qui le rapproche de la diacétamide.

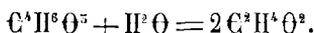
Les cristaux fondent vers 70° et distillent de 120 à 125°. Avec le cyanure de plomb les résultats sont analogues, la réaction est moins vive et après distillation le cyanure de méthyle domine : quelquefois même on n'obtient que lui.

On peut déduire de ces faits que le véritable acétate de cyanogène $\text{CH}^3. \text{C} \Theta. \Theta. \text{CAz}$ n'est pas stable et se dédouble en acide carbonique et en cyanure de méthyle; que l'isocyanate d'acétyle constitue un liquide incolore, mobile, à odeur forte et piquante, instantanément décomposable par l'eau ou l'alcool en acide carbonique et acétamide ou éthyl-acétamide.



Anhydride acétique. — Liquide incolore, bouillant à 137°,9 (corrigé); densité à 0° = 1,0969. Odeur forte et spéciale, rappelant celle de l'acide acétique, mais avec une nuance aromatique.

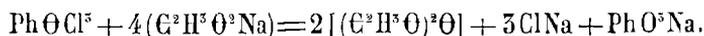
Versé dans l'eau, il se réunit d'abord au fond du vase sous forme de gouttes oléagineuses, qui disparaissent peu à peu en s'hydratant :



La préparation est aisée. On introduit de l'acétate de soude récemment fondu et desséché, en poudre grossière, dans une cornue tubulée dont le col relevé est d'abord relié à un réfrigérant à reflux. On laisse ensuite couler peu à peu une quantité équivalente de chlorure d'acétyle pur et exempt d'acide chlorhydrique, au moyen d'un entonnoir à robinet. On emploie 82 parties d'acétate de soude pour 78,5 parties de chlorure d'acétyle; il n'y a qu'avantage à forcer légèrement la dose d'acétate, afin d'utiliser à coup sûr la totalité du chlorure d'acétyle. Au début la masse s'échauffe notablement et le chlorure d'acétyle très volatil distillerait en partie avant d'avoir pu se mettre en contact avec l'acétate de soude qui l'absorbe, si l'on ne faisait usage du reflux. Au besoin, on peut refroidir la cornue par immersion dans un bain d'eau froide. Lorsque tout le chlorure d'acétyle a été ajouté, on laisse reposer quelque temps, après avoir remué toute la masse avec une forte baguette en verre, de façon à former une bouillie épaisse, mélange de sel marin et d'acide acétique anhydre.

Il ne reste alors plus qu'à distiller jusqu'à refus, en chauffant la cornue au bain d'huile. Le liquide distillé est mis en contact avec 8 à 10 pour 100 de son poids d'acétate de soude sec en poudre, en vue d'éliminer le chlorure d'acétyle qui aurait pu échapper; on distille à nouveau, puis on fractionne au thermomètre. Il passe d'abord, au-dessous de 138°, un mélange d'acides acétiques anhydre et hydraté, utilisable dans certaines opérations et que l'on met à part. On recueille comme produit pur ce qui distille de 138 à 140°.

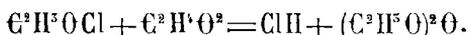
On peut aussi faire réagir 1 molécule d'oxychlorure de phosphore sur 4 molécules d'acétate de soude sec :



En distillant un mélange de 2 parties d'acide acétique cristallisable et de 1 partie d'acide phosphorique anhydre, on obtient un peu d'acide anhydre (Gal et Étard). Il est nécessaire d'introduire peu à peu l'acide phosphorique anhydre dans l'acide acétique monohydraté, en

noyant à chaque fois la poudre dans le liquide, pour éviter la carbonisation de l'anhydride acétique sous l'influence d'un excès local d'acide phosphorique anhydre. Les rendements sont toujours faibles, à cause de la facilité avec laquelle l'acide phosphorique anhydre agit sur l'acide anhydre. Si l'on versait l'acide acétique sur l'acide phosphorique, la masse noircirait.

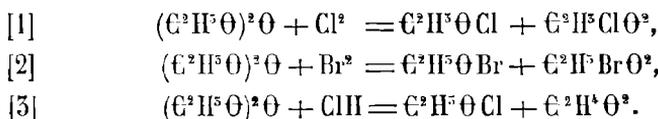
L'acide acétique anhydre prend encore naissance par l'action réciproque du chlorure d'acétyle et de l'acide acétique monohydraté :



Le chlorure de soufre Cl^2S en réagissant sur l'acétate de soude donne de l'acide anhydre, mais il est difficile dans ce cas de débarrasser entièrement le corps de produits sulfurés (Schlagdenhauffen).

On prend 164 grammes d'acétate de soude, 108 grammes de chlorure de soufre, Cl^2S . Après mélange on distille et on arrête l'opération lorsque le liquide qui passe cesse d'être incolore. Les produits formés dans cette réaction sont : de l'acide acétique anhydre, de l'acide sulfureux, du soufre, du chlorure de sodium, du sulfure de sodium et du sulfate de soude.

L'action du chlore, du brome et de l'acide chlorhydrique sur l'acide acétique anhydre est très nette et se représente par les trois équations :

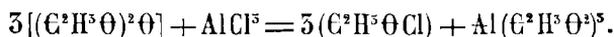


Si l'on fait passer un courant de chlore sec dans de l'acide acétique anhydre placé dans une cornue chauffée à 100° , on recueille dans le récipient du chlorure d'acétyle, tandis qu'il reste dans la cornue de l'acide monochloracétique facile à purifier.

En mélangeant par agitation, dans un matras d'essayeur, une molécule de brome et une molécule d'acide acétique anhydre, on voit au bout de quelques minutes la masse s'échauffer, entrer en ébullition, en même temps que le brome disparaît. On distille à 100° dans un courant d'acide carbonique ; il passe du bromure d'acétyle et il reste une masse solide, cristallisée, formée d'acide bromacétique.

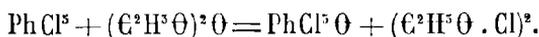
Un courant de gaz chlorhydrique sec dirigé dans de l'acide acétique anhydre chauffé à 100° au bain-marie donne lieu au départ d'un mélange de chlorure d'acétyle et d'acide acétique monohydraté.

L'acide acétique anhydre et le chlorure d'aluminium donnent la réaction :

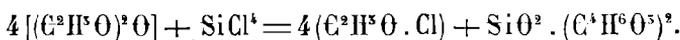


L'acide acétique anhydre s'unit à l'acétate de potasse sec pour donner la combinaison $(C^2H^3O^2)^2(C^4H^6O^3)$, qui se dédouble par la chaleur.

Avec le perchlorure de phosphore, on a



Le chlorure de silicium agit à chaud pour former l'acide silicoacétique anhydre :

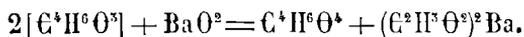


Ce corps se présente sous forme de cristaux fusibles à 110°. Il bout à 148° sous une pression de 5 à 6 millimètres. A 160-170° il se décompose en anhydrides silicique et acétique. En présence de l'eau, de l'alcool et de l'ammoniaque, il se comporte comme un mélange d'acide acétique anhydre et d'acide silicique (Friedel et Ladenburg).

Peroxyde d'acétyle, $(C^2H^3O)^2O^2$.

Ce corps, découvert par Brodie, correspond à l'eau oxygénée H^2O^2 . Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux, très instable, doué, comme l'eau oxygénée, d'un pouvoir oxydant très marqué. Il est décomposable par la chaleur avec explosion.

Pour le préparer, on ajoute par petites portions une molécule de bioxyde de baryum BaO^2 dans une solution d'acide acétique anhydre dans l'éther pur, en évitant une trop grande élévation de température :



La liqueur, filtrée pour séparer une matière gélatineuse, puis distillée à très basse température, laisse un résidu de peroxyde. Les rendements sont relativement faibles.

Le peroxyde d'acétyle peut être conservé pendant quelque temps (18 heures environ) sans altération dans l'obscurité. A la lumière, la décomposition se fait rapidement. Une goutte de ce corps chauffée sur un verre de montre fait explosion à la manière du chlorure d'azote.

Il décolore l'indigo, sépare l'iode de l'acide iodhydrique et de l'iodure de potassium, transforme le ferrocyanure en ferricyanure, oxyde l'hydrate manganoux. Il ne réduit ni l'acide chromique ni l'acide permanganique en solution acide.

Mélangé en solution aqueuse avec une solution d'hydrate de baryte, il donne, comme l'eau oxygénée, un précipité d'hydrate de bioxyde de baryum.

Acétamide, $C^2H^3O.AzH^2$.

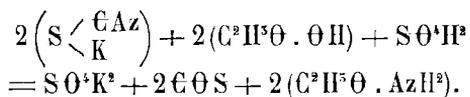
Cristaux fusibles à 78° ; bout à 222° ; densité = 1,12; odeur de souris. Très soluble dans l'eau.

L'acétamide prend naissance dans les conditions générales de production des amides :

1° Décomposition de l'acétate d'ammoniaque par la chaleur ;

2° Action de l'ammoniaque sur l'éther éthylacétique, sur l'acide acétique anhydre ou sur le chlorure d'acétyle ;

3° Action d'un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique sur le sulfocyanure de potassium :



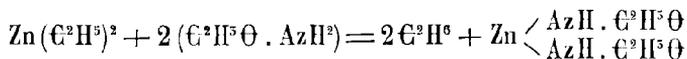
Elle se prépare aisément, en grandes quantités, par la distillation sèche de l'acétate d'ammoniaque. Au début il se dégage beaucoup d'ammoniaque; vers 160° le thermomètre reste quelque temps stationnaire; il passe un liquide acide, acétate acide d'ammoniaque, qui ne cristallise pas.

Dès que le thermomètre monte au-dessus de 160° , le produit distillé renferme beaucoup d'acétamide qui commence à se figer. De 190 à 220° il passe de l'acétamide pure. D'après Smit, il est avantageux de saturer l'acide acétique cristallisé, chauffé au bain-marie dans un grand ballon, avec du carbonate d'ammoniaque solide, puis de distiller. Les parties qui passent au-dessous de 190° sont neutralisées à nouveau. On arrive ainsi à des rendements presque théoriques.

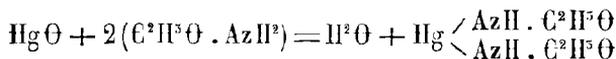
L'acétamide forme des combinaisons cristallisées avec les acides.

EXEMPLES : Chlorhydrates, $HCl \cdot C^2H^3O \cdot AzH^2$; $HCl \cdot (C^2H^3O \cdot AzH^2)^2$;
Azetate, $Az \Theta^2 H \cdot C^2H^3O \cdot AzH^2$.

Avec le zinc-éthyle on a la réaction suivante, qui est très énergique :

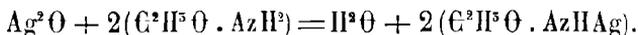


Une solution aqueuse d'acétamide traitée par l'oxyde de mercure donne



L'oxyde jaune de mercure disparaît rapidement au début dans la solution aqueuse d'acétamide; à la fin il convient de chauffer doucement pour achever la réaction, puis on évapore dans le vide.

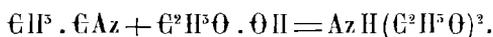
Avec l'oxyde d'argent fraîchement précipité, on a



Éthylacétamide, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O} \cdot \text{AzH} \text{C}^2\text{H}^5$. — Liquide bouillant à 205°; obtenu par l'action de l'éthylamine sur l'éther acétique.

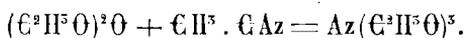
Diacétamide, $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{AzH}$. — Aiguilles fusibles à 59°. Elle bout entre 210 et 215°; elle est très soluble dans l'eau.

On l'obtient en chauffant du cyanure de méthyle à 200° avec de l'acide acétique cristallisable :



Triacétamide, $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^3\text{Az}$. — Aiguilles fines; fond entre 78 et 79°; neutre aux réactifs.

Se prépare par l'action de l'acide acétique anhydre sur le cyanure de méthyle, à 200° :

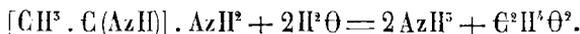


En présence de l'eau, les acides transforment l'acétamide en acide acétique et en ammoniaque. Il n'en est pas de même à sec. Si, par exemple, on chauffe en tube scellé du chlorhydrate d'acétamide, le sel commence par fondre. Entre 180 et 200°, il se sépare un corps solide. A l'ouverture du tube on ne constate aucun dégagement de gaz. Si l'on distille le produit au bain d'huile, il passe d'abord un liquide acide (mélange de chlorure d'acétyle, d'acide acétique cristallisable et d'acétonitrile), puis un corps qui se fige par refroidissement et qui est un mélange à équivalents égaux d'acétamide et de diacétamide ou une triacétodiamide $\text{Az}^2 \begin{matrix} / \text{H}^2 \\ \equiv (\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^3 \end{matrix}$; il reste un corps brunâtre.

On arrive au même résultat en chauffant l'acétamide dans un courant d'acide chlorhydrique sec.

Le résidu peu volatil, mentionné tout à l'heure, cède à l'alcool le chlorhydrate d'une base énergique qui sature les acides les plus forts, tandis que du chlorhydrate d'ammoniaque reste indissous.

La base précédente a reçu le nom d'*acétodiamine*; sa composition est représentée par la formule $\text{C}^2\text{H}^6\text{Az}^2 = [\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C}(\text{AzH})]\text{AzH}^2$. Son chlorhydrate cristallise dans l'alcool. La base libre est fortement alcaline et se dédouble aisément en ammoniaque et en acide acétique :



Aldéhyde acétique, $\text{C}^2\text{H}^3 \text{C}^2\text{O} \cdot \text{H}$.

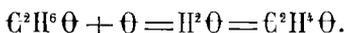
Liquide incolore, mobile, doué d'une odeur spéciale caractéristique. Il bout à 20°,8; densité à 0° = 0,8009.

L'eau le dissout en toutes proportions; une addition d'une quantité convenable de chlorure de calcium le sépare de cette solution.

Il est miscible à l'alcool et à l'éther, neutre aux réactifs.

L'aldéhyde est un produit constant, bien que très secondaire, de la fermentation alcoolique du sucre. On le trouve dans tous les liquides fermentés : vin, jus de betteraves et mélasses fermentés, etc. En raison de son point d'ébullition peu élevé, il apparaît dans les têtes de distillation de ces liquides. Sa présence parmi les produits de la fermentation des sucres ne doit pas être attribuée à une oxydation ultérieure de l'alcool formé d'abord : notamment, comme on l'a dit, pendant la filtration des flegmes sur du noir animal en vue d'une désinfection. En effet, on peut constater la présence de l'aldéhyde dans une solution de sucre candi pur, après fermentation avec de la levure fraîche dans une atmosphère d'acide carbonique ; on a observé de plus que l'alcool étendu à 10 pour 100 ne donne pas d'aldéhyde lorsqu'on y délaye de la levure et qu'on abandonne le tout au contact de l'air.

L'oxydation de l'alcool éthylique, dans des conditions convenables, est une des meilleures sources d'aldéhyde :



L'aldéhyde fut découvert et isolé pour la première fois par Döbereiner en 1821, à l'état impur et en mélange avec de l'acétal. Ce savant obtenait ce produit, décrit sous le nom d'*éther oxygéné*, en soumettant l'alcool soit à l'action d'un mélange d'acide sulfurique étendu et de bioxyde de manganèse, soit à l'influence de l'air en présence du noir de platine. Dans son travail, l'auteur de cette découverte importante signale déjà la transformation de l'aldéhyde en résine brune, sous l'influence des alcalis, et la formation d'un composé cristallisé avec l'ammoniaque.

Liebig étudia plus tard (1835) les produits de Döbereiner; il reconnut qu'ils constituent un mélange de deux corps distincts par leur volatilité (aldéhyde, acétal), isola l'aldéhyde pur et en décrivit les principaux caractères.

La vapeur d'alcool mélangée à de l'air, mise en contact avec du noir de platine, produit de l'aldéhyde et de l'acide acétique. La formation de l'aldéhyde, inévitable dans ces conditions, n'a pas permis d'utiliser le platine divisé dans la fabrication industrielle du vinaigre.

On se sert généralement comme oxydant d'un mélange d'acide sulfurique étendu et de bioxyde de manganèse en poudre, ou plus avantageusement d'un mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potasse.

1° On mêle 4 parties d'alcool à 80 pour 100, 6 parties de bioxyde de

manganèse, 6 parties d'acide sulfurique et 4 parties d'eau. Le tout est soumis à la distillation. En chauffant doucement, le liquide mousse légèrement; il passe de l'aldéhyde, de l'alcool et d'autres produits. L'acide carbonique qui prend naissance n'est pas assez abondant pour que le liquide qui distille ne puisse le dissoudre.

En raison de la volatilité de l'aldéhyde, il convient d'employer des précautions minutieuses pour opérer la condensation. On arrête la distillation dès que le liquide commence à passer acide, ce qui arrive lorsqu'on a fait distiller environ 6 parties.

Le liquide ainsi condensé est additionné de son poids de chlorure de calcium et chauffé au bain-marie jusqu'à élimination du tiers. On rectifie une seconde fois sur son poids de chlorure de calcium. On obtient ainsi 1 partie 1/2 d'aldéhyde privé d'eau et de la majeure partie de l'alcool et de l'éther qui l'accompagnent.

Le produit de cette opération est ensuite saturé d'ammoniaque. On pourrait le faire directement; mais comme le liquide se prend en masse cristalline sous l'influence du gaz ammoniac, on arriverait difficilement à la saturation complète. Il vaut mieux mélanger le liquide au double de son volume d'éther anhydre et y diriger le gaz ammoniac en refroidissant bien. Il est utile d'interposer un flacon vide entre la solution étherée d'aldéhyde et l'appareil à ammoniaque, afin d'éviter l'absorption qui tend à se produire. Les cristaux blancs d'aldéhydate d'ammoniaque $C^2H^4O \cdot AzH^3$ sont lavés plusieurs fois à l'éther pur et séchés dans un courant d'air sec.

On dissout ensuite 2 parties d'aldéhydate d'ammoniaque dans son poids d'eau et on ajoute 3 parties d'acide sulfurique préalablement étendu de 4 parties d'eau. En chauffant doucement, on fait dégager l'aldéhyde, que l'on condense convenablement, en arrêtant dès que le bain-marie commence à bouillir. Le produit distillé est rectifié sur son volume de chlorure de calcium, en ayant soin de bien refroidir pendant que l'on introduit le chlorure; enfin on redistille une seconde fois sur du chlorure de calcium dans un bain-marie chauffé à 30°.

L'aldéhydate d'ammoniaque ne doit pas être conservé trop longtemps avant d'être décomposé. A la longue il jaunit; quand on cherche alors à en retirer l'aldéhyde, on observe un dégagement subit de chaleur après l'addition de l'acide sulfurique; l'aldéhyde se trouve presque tout entier converti en son polymère (le paraldéhyde) et la distillation au bain-marie ne fournit plus que très peu de produit volatil.

Il est probable que la transformation de l'aldéhyde en paraldéhyde est favorisée ici par la présence des produits d'altération de l'aldéhydate d'ammoniaque.

2° Dans un ballon ou dans une cornue tubulée on introduit 1,5 par-

ties de bichromate de potasse en grains et 2 parties d'eau. Au moyen d'un entonnoir à robinet on laisse couler dans le vase, par petites portions à la fois, un mélange de 1 partie d'alcool dans 2 parties d'acide sulfurique, en attendant à chaque fois que la réaction, que l'on provoque au début par l'intervention d'un foyer extérieur, soit calmée. L'opération étant en activité, la chaleur d'oxydation de l'alcool suffit pour maintenir le phénomène. Dans ces conditions, la réaction ne peut porter que sur l'alcool que l'on vient d'introduire. L'acide chromique mis en liberté est, de plus, proportionnel à cette dose d'alcool.

Le vase où se fait l'opération communique par un tube assez large, convenablement courbé, avec un ballon récipient entouré d'eau froide. La longue branche inclinée de ce tube peut être avantageusement enveloppée d'un manchon réfrigérant alimenté avec de l'eau.

A la suite du ballon récipient vient un tube en U, rempli de fragments de chlorure de calcium fondu, maintenu à une température de 30 à 40° au moyen d'un bain-marie, puis enfin deux flacons de Woolf dont le premier est vide, tandis que le second est à moitié rempli d'éther anhydre. Toutes ces pièces sont reliées et ajustées hermétiquement les unes aux autres par de bons bouchons et par des tubes en verre d'un diamètre assez grand, afin d'éviter des pressions trop fortes pouvant être provoquées par une addition trop grande de mélange acide.

Le dernier flacon à éther est entouré d'eau à zéro. La majeure partie de l'aldéhyde formé, mélangé d'alcool, d'acétal et de quelques autres produits étherés, se condense dans le premier ballon récipient. Les vapeurs d'aldéhyde qui peuvent être entraînées se séchent en passant dans le tube en U à chlorure de calcium et viennent se dissoudre dans l'éther du second flacon. Le premier flacon vide est un flacon de sûreté, destiné à éviter les absorptions; les tubes adducteurs et abducteurs n'y dépassent le bouchon que de quelques centimètres.

Lorsque l'opération est terminée, on chauffe au bain-marie le ballon récipient pour volatiliser l'aldéhyde et le faire passer dans les flacons à éther, après dessiccation dans le tube en U à chlorure de calcium.

3° L'aldéhyde se forme en quantités notables par l'action du noir de platine sur les vapeurs d'alcool, en présence de l'air. Le liquide obtenu contient de l'acide acétique, de l'acétal et de l'aldéhyde. Après neutralisation par le carbonate de chaux, on le distille. Le liquide distillé est saturé par du chlorure de calcium. L'aldéhyde mélangé d'acétal se sépare et surnage. Saturé de gaz ammoniac, il donne de très beaux cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque.

4° Les vapeurs d'éther anhydre dirigées à travers un tube large, rempli de gros fragments de verre et chauffé au rouge naissant, donnent beaucoup d'aldéhyde, de l'eau et un gaz combustible. On dirige les va-

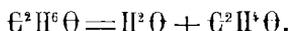
peurs à travers une couche d'éther qui retient l'aldéhyde. En saturant de temps en temps avec de l'ammoniaque, sans arrêter l'opération, on voit se former des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque, que l'on exprime entre des doubles de papier et que l'on sèche dans un courant d'air sec.

5° On peut aussi obtenir de l'aldéhyde en soumettant l'acide lactique ou le lactate de cuivre à la distillation sèche. Le produit distillé est rectifié au bain-marie. Les vapeurs sont recueillies dans de l'éther froid que l'on sature ensuite d'ammoniaque :



6° Voici encore quelques autres conditions dans lesquelles l'aldéhyde prend naissance :

Action du chlorure de zinc sur le glycol :



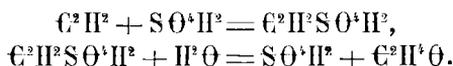
Action du chlorure de zinc sur l'alcool à température élevée.

Action de l'eau sur le bromure d'éthylène, entre 150 et 160° :



Oxydation des matières albuminoïdes.

Action successive de l'acide sulfurique et de l'eau sur l'acétylène :

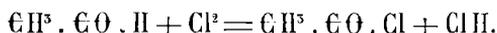


Propriétés chimiques. — L'aldéhyde est un liquide facilement inflammable ; il brûle avec une flamme pâle.

Conservé dans un vase rempli d'air, il absorbe l'oxygène et se change peu à peu en acide acétique. La présence du noir de platine favorise l'oxydation. Si l'on porte une goutte d'aldéhyde dans un flacon rempli d'air humide, on perçoit aussitôt l'odeur d'acide acétique.

Il dissout le soufre, le phosphore et l'iode.

Le chlore et le brome sont absorbés avec production d'acides chlorhydrique ou bromhydrique et formation de chlorure ou de bromure d'acétyle :



L'acide azotique étendu chauffé avec l'aldéhyde le convertit en acide acétique.

Mis en contact avec de l'acide sulfurique concentré, il brunît et s'épaissit.

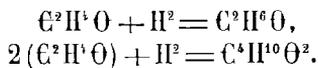
Lorsqu'on chauffe de l'aldéhyde étendu avec de l'hydrate de potasse, le

liquide se trouble et devient jaune. Il se sépare à la surface une matière résineuse brune et molle (résine aldéhyde).

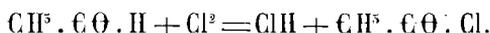
L'aldéhyde réduit l'oxyde d'argent à chaud, en présence de l'eau. L'argent mis en liberté forme un enduit métallique à la surface du verre. Le liquide aqueux retient un sel d'argent qui dépose de l'argent métallique pendant la concentration.

Une solution aqueuse d'aldéhyde additionnée d'ammoniaque, puis d'azotate d'argent et enfin chauffée, donne lieu à une réduction rapide.

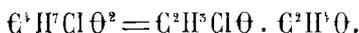
Lorsqu'on met de l'almalgame de sodium en présence d'une solution aqueuse d'aldéhyde, en ayant soin de neutraliser le liquide avec de l'acide acétique, à mesure qu'il tend à devenir alcalin, l'aldéhyde se convertit en alcool. Il se forme en même temps un peu de glycol butylique :



Action du chlore. — L'action du chlore sur l'aldéhyde sec sous l'influence de la lumière solaire donne lieu à la formation du chlorure d'acétyle :



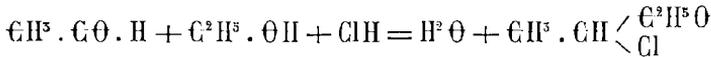
Pour réaliser l'expérience, on introduit de l'aldéhyde sec contenu dans un tube ouvert à un bout dans un grand ballon rempli de chlore sec. La réaction s'établit très vite, l'aldéhyde entre en ébullition et après quelques heures le chlore a disparu. Le liquide soumis à la distillation commence à bouillir à 50°; à la fin le thermomètre s'élève vers 200°. Les produits les plus volatils contiennent du chlorure d'acétyle. Par une série de distillations fractionnées on obtient un produit bouillant vers 120°. Celui-ci, lavé rapidement à l'eau, séché sur du chlorure de calcium, puis distillé, passe de 120 à 130°. Sa composition est représentée par la formule



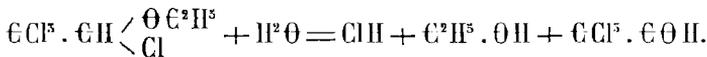
On arrive au même résultat en délayant l'aldéhyde dans du sulfure de carbone et en dirigeant dans le mélange du chlore jusqu'à refus, tout en refroidissant avec de la glace. Il se forme du chlorure d'acétyle et la combinaison de ce corps avec l'aldéhyde.

D'après Pinner et Kraemer, en dirigeant jusqu'à refus du chlore sec dans de l'aldéhyde pur, placé dans un ballon muni d'un reflux, et en refroidissant avec un mélange réfrigérant, on n'obtient pas de chlorure d'acétyle, mais uniquement de l'aldéhyde crotonique trichloré $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3\text{O}^2$ et un peu de chloral. Le paraldehyde se prête aussi, d'après les auteurs cités, à la préparation du chloral crotonique. Dans la production du

chlorure d'acétyle, c'est l'hydrogène du groupe $\text{C}\Theta\text{H}$ qui est remplacé par du chlore. En saturant ce groupe par fixation d'autres éléments, on peut le soustraire à cette réaction. Cette condition est remplie dans le composé $\text{C}\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{H} \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}^2\text{H}^5 \right.$, obtenu par MM. Wurtz et Frapollin en faisant réagir l'acide chlorhydrique sec sur un mélange d'aldéhyde et d'alcool absolu :



Ce corps étant soumis à l'action du chlore, en présence d'un peu d'iode, donne $\text{C}\text{Cl}^5 \cdot \text{C}\text{H} \left\langle \begin{array}{l} \Theta \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}^2\text{H}^5 \right.$, composé qui, chauffé avec de l'eau à 100° , se dédouble en chloral, alcool et acide chlorhydrique :



En résumé, on voit qu'ici le chloral a pris naissance par la réaction de l'aldéhyde, de l'alcool, de l'acide chlorhydrique et du chlore.

Si l'on mélange de l'aldéhyde pur et de l'eau à 0° dans le rapport des poids moléculaires, et si, après avoir refroidi à -10° , on ajoute avec précaution au liquide son poids d'acide chlorhydrique moyennement concentré et refroidi à -10° , enfin si l'on dirige immédiatement dans ce mélange un courant de chlore, en terminant la réaction par une légère élévation de température, appliquée au bout de quelques heures, tout en continuant le courant de chlore, on obtient par distillation un liquide épais, visqueux, entraîné par le courant de chlore. Il est constitué par de l'hydrate d'aldéhyde dichloré, mélangé d'hydrate de chloral.

Ce produit passe intégralement au-dessous de 105° ; distillé avec de l'acide sulfurique monohydraté, il fournit un mélange d'aldéhyde dichloré et de chloral passant de 85 à 98° . Si on laisse s'échauffer le mélange d'aldéhyde et d'acide chlorhydrique, ou si ce dernier corps est en trop grand excès, la masse se colore en brun, une partie de l'aldéhyde se transforme et fournit par l'action ultérieure du chlore, outre le corps visqueux, des cristaux d'hydrate de chloral-crotonique.

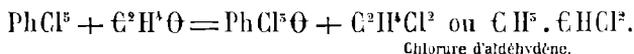
On peut aussi mélanger l'aldéhyde avec deux fois son poids d'eau, refroidir à -10° et faire agir le chlore pendant 6 heures à -10° , puis en chauffant pendant deux jours au bain-marie; on obtient le même mélange d'hydrate de dichloraldéhyde et de trichloraldéhyde, ainsi qu'un corps cristallisable, fusible à 80° , d'une composition représentée par la formule $\text{C}^4\text{H}^8\text{Cl}^4\text{O}^2 \cdot \text{H}^2\Theta$.

M. Pinner arrive à des résultats analogues en ajoutant du marbre pulvérisé au mélange d'eau et d'aldéhyde, afin de saturer l'acide chlorhy-

drique formé et d'éviter la transformation de l'aldéhyde en aldéhyde crotonique. Les expériences de M. Wurtz ont montré que cette dernière précaution n'est pas indispensable.

Action du brome. — Le brome mis en présence de l'aldéhyde ou du paraldehyde dissous dans l'acide acétique donne du bromal et de l'aldéhyde bibromé.

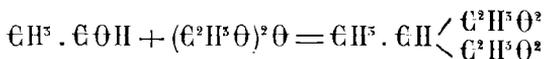
Action du perchlorure de phosphore. — Le perchlorure de phosphore transforme l'aldéhyde d'une façon très remarquable :



On laisse couler goutte à goutte de l'aldéhyde sec sur du perchlorure de phosphore refroidi.

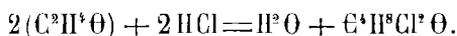
Avec le chlorobromure on obtient le dérivé dibromé correspondant $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C}^1\text{HBr}^2$ (bromure d'aldéhydène).

Action de l'acide acétique anhydre. — L'acide acétique anhydre réagit d'après l'équation



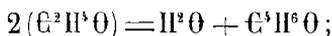
Action de l'acide chlorhydrique. — Si l'on dirige de l'acide chlorhydrique gazeux et sec dans de l'aldéhyde pur, entouré d'un mélange réfrigérant, le gaz est absorbé et le volume du liquide augmente beaucoup. Celui-ci se partage en deux couches incolores, que l'on sépare l'une de l'autre dès que l'action est terminée. La couche inférieure, dont le volume représente le tiers de celui de la couche supérieure, n'est qu'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique. La couche supérieure, distillée à plusieurs reprises sur du chlorure de calcium, fournit par fractionnement un produit bouillant de 116 à 117°, ayant une composition représentée par $\text{C}^1\text{H}^8\text{Cl}^2\text{O} = \frac{\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}}{\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}} \text{O}$.

On a



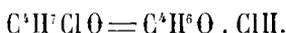
Ce liquide n'est pas immédiatement miscible à l'eau, mais il se transforme peu à peu à son contact en acide chlorhydrique et en aldéhyde.

Une solution de gaz chlorhydrique dans l'aldéhyde, étant abandonnée pendant plusieurs jours à elle-même, puis distillée à la vapeur, donne de l'aldéhyde crotonique, formé d'après l'équation

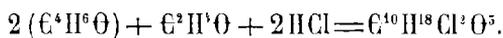


on obtient de plus un corps cristallisé en tables rhombiques, fusibles à 98°, insoluble dans l'eau, dont la composition correspond à la formule

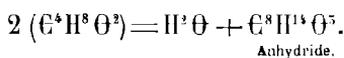
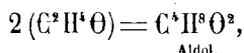
$C^{10}H^{18}Cl^2O^3$, ainsi que de l'aldéhyde chlorobutyrique.



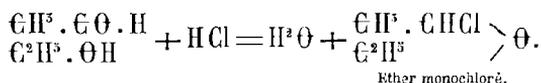
Le composé $C^{10}H^{18}Cl^2O^3$ peut être envisagé comme résultant de l'union de



Un mélange d'aldéhyde et d'acide chlorhydrique étendu abandonné à lui-même pendant quelques jours fournit de l'aldol (aldéhyde oxybutyrique, ainsi que son anhydride :



Si l'on traite par l'acide chlorhydrique un mélange d'aldéhyde et d'alcool, on a



Action de divers sels. — 10 parties d'aldéhyde additionnées de 9 parties de formiate de potasse, étant chauffées à 100°, pendant 24 heures, en solution aqueuse concentrée, donnent comme produit principal de l'aldéhyde crotonique C^4H^6O , par suite d'une élimination d'eau et sans que le formiate soit altéré; l'aldéhyde crotonique constitue un liquide neutre, incolore, à odeur forte, bouillant vers 100°. Il est à remarquer que l'aldéhyde pur chauffé à 100° en contact avec de l'eau, pendant 90 heures, ne subit pas d'altération. Le formiate joue donc ici un rôle actif, bien qu'il ne subisse pas de modification.

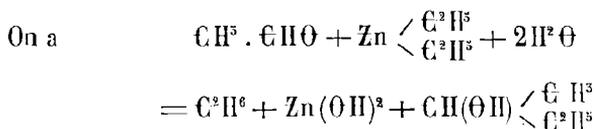
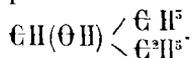
Le même résultat peut être obtenu en faisant intervenir une solution de sel de Seignette ou d'acétate de soude (Lieben).

L'aldéhyde additionné de très peu de chlorure de zinc et de quelques gouttes d'eau, puis chauffé à 100° pendant 48 heures, fournit également de l'aldéhyde crotonique. On chauffe au bain-marie l'aldéhyde non modifié, puis on distille avec de la vapeur d'eau; il passe de l'aldéhyde crotonique qui surnage l'eau condensée et dont une partie reste en solution dans l'eau. En redistillant cette solution, l'aldéhyde crotonique passe avec les premières portions et se sépare partiellement. On recommence ces distillations partielles tant que l'eau distillée présente l'odeur forte du crotonaldéhyde (Kekulé, Bauer).

Action du sodium. — Une solution étherée d'aldéhyde traitée par du sodium donne de l'aldol et son anhydride (Ribau).

Action du zinc. — L'aldéhyde chauffé entre 100 et 104° avec des copeaux de zinc fournit de l'aldéhyde crotonique, un peu d'aldol et un liquide bouillant dans le vide entre 140 et 150° et à 220° sous la pression ordinaire. La composition de ce dernier corps répond à la formule $C^6H^{10}O^2$; c'est un liquide incolore, mobile, plus léger que l'eau et susceptible de s'unir aux bisulfites alcalins.

Action du zinc-éthyle. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et contenant du zinc-éthyle, on fait tomber goutte à goutte de l'aldéhyde pur. La réaction se produit à froid au début; vers la fin il convient de chauffer légèrement. Après refroidissement, le ballon renferme des cristaux d'une combinaison zinc-organique que l'on détruit par l'eau. L'huile qui se sépare est chauffée avec de l'oxyde d'argent, en vue de détruire les aldéhydes. On sèche et on rectifie, ce qui donne un produit bouillant de 96 à 99°, qui n'est autre que le méthyléthylcarbinol



PRODUITS DE CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE. — On connaît trois produits que l'on peut envisager comme de l'aldéhyde condensé. Deux d'entre eux sont réversibles, c'est-à-dire susceptibles d'être dédoublés en plusieurs molécules d'aldéhyde; ce sont :

Le paraldéhyde, $3(C^2H^4O)$;

Le métaldéhyde, $x(C^2H^4O)$;

Le troisième, l'aldol, $2(C^3H^5O)$, est non réversible.

L'aldéhyde *pur* se conserve indéfiniment sans altération; il ne se modifie ni sous l'influence de la chaleur, ni par suite d'un abaissement de température. Ce n'est que par l'intervention de petites quantités de certaines matières étrangères, agissant, pour ainsi dire, à la manière des ferments solubles et organiques, que la transformation en polymère s'effectue. Le paraldéhyde, le métaldéhyde et l'aldol sont les seuls termes auxquels on aboutit.

L'aldol ne prend naissance que dans des conditions limitées et spéciales; une fois formé, il ne peut plus être transformé par réaction inverse en aldéhyde initial. Ses caractères chimiques, à la fois alcooliques et aldéhydiques, conduisent à le faire envisager comme l'aldéhyde correspondant à un acide oxybutyrique, ou comme le semi-aldéhyde d'un glycol butylénique. Son histoire trouvera donc mieux sa place lorsque nous ferons l'étude des corps en C^4 .

Le paraldéhyde et le métaldéhyde prennent le plus souvent naissance en même temps, sous l'influence des mêmes agents chimiques. Le métaldéhyde se forme de préférence à une basse température, le paraldéhyde à une température moyenne ou élevée.

Paraldéhyde. — Beaucoup de corps possèdent la propriété de convertir l'aldéhyde en paraldéhyde; tels sont : des traces d'acide chlorhydrique gazeux, d'acide sulfureux, d'oxychlorure de carbone. Sous leur influence la condensation s'effectue rapidement et avec dégagement de chaleur. Une goutte d'acide sulfurique concentré agit plus énergiquement encore et la densité du produit brut montre qu'il est en grande partie formé de paraldéhyde. Avec l'acide sulfurique étendu l'action est plus lente.

Le chlorure de zinc se comporte comme l'acide chlorhydrique. Le chlorure de calcium, l'acétate de potasse et l'acide acétique sont inactifs.

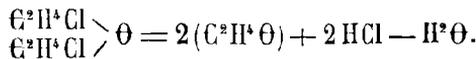
Il est difficile d'obtenir le paraldéhyde pur par le fractionnement du produit brut; en effet, une partie du polymère se trouve ramenée par la distillation à l'état d'aldéhyde. On agite avec de l'eau; l'huile surnageante est solidifiée par un abaissement de température au-dessous de 10°; les cristaux de paraldéhyde sont exprimés et rectifiés.

Le paraldéhyde se solidifie à 10° en cristaux fondant à 10°,5; densité à 15° = 0,998; il bout à 124°.

Les points de fusion et d'ébullition sont notablement modifiés par la présence de petites quantités d'eau ou d'aldéhyde. L'eau abaisse le point de fusion; l'aldéhyde abaisse le point d'ébullition. Ce fait explique les contradictions que l'on observe dans les travaux publiés sur ce point et a permis de réduire à deux les nombreuses modifications polymères admises par certains auteurs.

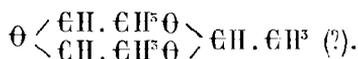
Le paraldéhyde distillé avec un peu d'acide sulfurique se change entièrement en aldéhyde. Il en est de même avec l'acide chlorhydrique, l'oxychlorure de carbone, le chlorure de zinc. Il résulte de là que les corps qui provoquent la transformation de l'aldéhyde en paraldéhyde sont ceux précisément qui agissent en sens inverse sous l'influence de la chaleur.

Le perchloreure de phosphore transforme le paraldéhyde, comme l'aldéhyde lui-même, en chlorure d'éthylidène. L'acide chlorhydrique le change en un oxychlorure :



L'acide acétique anhydre donne le même produit qu'avec l'aldéhyde.

On a proposé pour le paraldéhyde la formule de structure



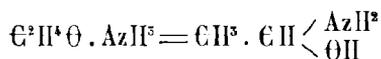
Métaldéhyde. — Ce corps a été obtenu accidentellement pour la première fois par Liebig. Il prend toujours naissance lorsqu'on met l'aldéhyde en présence de petites quantités d'acide chlorhydrique gazeux, d'oxychlorure de carbone, d'acide sulfureux, d'acide sulfurique étendu, en ayant soin de refroidir au-dessous de zéro pendant quelque temps. De petites quantités de chlorure de calcium ou de chlorure de zinc fournissent du métaldéhyde, même à une température moyenne. La production de ce corps est toujours très limitée, la majeure partie de l'aldéhyde étant convertie en paraldéhyde. La dose de métaldéhyde formée au début n'augmente pas avec le temps; elle peut au contraire diminuer et disparaître lorsque la température vient à s'élever. Le métaldéhyde se sépare sous forme de fines aiguilles, ou de prismes plus volumineux (notamment en présence du chlorure de calcium).

Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone; un peu plus soluble à chaud dans ces liquides.

Les solutions chaudes le déposent par refroidissement à l'état de longues aiguilles. Chauffé rapidement, il se sublime en flocons blancs. La sublimation est encore appréciable à 112-115° et même à 100°; mais il se produit toujours une certaine quantité d'aldéhyde. En vase clos à 112-115° la conversion en aldéhyde est totale. Il en est de même lorsqu'on le distille avec un peu d'acide sulfurique concentré. Distillé en présence de l'acide chlorhydrique ou du gaz phosgène, il fournit un mélange d'aldéhyde et de paraldéhyde.

Le perchlorure de phosphore le change en chlorure d'aldéhydène.

COMBINAISONS DE L'ALDÉHYDE. — 1° Aldéhydate d'ammoniaque,



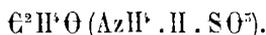
Il se présente sous forme de gros rhomboédres, très solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'éther. Il fond entre 70 et 80°, distille sans décomposition à 100°; au contact de l'air ou d'un excès d'aldéhyde, il brunit. Distillé avec des acides étendus, il régénère l'aldéhyde.

Pour le préparer, on dirige un courant de gaz ammoniac dans une solution étherée d'aldéhyde.

2° L'aldéhyde s'unit aux bisulfites alcalins et forme avec eux des corps cristallisés, assez solubles.

Une solution alcoolique d'aldéhydate d'ammoniaque traitée par

l'acide sulfureux fournit de fines aiguilles très altérables,

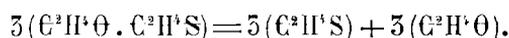


En évaporant au-dessus de l'acide sulfurique une solution aqueuse d'aldéhyde additionné de bisulfite d'ammoniaque, on obtient des aiguilles plus stables, de formule $\text{C}^2\text{H}^3\text{O} (\text{AzH}^3\text{SO}^2)$.

Thialdéhyde, $\text{C}^2\text{H}^4\text{S}$.

On dirige à travers un mélange d'aldéhyde et d'eau un courant continu d'hydrogène sulfuré. Le liquide se trouble et, après entière saturation, il se dépose une huile épaisse, incolore, qu'on décante et qu'on sèche dans le vide.

D'après Weidenbusch, ce corps répondrait à la formule $\text{C}^2\text{H}^4\text{S} \cdot \text{H}^2\text{S}$; les acides le décomposeraient en hydrogène sulfuré et en thialdéhyde condensé, $\text{C}^2\text{H}^3\text{S}$. Selon Pinner, au contraire, il ne se dégagerait pas d'hydrogène sulfuré par l'action des acides; le composé huileux obtenu par la méthode précédente serait une combinaison d'aldéhyde et de thialdéhyde $\text{C}^2\text{H}^3\text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{S}$, donnant avec les acides la réaction



Enfin Klingler, qui a repris cette question, arrive à d'autres résultats encore: l'huile susmentionnée serait un thialdéhyde ($\text{C}^2\text{H}^3\text{S}$) mélangé avec des traces d'un corps oxygéné ($\text{C}^2\text{H}^3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{O} \end{matrix}$?).

L'huile décrite par Pinner se solidifiait à -8° en une masse cristalline, fusible à -2° ; elle commençait à distiller à 35° , en dégageant d'abord de l'aldéhyde.

Les acides étendus la changent en thialdéhyde solide.

Si l'on met en suspension dans l'eau le thialdéhyde liquide, en soumettant le mélange à l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré et en favorisant la réaction par l'agitation, on obtient une huile que les acides étendus ne convertissent plus en thialdéhyde solide. On peut la sécher en solution étherée par du chlorure de calcium et la chauffer à 140° sans provoquer de décomposition; il ne se dégage que des traces d'hydrogène sulfuré et de paraldéhyde.

Cette même huile peut rester pendant des mois en contact avec de l'acide chlorhydrique concentré sans subir la polymérisation, tandis qu'une addition de quelques gouttes d'aldéhyde amène le changement en quelques minutes ou tout au moins en quelques heures. L'huile saturée d'hydrogène sulfuré serait $(\text{C}^2\text{H}^4\text{S})^2 \cdot \text{H}^2\text{S}$.

On a décrit deux modifications, α et β , du thialdéhyde solide $(\text{C}^2\text{H}^3\text{S})^2$.

si, dans une solution aqueuse concentrée et très acide d'aldéhyde, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient un mélange de cristaux fusibles entre 70 et 80°, dont on sépare par l'alcool la modification α , qui est moins soluble que la modification β .

En additionnant de quelques gouttes d'aldéhyde l'huile saturée d'hydrogène sulfuré, $(C^2H^4S)^2 \cdot H^2S$, on obtient aussi la modification α .

Si cette même huile est versée avec précaution dans de l'acide sulfureux concentré, l'eau précipite de la liqueur la modification β .

On peut convertir la modification α en modification β par l'action du chlorure d'acétyle.

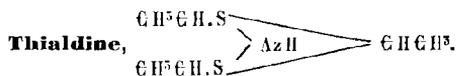
Les deux modifications sont solubles dans l'aldéhyde et y cristallisent sans altération.

Oxydées par l'acide azotique étendu, elles fournissent les mêmes produits : aldéhyde, acide carbonique, acide acétique, acide sulfurique, soufre.

La modification solide dérivée du thialdéhyde liquide, par l'action des acides, fond généralement vers 80°. Celle qui est obtenue par l'hydrogène sulfuré dirigé dans une solution acide d'aldéhyde fond à des températures variables : 30 à 40°, 50 à 70°, 60 à 80°, suivant la concentration de la liqueur aldéhydique employée.

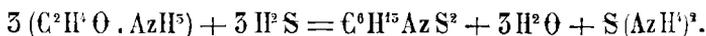
Avec une solution concentrée et très acide, l'hydrogène sulfuré fournit une masse feutrée d'aiguilles fusibles à 35°, répondant à la formule $C^2H^3O \cdot C^2H^4S$.

Le liquide séparé de ces cristaux, étant traité à nouveau par l'hydrogène sulfuré, fournit une huile qui se fige en une masse cristalline fusible de 70 à 80°, masse que l'alcool dédouble en deux corps dont l'un est peu soluble, fond à 101° et bout de 246-247° (modification α) et dont l'autre assez soluble fond entre 125 et 126° et bout de 245 à 248°.



Pour préparer ce corps, on dissout 1 partie d'aldéhydate d'ammoniaque dans 12 à 16 parties d'eau et on ajoute 10 à 15 gouttes d'ammoniaque par chaque 50 grammes de liqueur, puis on dirige dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré, prolongé durant 4 à 5 heures. Les cristaux qui se séparent sont lavés, exprimés et dissous dans l'éther. On ajoute dans la solution le tiers de son volume d'alcool et on laisse évaporer à l'air.

La réaction génératrice est la suivante :

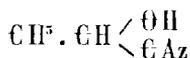


La thialdine est neutre aux réactifs ; néanmoins elle s'unit aux acides pour donner des sels cristallisés.

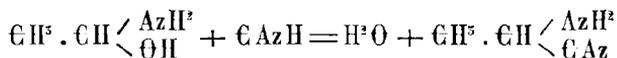
Elle se présente sous forme de prismes monocliniques, fusibles à 43°; elle peut être distillée avec la vapeur d'eau. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

COMBINAISONS DIVERSES DE L'ALDÉHYDE.

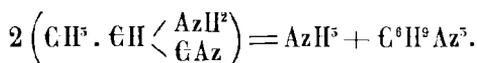
Combinaisons avec l'acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique anhydre se combine lentement à l'aldéhyde, pour donner



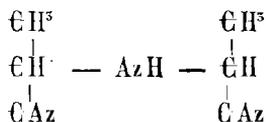
Lorsqu'on dissout 1 molécule d'aldéhydate d'ammoniaque dans un volume d'acide cyanhydrique à 50 pour 100 correspondant à 1 molécule d'acide prussique et que l'on ajoute assez d'acide sulfurique étendu pour donner au liquide une réaction acide, il se sépare une couche huileuse d'amidopropionitrile ¹ :



Ce corps, après lavage à l'eau de sa solution étherée, ne peut être séché sans perte d'ammoniaque et sans transformation partielle en imidopropionitrile :



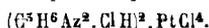
Si, au lieu de séparer l'amidopropionitrile huileux, on répartit le tout dans des flacons bien bouchés de 180 à 200 centimètres cubes, on voit se former des longues aiguilles d'imidopropionitrile :



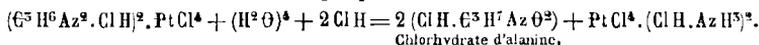
qui traversent la liqueur aqueuse et que l'on purifie facilement par cristallisation dans l'éther.

Au bout de quatre à cinq semaines, si l'on a soin de remuer quelque-

1. La nature de ce corps a été établie par l'analyse de son chloroplatinate :



Ce sel double, bouilli avec l'acide chlorhydrique, donne la réaction

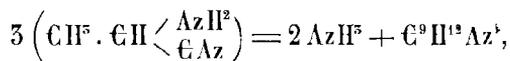


Chlorhydrate d'aldimine.

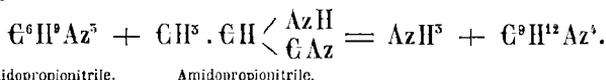
fois la couche huileuse au contact du liquide aqueux, en exposant les flacons à la lumière diffuse, on voit se déposer des cristaux courts d'hydrocyanaldine et plus tard d'autres cristaux de parahydrocyanaldine.

L'*hydrocyanaldine* se sépare des cristaux d'imidopropionitrile au moyen de l'éther, qui dissout le dernier; on la purifie par cristallisation dans l'alcool absolu. Elle fond à 115° et se laisse sublimer sans décomposition lorsqu'on la chauffe doucement. Elle est très soluble dans l'alcool chaud, peu soluble à froid : à 18°, 100 parties d'alcool absolu en dissolvent 1,27 parties; elle est très peu soluble dans l'eau froide : 100 parties d'eau en dissolvent 0,18 à 20°. Elle est soluble dans l'acide acétique à chaud, moins à froid; très peu soluble dans l'éther.

La réaction formatrice de ce corps correspond à l'équation



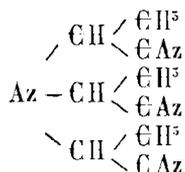
ou encore



Imidopropionitrile.

Amidopropionitrile.

Il peut être envisagé comme le nitrile correspondant à l'acide triéthylène-lactamidique :



On l'obtient encore en mélangeant 1 molécule d'amidopropionitrile et de l'acide chlorhydrique, à la température ordinaire.

La *parahydrocyanaldine* s'est formée après six mois aux dépens d'un mélange d'aldéhydate d'ammoniaque, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique. On l'obtient aussi en chauffant un mélange d'imidopropionitrile et d'hydrocyanaldine. Il est peu soluble dans l'alcool absolu : à 18°, 100 parties d'alcool en dissolvent 0,04; 100 parties d'eau à 20° en dissolvent 0,01. A chaud il se dissout mieux dans l'alcool et dans l'eau. Il fond de 250 à 252°; se sublime sans décomposition si l'on chauffe lentement.

Combinaison avec l'acétamide, $\text{C}^{\text{H}} \cdot \text{C}^{\text{H}} = (\text{AzH} \cdot \text{C}^{\text{H}} \text{H}^{\text{H}} \text{O})^{\text{H}}$. — Elle s'obtient en chauffant un mélange d'aldéhyde et d'acétamide. Cristaux prismatiques fusibles à 169°.

Combinaison avec le chlorure d'acétyle, $\text{C}^{\text{H}} \cdot \text{C}^{\text{H}} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}^{\text{H}} \text{H}^{\text{H}} \text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$. —

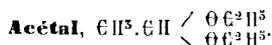
Liquide bouillant entre 120 et 124°, préparé en chauffant à 100° un mélange d'aldéhyde et de chlorure d'acétyle.

Combinaison avec le bromure d'acétyle, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \\ \text{Br} \end{array} \right.$. —

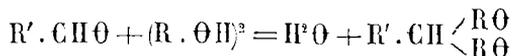
Liquide instable bouillant de 135 à 145°.

Combinaison avec l'acide acétique anhydre, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3 = (\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2)^2$. — Liquide bouillant à 168°,8; il prend naissance lorsqu'on chauffe à 180° un mélange moléculaire d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre.

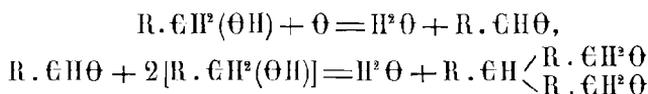
Résine aldéhyde. — Si à un mélange à volumes égaux d'aldéhyde et d'alcool on ajoute une solution alcoolique concentrée d'hydrate de potasse et si, après 24 heures de repos, le liquide est chauffé dans un ballon muni d'un reflux, l'aldéhyde est converti en une espèce de résine brune, demi-solide, qui fournit, sous l'influence de la chaleur, des dérivés de la série aromatique.



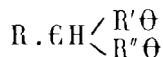
L'acétal peut être envisagé comme le type d'une série de composés résultant de la substitution de deux groupes monovalents OR ($\text{R} =$ radical alcoolique de la forme $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$) à O_n de l'aldéhyde. Ces corps prennent naissance par l'action de l'aldéhyde sur un alcool :



Ils se forment par conséquent aussi comme produits secondaires dans la transformation d'un alcool en aldéhyde :



En oxydant simultanément un mélange de deux alcools, on obtient des acétals mixtes de la forme

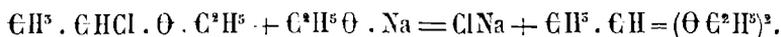


L'acétal ordinaire bout à 104°; densité à 20° par rapport à l'eau à 4° = 0,8314. Il est soluble dans 18 volumes d'eau à 25°; miscible à l'alcool. Il ne réduit pas les solutions argentiques.

L'acétal se prépare :

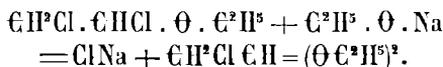
1° En chauffant à 100° un mélange formé de 1 volume d'aldéhyde, 3 volumes d'alcool et 1/2 volume d'acétique cristallisable.

2° On fait réagir l'éther monochloré $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$ (ou le produit de l'action du gaz chlorhydrique en excès sur un mélange fortement refroidi de 1 volume d'aldéhyde et de 2 volumes d'alcool) sur l'éthylate de sodium :



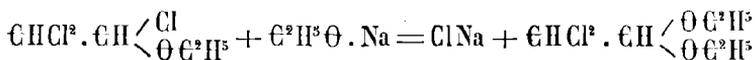
3° On distille un mélange de 2 parties d'alcool, 3 parties de peroxyde de manganèse, 3 parties d'acide sulfurique et 2 parties d'eau, jusqu'à ce qu'il ait passé 3 parties. Le liquide distillé est rectifié, traité par le chlorure de calcium et distillé à nouveau. On sépare l'acétal par addition de chlorure de calcium, puis on le chauffe à 100° en tube scellé avec une solution concentrée de soude, afin de détruire l'aldéhyde et l'éther acétique qui l'accompagnent.

Acétal monochloré, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)^2$. — Liquide bouillant à 156°, 8. Se prépare par l'action du chlore sur l'alcool froid à 80 pour 100, ou par l'action de l'éther bichloré sur l'éthylate de sodium :



Acétal bichloré, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)^2$. — Liquide bouillant à 185-184°. Se prépare :

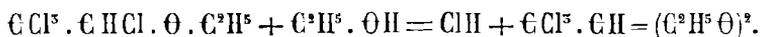
1° Par l'action de l'éther trichloré $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ sur l'éthylate de sodium :



2° Par l'action du chlore sur l'acétal.

Acétal trichloré. — On en connaît deux modifications :

L'une d'elles est liquide, bout à 197° et s'obtient : 1° par l'action du chlore sur l'alcool à 75 pour 100 ; 2° par l'action du chlore sur l'alcoolate de chloral, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{H} \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ à 80° ; 3° par l'ébullition de l'éther tétrachloré avec l'alcool :



La seconde modification est solide, cristallisée en fines aiguilles fusibles à 85° ; elle bout à 230° et s'obtient dans l'action du chlore sur l'alcool à 80°.

Acétal pentachloré, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \end{array} \right.$. — Bout à 186-189°, se trouve dans les résidus de la préparation du chloral.

Acétal isoamylique, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11} = (\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})^2$. — Liquide bouillant à 210°, 8. Se prépare en chauffant à 89° un mélange formé de 1 volume d'aldéhyde, 1 volume d'acide acétique cristallisable et 5 volumes d'alcool isoamylique saturé d'acide sulfureux.

Acétal méthylique, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)^2$. — Liquide bouillant à 64°, 4. Il est contenu dans l'esprit de bois brut, dans la proportion de

5 à 10 grammes par litre; on l'obtient par l'oxydation d'un mélange d'alcools méthylique et éthylique au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu; ou en chauffant à 100° un mélange de 1 volume d'aldéhyde, de 2 volumes d'alcool méthylique et de 1/4 volume d'acide acétique cristallisable.

ACÉTALS MIXTES. — *Acétal méthyléthylique*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \Theta \text{C}_2\text{H}_5 \\ \Theta \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ — Liquide bouillant à 85°. Il se prépare par l'oxydation d'un mélange de 11 parties d'alcool éthylique, 9 parties d'alcool éthylique avec 20 parties de bioxyde de manganèse, 30 parties d'acide sulfurique et 30 parties d'eau.

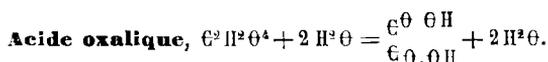
On distille jusqu'à ce qu'il ait passé 20 parties.

Acétal éthyldroxylique, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \Theta \text{H} \\ \Theta \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ — Liquide bouillant de 80° à 90°.

Il a été obtenu par l'électrolyse d'un mélange d'alcool avec 5 pour 100 d'acide sulfurique à 20 pour 100.

Méthylol, $\text{C}_2\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \Theta \text{C}_2\text{H}_5 \\ \Theta \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ — Liquide bouillant à 42°.

Il se prépare en distillant un mélange de 2 parties de bioxyde de manganèse, 2 parties d'alcool méthylique, 3 parties d'acide sulfurique et 3 parties d'eau; ou encore par l'électrolyse d'un mélange de 100 parties d'alcool méthylique et de 5 parties d'acide sulfurique étendu (4 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique).



Il dérive de l'éthane $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_6$ par une double substitution de Θ , à H^2 et de OH à H .

Pour l'histoire de cet acide, voir t. II, p. 510.

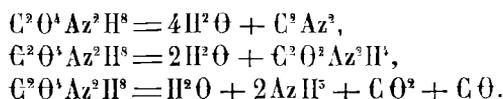
On l'obtient privé d'eau de cristallisation en dissolvant à chaud 1 partie d'acide oxalique cristallisé ordinaire dans 12 parties d'acide sulfurique monohydraté. La solution dépose plus ou moins vite (quelques jours ou quelques mois) des octaèdres volumineux, transparents, droits et à base rhombe. Ceux-ci étant retirés de l'acide sulfurique perdent rapidement leur transparence au contact de l'air humide, en régénérant l'acide hydraté $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}^2\Theta$. L'acide oxalique déshydraté est presque aussi avide d'eau que l'acide sulfurique $\text{S}\Theta^2\text{H}^2$. Sublimé lentement dans un espace sec, il donne des prismes allongés et brillants.

OXALATES. — L'acide oxalique est un acide puissant qui chasse l'acide chlorhydrique du sel marin et l'acide azotique du salpêtre. Il forme des sels neutres et des sels acides. Les oxalates alcalins sont seuls

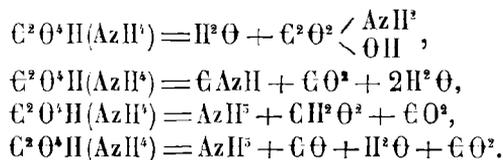
solubles dans l'eau ; les autres oxalates sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans les acides minéraux. La chaleur les décompose.

On prépare les oxalates soit en saturant l'acide oxalique par une base ou par un carbonate, soit par double décomposition entre un oxalate alcalin soluble et un sel.

Oxalate neutre d'ammoniaque, $C^2(AzH^4)^2O^4 + H^2O$. — Prismes rhombiques allongés, solubles dans 23,69 parties d'eau à 15°. Il se décompose par la chaleur en donnant de l'eau, de l'oxamide, du cyanogène, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque :



Bioxalate d'ammoniaque, $C^2H(AzH^4)O^4 + H^2O$. — Cristaux rhombiques. Il se décompose par la chaleur en donnant de l'eau, de l'acide oxamique, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique et de l'acide formique :



Quadroxalate d'ammoniaque, $C^2H(AzH^4)O^4 \cdot C^2H^2O^4 + 2H^2O$. — Prismes tricliniques, solubles dans 39,68 parties d'eau à 7°, 8.

Oxalate neutre de sodium, $C^2Na^2O^4$. — Poudre cristalline, soluble dans 31,17 parties d'eau à 15°, 5 et dans 15,8 parties d'eau bouillante.

Oxalate acide de sodium, $C^2HNaO^4 \cdot H^2O$. — Cristaux monocliniques, solubles dans 60,3 parties d'eau à 15°, 5 et dans 4,7 parties d'eau bouillante.

Oxalate neutre de potassium, $C^2K^2O^4 \cdot H^2O$. — Prismes rhombiques, solubles dans 3,3 parties d'eau à 16°.

Oxalate acide de potassium, $C^2HKO^4 \cdot 1/2H^2O$. — Cristaux rhombiques, solubles dans 26,21 parties d'eau à 8°.

Quadroxalate de potassium, $C^2HKO^4 \cdot C^2H^2O^4 \cdot 2H^2O$. — Cristaux tricliniques, solubles dans 55,25 parties d'eau à 13°.

Oxalate neutre de chaux, $C^2CaO^4 \cdot H^2O$. — Poudre cristalline formée de petites tables monocliniques, ayant au microscope l'apparence d'enveloppes de lettres. Il est insoluble dans l'eau pure ou aiguisée d'acide acétique, soluble dans les acides minéraux et les solutions de chlorure de magnésium et de zinc.

Lorsqu'il se sépare par la précipitation de solutions étendues et froides, il renferme $\text{C}^3\text{Ca}\Theta^4 \cdot 3\text{H}^2\Theta$. Il cristallise par le refroidissement de ses solutions chlorhydriques faites à 100° , sous forme d'octaèdres quadratiques.

Oxalate de plomb, $\text{C}^2\text{Pb}\Theta^4$.

Oxalate de manganèse, $\text{C}^2\text{Mn}\Theta^4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}^2\Theta$.

Oxalate ferreux, $\text{C}^2\text{Fe}\Theta^4 \cdot 2\text{H}^2\Theta$.

Oxalate de cobalt, $\text{C}^2\text{Co}\Theta^4 \cdot 2\text{H}^2\Theta$.

Oxalate de cuivre, $\text{C}^2\text{Cu}\Theta^4 \cdot \text{H}^2\Theta$.

Éther méthyloxalique, $\text{C}^2(\text{CH}^5)^2\Theta^4$. — Il cristallise en tables monocliniques, fusibles entre 50 et 51° ; il bout à $164^\circ, 2$.

Pour le préparer, on introduit dans une cornue tubulée, bouchée à l'émeri, 2 parties de sel d'oseille (bioxalate de potasse) en poudre grossière, puis un mélange de 1 partie d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'alcool méthylique. Après quelque temps de contact, on distille. Le col de la cornue est engagé dans un ballon tubulé à long col, entouré d'eau froide, portant sur sa tubulure latérale un tube d'assez gros diamètre¹.

Il passe d'abord un produit liquide, qui est un mélange d'eau, d'alcool méthylique et d'acétone (si ce dernier corps se trouve dans l'esprit de bois employé). On change le ballon récepteur, lorsque le produit qui distille commence à se figer dans le col de la cornue et on continue la distillation jusqu'à épuisement et jusqu'à ce que la masse, devenue très pâteuse, tende fortement à se boursouffler. La masse cristalline figée dans le ballon est fondue, versée dans une capsule et exprimée après refroidissement et solidification. On débarrasse l'éther solide des produits volatils qui l'imprègnent encore en l'exposant sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. Les premières portions distillées, étant abandonnées à l'évaporation, fournissent encore des cristaux d'éther.

Une méthode de préparation plus simple consiste à dissoudre l'acide oxalique séché à 100° dans de l'alcool méthylique bouillant. On laisse refroidir et on exprime les cristaux déposés. Ceux-ci sont ensuite lavés à l'eau.

Acide méthyloxalique, $\text{C}^2\text{H}(\text{CH}^5)\Theta^4$. — Le sel de potasse de cet acide prend naissance lorsqu'on traite l'acide éthyloxalique par une solution de méthylate de potassium dans l'alcool méthylique.

Oxalate neutre d'éthyle ou éther éthyloxalique, $\text{C}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\Theta^4$. — Liquide bouillant à $186^\circ, 1$, facile à saponifier.

On dissout l'acide oxalique desséché et autant que possible privé de

1. Cette précaution est nécessaire. En effet, il se sublime pendant l'opération des cristaux d'éther oxalique qui boucheraient le tube s'il était trop étroit.

son eau de cristallisation dans environ deux fois son poids d'alcool absolu ; on sature ensuite la liqueur par de l'acide chlorhydrique sec et, après quelques heures de repos, on précipite par l'eau. Le liquide huileux qui se sépare est lavé à plusieurs reprises, séché sur le chlorure de calcium et rectifié au thermomètre.

Oxalate acide d'éthyle, acide éthyloxalique, $C^2H(C^2H^5)O^4$. — En traitant 1 molécule d'éther oxalique par 1 molécule d'hydrate de potasse dissous dans l'alcool, on obtient un précipité ayant la composition correspondant à $C^2K(C^2H^5)O^4$. L'acide est très instable et se dédouble vite au contact de l'eau.

Oxalate de propyle normal, $C^2(C^3H^7)^2O^4$. — Liquide bouillant de 209 à 211°.

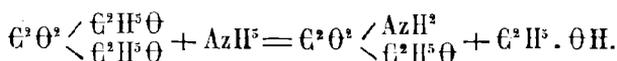
Oxalate d'isobutyle, $C^2(C^4H^9)^2O^4$. — Liquide bouillant de 224 à 226°.

Oxalate d'isoamyle, $C^2(C^5H^{11})^2O^4$. — Liquide bouillant à 265°.

Oxamide, $C^2O^2(AzH^2)^2$. — Voir t. II, p. 563.

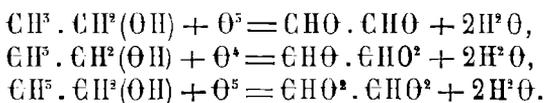
Acide oxamique, $C^2O^2 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{AH} \end{matrix}$. — Voir t. II, p. 564.

On a donné les noms d'*oxaméthylane* et d'*oxaméthane* aux éthers méthylique et éthylique de cet acide, éthers qui prennent naissance par l'action de l'ammoniaque dissous dans l'alcool absolu sur les éthers oxalométhylique et oxaloéthylrique, à basse température :



ALDÉHYDES OXALIQUES.

Glyoxal, $C^2H^2\Theta^2$; *acide glyoxylique*, $C^2H^2\Theta^5$. — Ces deux aldéhydes se forment simultanément, avec l'acide oxalique, par oxydation de l'alcool au moyen de l'acide azotique, dans certaines conditions. On a



On voit que l'oxydation porte sur les deux groupes qui forment l'éthyle.

Debus, qui découvrit ces deux produits intéressants, donne les détails suivants sur leur préparation.

La marche de l'opération est, au début, la même que celle décrite à l'occasion de l'acide glycolique (voir t. IV, p. 505). On abandonne dans un flacon cylindrique des couches superposées par ordre de

densité d'acide azotique, d'eau et d'alcool, jusque après réaction terminée. Le liquide sirupeux, obtenu en évaporant le produit par portions de 30 grammes, contient de l'acide glyoxylique, de l'acide oxalique, de l'acide glycolique et des corps aldéhydiques relativement fixes.

Le sirop est repris par l'eau ; on neutralise les acides par le carbonate de chaux, dont on sépare l'excès ainsi que l'oxalate de chaux au moyen du filtre.

Le liquide, convenablement rapproché au besoin, est traité par l'alcool, qui précipite un mélange de glycolate et de glyoxylate de chaux. Après filtration, distillation de l'alcool et concentration à consistance sirupeuse, on traite à nouveau par de l'alcool absolu, pour séparer encore quelque peu des sels calcaires précédents, restés en solution ; on filtre et on évapore à nouveau au bain-marie, ce qui donne finalement un liquide épais, sirupeux, complètement volatil lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine, en grande partie formé de glyoxal.

On mélange ce sirop avec 3 ou 4 fois son volume d'une solution de bisulfite de soude. Il se forme alors, contre les parois du vase, des croûtes cristallines, que l'on purifie par solution dans très peu d'eau chaude et par recristallisation. La composition de ces cristaux est représentée par la formule $C^2H^2O^2 \cdot (SO^5NaI) + Aq.$

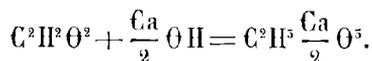
Par addition d'alcool à l'eau mère, il se sépare une nouvelle quantité de ces cristaux de bisulfite d'aldéhyde oxalique.

Avec le bisulfite d'ammoniaque, on obtient dans les mêmes conditions des cristaux répondant à la formule $C^2(AzH^3)^2O^2 \cdot 2SO^3 + Aq.$

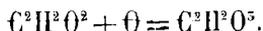
Le bisulfite de glyoxal barytique se dépose en croûtes cristallines dures, lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum à une solution concentrée de bisulfite de glyoxal sodé.

La combinaison barytique est dissoute dans l'eau, précipitée par une dose d'acide sulfurique exactement suffisante pour enlever la baryte. Après filtration, on évapore à sec à 100°. Le glyoxal reste alors sous la forme d'une masse solide, transparente, jaunâtre, amorphe, déliquescence et très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

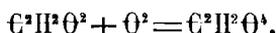
Les solutions aqueuses précipitent par l'acétate de plomb, après addition d'ammoniaque ; elles réduisent le nitrate d'argent ammoniacal. Bouillies avec les alcalis caustiques ou avec un lait de chaux, elles fournissent des glycolates :



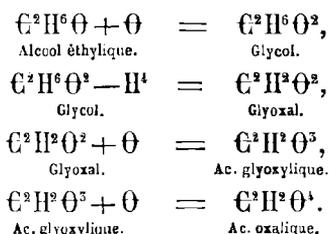
Évaporées au bain-marie avec de l'acide azotique étendu, elles donnent de l'acide glyoxylique :



Avec un excès d'acide azotique on obtient de l'acide oxalique :



On a donc les relations :



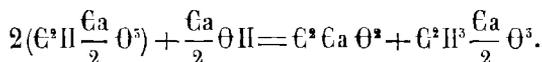
Une solution étendue de glyoxal chauffée avec du cyanure de potassium se colore en rouge foncé et dépose un précipité pulvérulent noir; les acides en excès empêchent cette réaction.

Le précipité des sels de chaux, obtenus en ajoutant son volume d'alcool à la liqueur provenant de la saturation par le carbonate de chaux du sirop resté après l'évaporation du produit brut de l'oxydation de l'alcool par l'acide azotique, est exprimé et épuisé par l'eau bouillante.

Les solutions filtrées déposent après quelques heures des cristaux de glyoxylate de chaux que l'on purifie par une seconde cristallisation. Les eaux mères concentrées fournissent encore du glyoxylate et retiennent finalement du glycolate de chaux.

Le glyoxylate de chaux cristallise en prismes durs, solubles dans 177 parties d'eau à 8°. La solution est précipitable par l'alcool et réduit le nitrate d'argent.

Sous l'influence des alcalis et des hydrates alcalino-terreux il se scinde en oxalate et en glycolate :



Pour séparer l'acide glyoxylique de son sel de chaux, on le dissout dans l'eau et on précipite la chaux par une quantité exactement suffisante d'acide oxalique. L'acide glyoxylique est ensuite distillé par entraînement au moyen de la vapeur d'eau. On obtient l'acide sous forme de sirop épais en évaporant le produit distillé au-dessus de l'acide sulfurique.

Lubawin prépare le glyoxal en remplaçant l'alcool par une solution aqueuse d'aldéhyde à 50 pour 100.

On introduit dans un cylindre en verre d'une capacité d'un quart de litre : 160 centimètres cubes d'aldéhyde à 50 pour 100, 20 centimètres

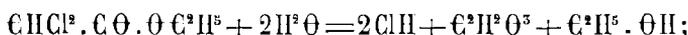
cubes d'eau, 64 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité égale à 1,37 auquel on a ajouté 2,5 centimètres cubes d'acide azotique fumant.

Les liquides sont supposés par ordre de densité.

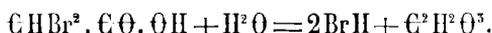
On abandonne au repos. En été la réaction est terminée en quatre ou cinq jours. L'aldéhyde étant en léger excès, on peut sans autre précaution évaporer au bain-marie; il reste une masse brun clair, qui se laisse étirer en fils, d'une odeur acétique.

Le reste du traitement s'achève comme plus haut.

L'acide glyoxylique se forme encore : 1° par oxydation du glycol et de la glycérine au moyen de l'acide azotique; 2° en chauffant l'éther dichloracétique avec de l'eau à 120° :

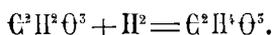


3° en chauffant l'acide dibromacétique à 135° avec 10 parties d'eau, pendant vingt-quatre heures :



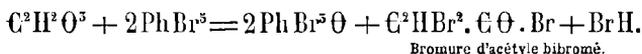
Il s'obtient généralement sous la forme d'un sirop épais, qui cristallise en prismes rhomboïdaux obliques contenant une molécule d'eau de cristallisation, après un séjour très prolongé au-dessus de l'acide sulfurique.

Il est très soluble dans l'eau. En solution aqueuse il est ramené par le zinc à l'état d'acide glycolique :



Il se comporte comme un acide aldéhyde. Son sel de chaux s'unit à l'ammoniaque, aux bisulfites; il réduit les sels d'argent. Le sel de chaux traité en solution aqueuse par l'eau de chaux en excès donne un précipité de sel basique.

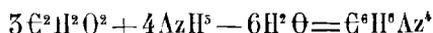
Avec le perbromure de phosphore on a



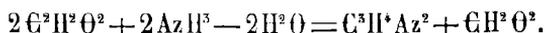
Bromure d'acétyle bibromé.

Glycosine et glyoxaline.

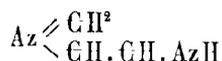
Le glyoxal se combine directement à l'ammoniaque en donnant la glycosine



et la glyoxaline



La glyoxaline est une base fortement alcaline, qui cristallise en prismes volumineux, fusibles entre 88 et 89°, bouillant à 266°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et dont la constitution est exprimée par



La glycosine constitue une poudre cristalline, insoluble, sublimable en aiguilles. On peut employer directement, pour préparer la glyoxaline et la glycosine, le sirop obtenu en évaporant au bain-marie le produit de l'action de l'acide azotique sur l'aldéhyde. On y ajoute peu à peu de l'ammoniaque caustique concentrée jusqu'à conservation de l'odeur ammoniacale, en refroidissant en même temps. La glycosine se précipite sous la forme d'une poudre jaune-brun. Le liquide brun foncé, séparé par filtration, est bouilli avec un lait de chaux jusqu'à expulsion de l'ammoniaque. On évapore à consistance sirupeuse; le résidu est traité par l'alcool absolu; on exprime et on distille le liquide pour chasser d'abord l'alcool, puis pour rectifier la glyoxaline.

FIN DU TOME QUATRIÈME.

TABLE DES MATIÈRES

LIVRE QUATRIÈME

CHIMIE ORGANIQUE — GÉNÉRALITÉS

— SUITE —

<p>CHAPITRE I^{er}</p> <p>CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSÉS DU CARBONE</p> <p>1^o Densités et volumes spécifiques. 1</p> <p>2^o Indices de réfraction; pouvoir réfrin- gent moléculaire. 4</p> <p>3^o Pouvoir rotatoire moléculaire. 8</p> <p style="padding-left: 2em;">Premier cas. — Le corps est liquide et homogène. 8</p> <p style="padding-left: 2em;">Deuxième cas. — La substance active est dissoute dans un liquide inac- tif. 9</p> <p style="padding-left: 2em;">Relations entre le pouvoir rotatoire et la structure des corps. 11</p>	<p>4^o Points de fusion et d'ébullition. 19</p>
	<p>CHAPITRE II</p> <p>ANALYSE ORGANIQUE — ANALYSE ÉLÉMENTAIRE</p> <p>Recherche qualitative des éléments dans les composés organiques. 26</p> <p>Dosages. 31</p> <p style="padding-left: 2em;">Dosage du carbone et de l'hydrogène 31</p> <p style="padding-left: 2em;">Dosage de l'azote. 45</p> <p style="padding-left: 2em;">Dosage de l'oxygène. 50</p> <p style="padding-left: 2em;">Dosage du soufre, du phosphore, du chlore, du brome, de l'iode. 50</p> <p style="padding-left: 2em;">Dosage des métaux. 52</p> <p style="padding-left: 2em;">Calcul des analyses 52</p>

LIVRE CINQUIÈME

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES COMPOSÉS DU CARBONE SÉRIE GRASSE OU COMPOSÉS A NOYAUX ARBORESCENTS

PREMIÈRE PARTIE

COMPOSÉS DONT LE NOYAU FONDAMENTAL NE RENFERME QU'UN ATOME DE CARBONE.
GROUPE MÉTHANIQUE OU FORMÉNIQUE.

<p>CHAPITRE I^{er}</p> <p>FORMÈNE ET SES DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS, IODÉS, FLUORÉS, CYANÉS, NITRÉS</p> <p>Formène. 59</p> <p>Formène monochloré. 60</p> <p>Formène dichloré. 61</p> <p>Formène trichloré. 62</p>	<p>Formène perchloré. 65</p> <p>Formène monobromé. 65</p> <p>Formène dibromé. 65</p> <p>Formène tribromé. 66</p> <p>Formène perbromé. 67</p> <p>Formène trichloromonobromé. 67</p> <p>Formène monoiodé. 68</p> <p>Formène diiodé. 68</p>
--	--

Formène triiodé.	70	Acide méthylsulfonique	121
Formène bichloromonoiodé.	71	Acide méthylposélonieux.	122
Formène dibromonoiodé	71	Acides méthylphosphoriques et dimé-	
Formène periodé	71	thylphosphoriques.	122
Formène fluoré.	72	Éther méthylphosphoreux	123
Formène cyané	72	Acide méthylphosphoreux	124
Acétonitriles chlorés.	75	Arséniate de méthyle.	124
Dérivés nitrés du cyanure de méthyle	75	Arsénite de méthyle.	124
Acide fulminique.	75	Éther méthylborique.	125
Acide fulminurique.	80	Éthers méthylsiliciques.	126
Mononitroacétonitrile	82	Éthers méthylcyanique (iso), méthylcar-	
Dinitroacétonitrile.	82	boxylamine.	127
Trinitroacétonitrile.	83	Éther méthylcyanurique	129
Dibromonitroacétonitrile.	84	Éther méthylcyanique normal.	129
Diiodonitroacétonitrile.	84	Éther méthylsulfo-cyanique.	130
Isocyanure de méthyle.	84	Méthylsulfo-carbonylamine.	133
Cyanéthine.	85	Allophanate de méthyle	133
Cyanoforme.	86	Urées méthyliques.	135
Formène mononitré.	86	Urée formique ou formylurée.	135
Nitrosonitroformène.	88	Sulfo-urée méthylique	135
Nitroformène monochloré.	89	Méthylcyanamide.	137
Chlorodibromonitroformène.	89	Méiamine ou tricyanamide méthylée.	137
Nitroformène dichloré.	89	Glycol méthylénique.	158
Nitroformène trichloré.	89	Thioglycol méthylénique.	159
Nitroformène monobromé.	90	Acide méthylendisulfonique.	139
Nitroformène bibromé.	90	Glycérol méthylénique.	141
Nitroformène tribromé.	91	Éther triméthylque	145
Formène trinitré.	91	Éther tripropylique	145
Formène trinitrobromé.	92	Éther triisobutylique.	145
Formène tétranitré.	92	Éther triisocamylique.	145
Formène dinitrochloré.	92	Érythrol méthylénique.	145
		Éther tétroxypropylique	144
		Éther tétroxyisobutylique.	144
		Sulférythrol éthylé.	144
		Dérivés sulfonés de l'alcool méthylique	
		et du mercaptan méthylique.	144
		1° Acide oxyméthylmonosulfonique.	145
		2° Acide oxyméthylidisulfonique.	145
		3° Acide oxyméthyltrisulfonique.	146
		4° Acide sulfométhyltrisulfonique.	146
		5° Acide sulfométhylidisulfonique.	147
		6° Acide dichloroxy-méthylsulfonique.	147
		Composés méthylométalliques.	147
		Zinc-méthyle.	147
		Mercurméthyle.	149
		Aluminium-méthyle.	151
		Composés stannométhyliques.	152
		Plombométhyle.	155
		Combinaisons arsénométhyliques.	157
		Type As II ³ . 1° Composés mono-	
		méthyliques	157
		2° Composés diméthyliques.	159
		Cacodyle ou alkarsine.	159
		Chlorure d'arsendiméthyle.	160
		Bromure d'arsendiméthyle.	161
		Fluorure d'arsendiméthyle.	161
		Iodure d'arsendiméthyle.	161
		Oxyde d'arsendiméthyle.	161
		Sulfure d'arsendiméthyle.	162
		Sélénure d'arsendiméthyle.	163

CHAPITRE II

ALCOOL MÉTHYLIQUE — ÉTHERS MÉTHYLIQUES
COMPOSÉS MÉTHYLOMÉTALLIQUES

Alcool méthylique.	93
Combinaisons de l'alcool méthylique.	107
Oxyde de méthyle.	108
Dérivés chlorés	110
Mercaptan méthylique.	112
Sulfure de méthyle.	113
Iodure de triméthylsulfine.	114
Bromure de triméthylsulfine.	114
Chlorure de triméthylsulfine.	114
Bisulfure de méthyle.	115
Sélénure de méthyle.	115
Tellurure de méthyle.	116
Éthers méthyliques à oxacides.	117
Nitrate de méthyle.	117
Nitrite de méthyle.	118
Sulfates de méthyle.	118
1° Sulfate acide, acide sulfomé-	
thylique.	118
2° Sulfate neutre de méthyle.	119
Sulfites de méthyle.	121
1° Sulfite neutre.	120
2° Sulfite acide et acide méthyl-	
sulfonique.	120

Cyanure d'arsendiméthyle	163	Azotate	192
Chloromercureate d'oxyde de cacodyle	163	Sulfate	192
Bromomercureate d'oxyde de cacodyle	164	Carbonate	192
Oxychlorure de cacodyle	164	Oxalate	192
Oxybromure de cacodyle	164	Méthylamine bichlorée	192
Oxyiodure de cacodyle	164	Diméthylamine	192
Chlorure double de cuivre et de cacodyle	164	Diméthylhydrazine	195
Chloroplatinate de cacodyle	164	Triméthylamine	196
Cacodyle ou arsendiméthyle	165	Composés tétraméthyliques	198
3° Composés triméthyliques	166	Iodure	199
Type AsR ³ . 1° Combinaisons monométhyliques	166	Hydrate de tétraméthylammonium	199
Tétrachlorure monométhylique	166	Périodes	199
Acide arsenmonométhylique	166	Dérivé méthylénique	200
2° Combinaisons diméthyliques	167	Méthylhydroxylamine	200
Trichlorure	167	Méthylure de bore	201
Acide cacodylique	168	Silicium-méthyle	202
Cacodylate d'argent	171		
Bisulfure de cacodyle	171		
5° Composés triméthyliques	171		
4° Composés tétraméthyliques	171		
Iodure	171		
5° Composé pentaméthylique	172		
Composés antimoniométhylés ou stibméthyles	172		
1° Combinaisons triméthyliques	174		
Oxyde	174		
Sulfure	175		
Chlorure	175		
Bromure	175		
Iodure	175		
2° Combinaisons tétraméthyliques	176		
Oxyde hydraté	176		
Sulfure	176		
Iodure	176		
Bromure	177		
Chlorure	177		
Cyanure	177		
Sulfate	177		
Sulfate acide	177		
Azotate	177		
Carbonate	177		
Tétraméthylstibium	177		
Méthylphosphines	178		
Phosphine monométhylique	178		
Chlorhydrate	180		
Iodhydrate	180		
Diméthylphosphine	182		
Triméthylphosphine	183		
Méthylamines	186		
Méthylamine	186		
Chlorhydrate de méthylamine	191		
Chloroplatinate	191		
Chloraurate	192		
Chloromercureate	192		
Bromhydrate	192		
Iodhydrate	192		

CHAPITRE III

DÉRIVÉS DU FORMÈNE PAR SUBSTITUTION DE Θ , A, H²,
GROUPES FORMIQUE ET CARBONIQUE

1° Groupe formique	203
Acide formique	203
I. Substitutions dans le groupe Θ H	205
1° Formiates métalliques	205
Formiate d'ammoniaque	205
Formiate de potasse	204
Formiate de soude	204
Formiate de lithine	204
Formiate de magnésic	205
Formiate de chaux	205
Formiate de strontiane	205
Formiate de baryte	205
Formiate de zinc	205
Formiate de plomb	205
Formiate mercurieux	206
Formiate d'argent	206
2° Éthers formiques	206
Éther méthylformique	206
Éther éthylformique	207
Éther propylformique	209
Éther isobutylique	209
Éther isoamylique	209
II. Substitutions à l'hydrogène lié à Θ	209
Acide formique monochloré	209
Éther méthylique	209
Éther éthylique	210
Éther propylechloroformique	211
Éther isobutylchloroformique	212
Acide amidiformique	212
III. Substitutions au groupe Θ H	212
Acide thioformique	214
Aldéhyde formique, oxyméthylène	214
Trioxyméthylène	216
2° Groupe carbonique	217
Acide carbonique	217
Éther méthylcarbonique	218
Acide méthylcarbonique	219
Éther éthylcarbonique	219

Éthers sulfocyaniques et isosulfocyaniques.	289	Sel neutre cuivrique.	300
1° Sulfocarbonylamines.	291	Chlorhydrate.	300
2° Éthers sulfocyaniques.	291	Cyanamides substitués ou forméniques.	300
Acide disulfocyanique.	294	Acides cyanamidocarboniques.	300
Acide thiocyanurique.	294	Combinaisons diverses se rattachant à la cyanamide.	302
Sulfure de cyanogène.	294	Dicyanamide.	302
Acide persulfocyanique.	294	Dicyandiamidine.	302
Persulfocyanogène.	294	Dicyandiamidine sulfurée.	303
Acide séléniocyanhydrique.	294	Acide amidodicyanique.	304
Cyanamide.	294	Mélamine ou tricyanamide; cyanuramide.	305
Dérivés métalliques de la cyanamide.	298	Chlorocyanuramide.	307
Sel acide de sodium.	299	Mélam.	308
Sel neutre de sodium.	299	Amméline acide, mélanurique.	308
Sel double sodicopotassique.	299	Ammélide.	309
Sel acide de calcium.	299	Mellon.	310
Sel neutre de calcium.	299	Acide mellonique.	311
Sel neutre d'argent.	299	Acide cyamelurique.	312
Sel neutre de plomb.	299		
Sel neutre mercurique.	299		

DEUXIÈME PARTIE

COMPOSÉS DONT LE NOYAU FONDAMENTAL RENFERME DEUX ATOMES DE CARBONE.
GROUPE ÉTHANIQUE OU ACÉTIQUE.

CHAPITRE V

ÉTHANE ET SES DÉRIVÉS COLORÉS, BROMÉS, IODÉS, FLUORÉS, CYANÉS, NITRÉS

Éthane.	314	Éthane dichlorobromé.	335
Dérivés chlorés de l'éthane.	317	Éthane bichlorobromé.	336
Éthane monochloré.	317	Éthane bichlorotribromé.	336
Éthane bichloré.	321	Éthane monoiodé.	338
1° Chlorure d'éthylidène.	321	Éthane biiodé.	339
2° Chlorure d'éthylène.	323	Éthane fluoré.	339
Éthane trichloré.	325	Éthane cyané.	339
1° Chlorure d'éthylidène monochloré.	325	Cyanure d'éthyle.	339
2° Chlorure d'éthylène monochloré.	325	Isocyanure d'éthyle.	342
Éthane tétrachloré.	326	Cyanéthine.	344
Éthane pentachloré.	327	Éthane mononitré.	345
Éthane perchloré.	327	Nitroso-nitroéthane.	346
Éthane monobromé.	328	Éthane bromonitré.	348
Éthane dibromé.	329	Nitroéthane bibromé.	348
1° Bromure d'éthylidène.	329	Éthane binitré.	349
2° Bromure d'éthylène.	330	Éthane binitrobromé.	350
Éthane tribromé.	331	Éthane binitrochloré.	350
1° Bromure d'éthylène monobromé.	331		
2° Bromure d'éthylidène monobromé.	332		
Éthane tétrabromé.	332		
Éthane pentabromé.	333		
Éthane perbromé.	334		
Produits de substitution chlorobromés de l'éthane.	334		
Éthane chlorobromé.	334		
Éthane chlorodibromé.	334		
Éthane chlorotribromé.	335		
Éthane chlorotétrabromé.	335		

CHAPITRE VI

ALCOOL ÉTHYLIQUE. — OXYDE ET SULFURE D'ÉTHYLE.
— Éthers éthyliques. — Composés éthylomés-talliques, stibines, arsines, phosphines, amines éthyliques.

Alcool éthylique.	351
Modes de formation et de synthèse.	352
Fabrication industrielle de l'alcool.	361
Oxyde d'éthyle.	371
Dérivés chlorés de l'éther.	373
Éther monochloré.	373
Éther bichloré.	374
Éther trichloré.	377

Éther tétrachloré.	378	Éthylcyanamide.	402
Éther pentachloré.	378	Glycol éthylénique.	402
Éther perchloré.	379	Oxyde d'éthylène.	406
Éthylmercaptan.	379	Dérivés éthyliques du glycol.	408
Sulfure d'éthyle.	380	Éthers composés du glycol.	409
Polysulfures d'éthyle.	382	Monochlorhydrine.	409
Éthylmercaptan sélénié.	382	Dichlorhydrine.	409
Séiénure d'éthyle.	382	Monobromhydrine.	409
Tellurure d'éthyle.	382	Iodhydrine.	409
Éthers éthyliques à oxacides.	383	Nitrate (mono).	409
Nitrate d'éthyle.	383	Dinitrate.	409
Nitrite d'éthyle.	383	Acide glycolsulfurique.	409
Sulfates d'éthyle. — 1° Sulfate acide,	584	Acide glycoldisulfurique.	409
acide sulfovinique.	584	Monacétate.	409
2° Sulfate neutre d'éthyle.	385	Glycol diacétique.	409
Sulfites d'éthyle. — 1° Sulfite neutre.	385	Acétochlorhydrine.	410
2° Sulfite acide.	385	Alcools polyéthyléniques.	410
Acide éthylsulfonique.	386	Thioglycol éthylénique.	412
Acide éthylsélénié.	386	Oxythioglycol éthylénique.	412
Acide éthylsélénié.	386	Sulfures d'éthylène.	413
Éthers phosphoriques. — 1° Acide éthyl-	386	Sulfure diéthylénique ou disulféthylène.	413
phosphorique.	386	Diazoxéthyle.	414
2° Acide diéthylphosphorique.	386	Acide éthylsulfonique.	415
3° Éther phosphorique.	387	Acide éthylène-disulfonique.	416
Dérivés éthylés des acides thiophosphori-	387	Dérivés sulfonés de l'alcool éthylque.	417
ques. — Généralités.	387	Acide éthionique.	417
Acide monothiophosphorique tribasique.	390	Acide iséthionique.	418
1° Éther neutre.	390	Glycérol éthylénique.	418
2° Éther acide diéthylé.	390	Érythrol éthylénique.	419
3° Éther acide monéthylé.	390	Composés éthylométalliques.	419
Acide dithiophosphorique. — 1° Éther	390	Zinc-éthyle.	419
neutre.	390	Mercuréthyle.	421
2° Éther acide diéthylé.	390	Aluminium-éthyle.	422
Acide perthiophosphorique. — Éther neu-	391	Combinaisons stannéthyliques.	423
tre.	391	1° Iodure de distannéthyle.	424
Éther neutre éthylpyrophosphorique	391	2° Iodure de stantriéthyle.	425
Éther éthylmétaphosphorique.	391	Stanntétréthyle.	426
Éther éthylphosphoreux.	392	Plombéthyle.	427
Acide éthylphosphoreux.	392	Combinaisons éthylées du thallium.	428
Éther éthylarsénique.	392	Combinaisons arsénoéthyliques.	428
Éther éthylarsénieux.	393	1° Composés monéthyliques. — Bi-	428
Éther éthylborique.	393	iodure.	428
Borate monéthylque.	393	2° Composés diéthyliques.	429
Éther éthylsilicique.	393	3° Composés triéthyliques. — Ar-	429
Éther éthylcyanique (iso), éthylcarbo-	393	sentriéthyle.	429
nylamine.	393	4° Composés tétréthylés.	429
Éther cyanique normal.	394	Combinaisons stibéthyliques.	429
Éther éthylisocyanurique.	395	Triéthylstibine.	429
Éther éthylsulfocyanique normal.	395	Triéthylbismuth.	431
Éthylsulfoearbylamine.	397	Éthylphosphines.	431
Éther allophanique.	399	Monéthylphosphine.	432
Urées éthyliques.	400	Diéthylphosphine.	433
Urée monéthylée.	400	Triéthylphosphine.	433
Urée diéthylée symétrique.	400	Oxyde de triéthylphosphine.	435
Urée diéthylée dissymétrique.	400	Sulfure de triéthylphosphine.	436
Urée triéthylque.	400	Iodure de phosphéthylum.	438
Urée tétréthylque.	401	Action du bromure d'éthylène sur la	438
Méthyléthylurée symétrique.	401	triéthylphosphine.	438
Urées éthylhydraziniques.	401	Composés diéthylphosphiniques.	439
Sulfo-urée monéthylée.	402	Éthylamines.	440

Monéthylamine.	440	Acétates électronégatifs.	475
Diéthylamine.	443	Acétate de chlore.	475
Nitrosodiéthylamine.	444	Acétate de brome.	476
Triéthylamine.	444	Acétate d'iode.	476
Éthylhydroxylamine.	445	Acétate de cyanogène.	480
Bases mixtes méthyléthylées.	446	Dérivés chlorés, bromés, iodés, de l'acide	
Éthylhydrazine.	446	acétique.	482
Urées dérivées de l'éthylhydrazine.	448	Acide monochloracétique.	482
1° Éthylsemicarbazide.	448	Acide dichloracétique.	484
2° Éthylphénylsemicarbazide.	448	Acide trichloracétique.	486
Éthylphénylsulfosemicarbazide.	449	Acide monobromacétique.	487
Oxydrazamide.	449	Composés forméthéthéniques.	488
Dérivé sulfoné de l'éthylhydrazine.	449	Combinaisons méthyléthéniques.	488
Diéthylhydrazine.	449	Acide dibromacétique.	490
Diéthylsemicarbazide.	451	Éther éthyl dibromacétique.	491
Éthylure de bore.	451	Acide tribromacétique.	491
Silicium-éthyle.	452	Acide monoiodacétique.	491
		Éther éthyl iodacétique.	491
		Acide diiodacétique.	492
		Acide cyanacétique.	492
		Acide nitroacétique.	493
		Acide amidoacétique ou glycolle.	493
		Bétaïne.	499
		Acide thiacétique.	502
		Acide sulfacétique.	503
		Acide glycolique ou oxacétique et dé-	
		rivés.	505
		Acide glycolique.	505
		Acides éthyl et méthylglycoliques.	511
		Chlorure d'acétyle.	512
		Chlorure d'acétyle monochloré.	514
		Chlorure d'acétyle trichloré.	514
		Chlorure d'acétyle monobromé.	514
		Bromure d'acétyle.	515
		Bromure d'acétyle monochloré.	515
		Bromure d'acétyle trichloré.	515
		Iodure d'acétyle.	515
		Iodure d'acétyle trichloré.	516
		Cyanure d'acétyle.	516
		Cyanure d'acétyle trichloré.	516
		Cyanure d'acétyle bromé.	517
		Sulfocyanure d'acétyle.	517
		Isocyanure d'acétyle.	517
		Acide acétique anhydre.	519
		Anhydride acétique.	519
		Peroxyde d'acétyle.	521
		Acétamide.	522
		Éthylacétamide.	523
		Diacétamide.	523
		Triacétamide.	523
		Aldéhyde acétique.	523
		Produits de condensation de l'aldéhyde.	532
		Paraldéhyde.	533
		Méthaldéhyde.	534
		Combinaisons de l'aldéhyde.	534
		Thyaldéhyde.	535
		Thialdine.	536
		Combinaisons diverses de l'aldéhyde.	537
		Combinaison avec l'acide cyanhydri-	
		que.	537

CHAPITRE VII

DÉRIVÉS DE L'ÉTHANE PAR SUBSTITUTION DE Θ_n A H^3 .

Groupe acétique.	456
Acide acétique.	456
Conditions de formation.	456
I. Oxydation de l'alcool.	457
Procédé d'Orléans.	459
Procédé Pasteur.	459
Procédé allemand d'acétification ra-	
pide.	460
II. Distillation du bois.	461
Caractères de l'acide acétique.	463
Acétates.	463
Acétates d'ammoniaque.	464
Acétates de potasse.	464
Acétates de soude.	465
Biacétate cubique.	465
Triacétate.	465
Acétates de chaux.	465
Sel neutre.	465
Sel acide.	465
Acétates de baryte.	466
Sel neutre.	466
Sesquiacétate.	466
Acétates d'alumine.	466
Sel neutre.	466
Acétates de fer.	467
Sel ferreux.	467
Sels ferriques.	467
Acétates de plomb.	467
Sel neutre.	467
Acétates basiques.	468
Acétates de cuivre.	468
Sel neutre, vert et, cristaux de Vénus.	
Acétates basiques.	469
Acétate d'argent.	469
Acétate mercurieux.	469
Acétate mercurique.	469
Éthers acétiques.	470
Éther méthylacétique.	470
Éther éthylacétique.	471

Combinaison avec l'acétamide . . .	538	Oxalate acide de sodium	542
Combinaison avec le chlorure d'acé- tyle	538	Oxalate neutre de potassium	542
Combinaison avec le bromure d'acé- tyle	539	Oxalate acide de potassium	542
Combinaison avec l'acide acétique anhydre	539	Quadroxalate de potassium	542
Résine aldéhyde	539	Oxalate neutre de chaux	542
Acétal	539	Oxalate de plomb	543
Acétal monochloré	540	Oxalate de manganèse	543
Acétal bichloré	540	Oxalate ferreux	543
Acétal trichloré	540	Oxalate de cobalt	543
Acétal pentachloré	540	Oxalate de cuivre	543
Acétal isoamylique	540	Éther méthyloxalique	543
Acétal méthylique	540	Acide méthyloxalique	543
Acétal méthyléthylque	541	Oxalate neutre d'éthyle ou éther éthyloxalique	543
Acétal éthyldydroxylique	541	Oxalate acide d'éthyle, acide éthyl- oxalique	544
Méthylol	541	Oxalate de propyle normal	544
Acide oxalique	541	Oxalate d'isobutyle	544
Oxalates	541	Oxalate d'isoamyle	544
Oxalate neutre d'ammoniaque	542	Oxamide	544
Bioxalate d'ammoniaque	542	Acide oxamique	544
Quadroxalate d'ammoniaque	542	Aldéhydes oxaliques	544
Oxalate neutre de sodium	542	Glyoxal, acide glyoxylique	544
		Glycosine et glyoxalinc	547

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME QUATRIÈME.