

H. F. u. f. 167 (1, 5)

PREMIÈRE DISSERTATION
SUR LES ÉTHERS,
THÈSE

SOUTENUE DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCE,

LE 4 JANVIER 1815;

PAR P.-F.-G. BOULLAY,

Pharmacien, Chevalier de la Légion d'Honneur, Membre des
Sociétés de Médecine, médicale d'émulation et de Pharmacie
de Paris, etc.

Nectaris ille meri fragrantis spirat odores.
IMP. JULIAN.



PARIS.

1814.



A M. VAUQUELIN,

MEMBRE DE L'INSTITUT DE FRANCE,

CHEVALIER

DE LA LÉGION D'HONNEUR, ETC., ETC.;

COMME UN TÉMOIGNAGE

DE LA RECONNAISSANCE

ET DU SINCÈRE ATTACHEMENT

DE SON RESPECTUEUX ÉLÈVE,

P.-F.-G. BOULLAY.

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES.

MM. LACROIX, Doyen.	}	PROFESSEURS.
THENARD.		
BIOT.		
HAUY.		
DESFONTAINES.		
POISSON.		
GAY-LUSSAC.		
FRANCOEUR.		
GEOFFROY SAINT-HILAIRE.		
DINET.	}	PROFESSEURS ADJOINTS.
BRONGNIART.		
MIRBEL.		
HACHETTE.		
DE BLAINVILLE.		

DISSERTATION

SUR

LES ÉTHERS.

INTRODUCTION.

ON a donné le nom d'éther (1) à un produit chimique qu'on est parvenu à former en distillant ensemble diverses proportions d'acide sulfurique et d'alcool. Ceux qui les premiers ont eu connaissance de cette liqueur l'ont ainsi nommée, parce qu'enthousiasmés de sa légèreté et de son extrême volatilité, ils l'ont considérée comme étant aux autres liquides, ce que le fluide des régions éthérées est à l'air atmosphérique. Les chimistes ont depuis désigné sous le même nom d'autres produits analogues qu'ils ont obtenus en combinant, soit à chaud, soit à froid, l'alcool avec d'autres acides.

On avait expliqué, de différentes manières, la formation de l'éther, sans s'accorder sur les principes de l'éthérification; mais la théorie que MM. *Fourcroy* et

(1) Aether, αἰθήρ, latinè dicitur *cœlum* vel *dium*, supra aeris regionem infimam existens, nubibus inclusis, ut patet ex *Hippocratis* lib. 6, épid. s. 4.

Ou encore, αἰθήρ, ὄ, æther, item *cœlum*, vel ab αἶθω, uro, quod superiora igne sunt plena. Vel ab αἰ et θεῶ, quia cœli semper sunt in motu. *Clavis homerica* ex lib. B. *Iliadis*, vers. 412.

Vauquelin ont spécialement appliquée à l'éther sulfurique, plus appropriée aux connaissances de la chimie moderne, a paru la plus vraisemblable, et a été adoptée par le plus grand nombre des chimistes de l'Europe.

Instruit à l'école de ces deux grands maîtres, et jaloux de leur faire connaître le profit que j'avais tiré de leurs savantes leçons, j'ai repris cette matière qu'ils ne jugeaient pas avoir épuisée, et dont ils m'avaient préparé et facilité l'examen ultérieur.

Encouragé par l'approbation qu'ils ont bien voulu donner à mes essais sur cette matière (2), j'ai poursuivi mes recherches, et des expériences ultérieures ont confirmé l'opinion que j'avais émise (3), que les différens éthers connus doivent être rangés en deux classes distinctes (4).

La première classe comprend les éthers d'une identité absolue, résultant de l'action d'un acide fixe (5) sur l'alcool, et qui n'admettent aucune portion essentielle de ce même acide dans leur composition; tels sont les éthers sulfurique, phosphorique et arsénique, les seuls de cette classe qui, jusqu'à ce jour, soient connus.

A la seconde classe se rapportent les éthers formés par des acides volatils qui y entrent comme partie constituante et indispensable; ils ont des propriétés com-

(2) Rapport de MM. Fourcroy et Vauquelin, fait à l'Institut, en avril 1807.

(3) Annales de Chimie, tom. 65, pag. 100.

(4) Mémoire lu à l'Institut, le 25 mai 1807.

(5) L'expression d'*acide fixe* ne doit pas être prise dans un sens absolu, mais relatif.

munes qui les distinguent des éthers précédens, et ils se divisent en plusieurs espèces qui ont chacune des caractères particuliers ; tels sont les éthers nitrique , muriatique , acétique , fluorique , etc.

Ces deux classes d'éthers diffèrent encore entre elles par une circonstance essentielle dont j'établirai la preuve dans le cours de cette dissertation ; c'est que ceux de la première classe ne se forment jamais à froid , quelle que soit la proportion d'acide et d'alcool , tandis que les éthers de la seconde classe se produisent sans le secours de la chaleur , par l'effet du contact prolongé des substances qui les constituent.

Désirant faire reconnaître la nécessité d'adopter cette classification , et de modifier la théorie généralement reçue de la formation des éthers de la première classe , j'ai entrepris ce travail que je vais avoir l'honneur de soumettre aux savans dont je sollicite ici l'indulgence.

Afin de procéder avec ordre, je présenterai une notice historique des différens éthers , et je décrirai les divers procédés employés pour les obtenir ; j'exposerai les résultats des différens essais dont je me suis occupé , soit pour me procurer avec plus de facilité les éthers déjà connus , soit pour en former de nouveaux ; enfin je rapporterai les expériences que j'ai faites pour appuyer mon opinion sur l'éthérification , différente de celle de M. Vauquelin , qui par ses travaux m'avait préparé la voie , et qui eût enrichi la science de découvertes importantes, s'il eût voulu continuer d'appliquer à cet objet ses talens et son génie.

PREMIÈRE CLASSE.

1°. ÉTHER SULFURIQUE.

Histoire.

ON voit par les écrits de *Raimond Lulle*, *Isaac Hollandus*, *Bazile Valentin*, *Paracelse* et d'autres chimistes plus anciens encore, que, par suite de la disposition où ils étaient dans leurs recherches alchimiques de faire agir les uns sur les autres tous les corps de la nature pour en observer les effets, ils ont fait des mélanges d'huile de vitriol et d'esprit de vin, et ont recueilli, par la distillation, des liqueurs plus ou moins éthérées : telles sont celles qu'on trouve désignées sous les noms : *aqua Lulliana*, *aqua Temperata*, *oleum dulce Paracelsi*, *acetum principale de Krügnier*, dont ce dernier faisait la base de ses élixirs, etc. ; mais sans nous arrêter à des auteurs dont les écrits ne contiennent rien que de très-obscur, de très-énigmatique, et dont les procédés étaient sans doute très-imparfaits ; passons à des ouvrages plus clairs et plus précis.

Valerius Cordus, dans sa *Pharmacopée chimique*, imprimée à Nuremberg en 1537, a donné un procédé pour faire du véritable éther sous le nom d'*huile douce de vitriol*. Ce procédé consiste à faire digérer, pendant deux mois, au feu de cendres, un mélange de quantités égales en poids, d'huile de vitriol et d'esprit de vin, et

à le distiller ensuite dans une espèce d'alambic d'une seule pièce dont il a donné la description.

Boyle (6) faisait digérer pendant trois semaines un mélange à parties égales, et distillait ensuite; il obtenait, dit-il, une liqueur singulière, gracieuse, aromatique, et une autre qui sentait le soufre allumé.

Isaac Newton connaissait très-bien cette liqueur; il la préparait avec des quantités égales en volume d'huile de vitriol et d'esprit de vin.

Thomas Willis parle aussi, dans sa Pharmacopée, d'une liqueur huileuse, subtile, surnageant une autre liqueur sulfureuse qu'on obtient, suivant lui, en distillant ensemble une partie d'acide vitriolique et deux parties d'esprit de vin.

Frédéric Hoffmann, le premier qui ait proposé d'employer en médecine une liqueur étherée, qui a eu depuis une si grande vogue sous le nom de *liqueur minérale anodine d'Hoffmann*, recommandait six parties d'esprit de vin sur une d'huile de vitriol, la distillation, et le mélange des différens produits, à l'exception de l'esprit de soufre.

Stahl avait aussi connaissance de l'éther; il le formait avec trois parties d'esprit de vin contre une d'acide vitriolique. Cet illustre chimiste observe (7) que ce fluide étheré surnage l'eau de pluie dont il se servait pour le séparer, et qu'il se dissout entièrement dans l'esprit de vin.

(6) De Origine formarum.

(7) Traité des Sels, pag. 401.

Henckel paraît avoir eu l'éther en vue, lorsqu'il annonça, dans les *Éphémérides* d'Allemagne, que le succin pourrait être entièrement dissous dans l'esprit de vin, pourvu que l'acide vitriolique fût appelé à y concourir.

Pott recommande quatre parties d'esprit de vin et une partie d'acide vitriolique, deux à trois jours de repos, une digestion de vingt-quatre heures, et la distillation au bain de sable très-doux, ou même au bain Marie. *Pott* a donné à l'éther les noms d'*eau lumineuse*, d'*acide vitriolique vineux* (8).

Mais en 1750, un chimiste allemand publia, sous le nom de *Frobénius*, dans les *Transactions philosophiques*, n°. 413, un mémoire rempli de détails intéressans sur ce singulier produit auquel il a, le premier, donné le nom d'éther.

A la même époque, ce *Frobénius* envoya une certaine quantité de sa liqueur éthérée à *Geoffroy*, le médecin, en même temps que *Grosse* en reçut également d'un autre chimiste, nommé *Godfrey Hanckvitz*, qui était le préparateur de *Boyle*. Il s'établit alors, entre les chimistes français, une sorte d'émulation sur l'examen de cette liqueur et sur la manière de la recueillir.

Geoffroy, *Duhamel*, *Hellot* et *Grosse* s'en occupèrent plus particulièrement, et ce fut ce dernier qui réussit le mieux en employant, ainsi que ses confrères (9),

(8) Les Allemands l'ont aussi désigné, presque jusqu'à ce jour, sous le nom de *spiritus naphæ*, *napha vitrioli*, ou simplement *naphtha*.

(9) Voy. *Mémoires de l'Académie des Sciences*, pour 1734.

deux parties d'alcool contre une d'acide sulfurique, et une digestion de quarante-huit heures qu'il regardait comme essentielle. L'éther obtenu par *Grosse*, qui n'avait pas osé franchir les proportions que nous venons de rapporter, était encore loin d'être pur; d'autant plus qu'il n'employa pour le purifier d'autre moyen que le lavage.

Hellot, ayant donné suite à ses premières recherches, publia, quelque temps après (10), un grand nombre de nouvelles expériences sur l'éther. Il examina avec soin les différens produits qui se succèdent quand on pousse l'opération jusqu'à la fin, et particulièrement *l'huile douce de vitriol*.

Hellot adopta les proportions de parties égales, proposées par *Valerius Cordus*, deux siècles auparavant; elles furent généralement employées depuis, bien qu'elles eussent été constamment négligées dans l'intervalle de ces deux époques; tant il est vrai que l'esprit d'innovation, joint à l'inexpérience, éloigne souvent du vrai but.

Hellot insista le premier sur l'importance d'opérer de suite à feu vif, et de produire rapidement l'ébullition, au lieu de distiller lentement (11), et de faire digérer le mélange comme on le recomman-

(10) Voy. Mémoires de l'Académie des Sciences, pour 1739.

(11) En effet, je me suis assuré que, si on distille un mélange de parties égales d'acide sulfurique et d'alcool à une température de 60 degrés, on retire au moins un tiers de l'alcool, sans qu'il ait subi aucune altération.

fait habituellement. Il voulait également qu'on opérât sur des masses plus considérables qu'on n'avait encore osé le faire, afin d'obtenir une quantité d'éther capable de dédommager des frais de l'opération (12).

Baumé a fait beaucoup d'expériences sur les éthers sulfurique, nitrique et muriatique (13). Celles qui sont relatives à l'éther sulfurique sont pour la plupart peu importantes. Cependant *Baumé* a très-bien décrit l'o-

(12) Avant la publication du procédé de *Hellot*, dans l'Encyclopédie, et lorsque les chimistes français paraissaient encore fixés aux proportions de deux parties d'acide sulfurique, contre une d'alcool, le hasard fournit au célèbre *Bayen*, l'occasion de faire adopter celles de parties égales en poids de ces deux liquides.

Un duc d'Orléans, qui, pour se livrer plus librement à son goût pour les cérémonies de l'Église et aux opérations de chimie, s'était retiré à l'abbaye de Sainte-Geneviève, dont il avait, à ses frais, augmenté et embelli la pharmacie, possédait une multitude de recettes dont il désirait connaître la valeur. *Chamousset*, autre philanthrope, lui envoya *Bayen* pour les examiner. *Bayen* fit condamner au feu celles qui étaient insignifiantes, et fit voir au prince que toutes les autres étaient tirées des pharmacopées françaises ou étrangères. Parmi celles qui étaient relatives à la chimie ou à l'alchimie, il se trouva un procédé pour faire l'éther sulfurique avec parties égales. *Bayen* en fut frappé, et se rappelant alors le procédé de *Valerius Cordus*, il courut au laboratoire de *Rouelle*, et de concert avec le frère de cet habile chimiste, il essaya ce procédé. Ils firent une quantité d'éther si considérable et si extraordinaire à cette époque, que *Rouelle* l'aîné, en le montrant le lendemain à sa leçon, dit avec cet enthousiasme qui le caractérisait : *Vous voyez, Messieurs, que nous faisons l'éther à la pinte ; cherchez à nous imiter !*

(13) Dissertation sur l'éther ; Paris, 1757.

pération, et a poussé l'examen du résidu plus loin qu'on ne l'avait fait avant lui.

Préparation.

La préparation de l'éther sulfurique, telle qu'elle a été décrite par nos meilleurs auteurs modernes, particulièrement dans le *Système des connaissances chimiques* (14), a lieu de la manière suivante :

On verse peu à peu, par exemple, deux kilogrammes d'acide sulfurique concentré sur deux kilogrammes d'alcool rectifié, préalablement introduit dans une grande cornue de verre (15). On agite, pour faciliter ce mélange qui s'opère avec dégagement de calorique, et avec un sifflement dû à l'évaporation d'une certaine quantité d'alcool; la masse prend alors une couleur brune. On place ensuite la cornue sur un bain de sable échauffé à peu près au même degré; on adapte de vastes récipients entourés de linges mouillés; et en amenant promptement la liqueur à l'ébullition, on obtient :

1°. Un alcool d'une odeur suave;

2°. Un liquide d'une odeur vive, d'une extrême volatilité, dont la présence est annoncée par l'ébullition de la liqueur contenue dans la cornue, et par les grosses stries qui sillonnent la voûte de ce vaisseau; c'est l'éther.

(14) Tom. VIII, pag. 158.

(15) Le savant *Klaproth* paraît accorder la préférence à deux parties et demie d'acide contre deux parties d'alcool. *Pharmacopea Borussica*, pag. 78.

3°. Il passe ensuite de l'acide sulfureux, dont la vapeur blanche et l'odeur avertissent qu'on doit déluter le balon pour séparer l'éther. La quantité de liquide obtenue jusque-là équivaut environ à la moitié de l'alcool employé.

4°. Il se volatilise, en même temps, une huile légère, jaunâtre, que MM. *Henry* et *Vallée* ont fait connaître pour un mélange d'éther, d'huile bitumineuse et d'acide sulfureux (16). Il faut alors modérer le feu, parce que la matière noire, épaisse, qui est alors contenue dans la cornue, tend à se boursoufler considérablement. L'huile qui passe alors est plus pesante, et plonge quelquefois au fond de l'eau qui distille avec elle et qu'elle surnageait auparavant.

5°. Lorsque l'huile douce cesse de passer à la distillation, il passe encore de l'acide sulfureux, du gaz hydrogène carboné, de l'acide carbonique et de l'eau. Le résidu commence à s'épaissir ; on parvient même à le dessécher entièrement. Dans cet état, il contient de l'acide sulfurique et du charbon (17).

Rectification.

Le deuxième produit que nous avons désigné sous le nom d'éther, n'est pas pur ; on a nommé rectification le moyen qu'on emploie pour le purifier.

(61) *Annales de Chimie*, tom. 55, pag. 71.

(17) *Baumé* y a de plus trouvé du fer, une matière terreuse tenant à l'impureté des matières employées.

Les anciens ont connu la rectification sur des bases salifiables (18).

Hellot a employé, à cet usage, le sel de Glauber desséché, les fleurs de zinc, l'eau de puits; mais il a donné la préférence au sel de tartre.

M. *Dizé* a proposé de distiller l'éther sur l'oxide noir du manganèse, et il assure que par ce moyen, on le dépouille entièrement de l'acide sulfureux qui, se trouvant transformé en acide sulfurique, reste dans le résidu. Cette méthode a le double inconvénient d'être sans action sur l'huile qui communique à l'éther une saveur si désagréable, et de n'opérer que très-imparfaitement l'oxigénation de l'acide sulfureux par une simple distillation.

Fourcroy conseille le sel de tartre ou la magnésie.

MM. *Henry* et *Vallée* ont accordé la préférence à la distillation avec une solution alcoolique de potasse caustique, comme ayant l'avantage de saponifier l'huile douce, en même temps qu'elle se combine à l'acide sulfureux.

M. *Proust* (19) a insisté sur l'inconvénient de se servir d'alcalis ou de terres carbonatées, parce que l'acide carbonique, en se dégageant, entraîne toujours

(18) *Juncker* propose de laver l'éther sulfureux avec une eau alcaline.

Pott dit qu'après avoir distillé l'éther sur du sel alcali, il passe plus odorant et plus parfait.

Teickmeyer, dans une thèse soutenue en Allemagne, au commencement du dix-huitième siècle, recommande la chaux.

(19) *Annales de Chimie*, tom. 42, pag. 257.

une grande quantité d'éther; il rappelle une méthode très-avantageuse et très-économique, suivie par *Woulf*; voici en quoi elle consiste : On remplit aux trois quarts un flacon d'éther impur; on y ajoute un peu d'eau et de chaux : ensuite on agite fortement; on ne débouche le flacon qu'après l'avoir tenu quelques minutes plongé dans l'eau froide; on ajoute encore de la chaux, et on continue d'agiter jusqu'à ce que l'odeur d'acide sulfurique ait entièrement disparu. On décante ensuite le liquide éthérée dans une cornue, et on procède à la distillation.

Lowitz a observé que l'éther sulfurique, rectifié par les différens moyens qui viennent d'être rapportés, contient encore une portion d'alcool qu'on parvient à dégager au moyen du muriate de chaux.

Propriétés de l'éther sulfurique.

L'éther sulfurique pur, est selon *Lowitz*, réduit à une pesanteur spécifique de 0,732, à 20° centigr., 65 à 66° de l'aréomètre de *Baumé*.

Son odeur a un caractère unique, elle est vive et pénétrante; sa saveur est chaude et piquante.

Il s'évapore sans laisser de résidu, et sa volatilité est telle qu'on ne peut le transvaser sans en perdre une quantité considérable (20). Cependant sa vapeur est

(20) Quand on verse de l'éther d'un flacon dans un autre, le liquide qui s'écoule est entouré d'une vapeur particulière très-visi-

très-pesante, et, suivant l'observation d'*Ingenhouze*, elle devient un obstacle à l'évaporation de ce liquide, dans l'intérieur d'une bouteille débouchée; parce que, déplaçant difficilement l'air qui presse sur l'orifice, elle ne se dissipe pas assez promptement pour donner lieu à une nouvelle formation de vapeur.

On obtient facilement l'éther à l'état gazeux, et il y resterait constamment sans la pression de l'atmosphère.

On a remarqué que l'éther absorbe une si grande quantité de calorique en s'évaporant, qu'un linge trempé dans cette liqueur et appliqué sur une fiole pleine d'eau, détermine la congélation. *Baumé* assure que dans ce cas le thermomètre est descendu jusqu'à 40 — 0.

Selon M. *Théodore de Saussure*, 1000 pouc. cubes d'éther en vapeur, pèsent 0,655,47 de grain.

Priestley assure que lorsqu'on fait passer l'éther sous une cloche renversée sur du mercure et contenant un autre gaz, le volume du gaz devient double.

L'éther est très-inflammable, soit par l'approche d'un corps enflammé, soit par l'étincelle électrique (21). Il brûle en répandant une flamme beaucoup plus blanche que l'alcool. Pendant la combustion, il se forme de l'acide carbonique, et il se dépose du carbone.

ble et comme huileuse. Cette vapeur disparaît à mesure qu'elle se dissout dans l'air.

(21) *Baumé*, Dissert. sur l'éther, pag. 122, dit que c'est le docteur *Ludoff*, de l'académie de Berlin, qui a le premier enflammé l'éther par l'étincelle électrique.

D'après les expériences de *Lowitz*, confirmées par MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, l'éther se congèle et se cristallise à 35 — 0 de l'échelle de *Réaumur*.

L'éther entre en ébullition, à l'air libre, à 36° 66 centigr. ; et, dans le vide, à 0.

J'ai remarqué, qu'abandonné à lui-même dans des flacons en vidange, il s'altère au bout d'un certain tems, et se transforme, en partie, en acide acétique. Cet effet est augmenté par le contact de la lumière.

J'ai vérifié sa solubilité, et je me suis assuré qu'une partie d'éther sulfurique bien pur se dissout dans quatorze parties d'eau distillée, l'atmosphère étant à 10 + 0. M. le comte de *Lauragais* (22) l'avait fixée à dix parties d'eau pour une d'éther ; la différence de mes résultats prouve que nous obtenons cet éther beaucoup plus pur aujourd'hui.

L'éther se dissout dans l'eau, et il en est à son tour le dissolvant. Trente parties d'éther dissolvent complètement à froid une partie d'eau pure. Cette propriété de l'éther, que *Macquer* a observée le premier, est très-augmentée, ou quand ces deux corps se rencontrent en vapeurs, comme dans la préparation de l'éther, ou par l'effet d'un long contact.

L'éther et l'alcool se mêlent en toutes proportions. Si la quantité d'alcool n'est pas trop considérable, l'addition de l'eau fait reparaître une couche d'éther.

Le soufre et le phosphore sont les deux seuls corps

(22) Aujourd'hui, *duc de Brancas*, pair de France.

combustibles sur lesquels l'éther exerce une action dissolvante.

Trommsdorff avait annoncé la solution du soufre à l'aide de la chaleur ; *Fabre* est parvenu à l'opérer à froid, mais en petite quantité.

Pott (23) parle de la solubilité du phosphore dans l'éther. *Pelletier* a confirmé cette observation ; cependant, je n'ai pu parvenir à en dissoudre la quantité qu'il annonce dans l'éther le mieux rectifié. Suivant *Brugnattelli*, l'addition de l'alcool dans l'éther phosphoré rend la liqueur opaline, et il propose ce moyen de reconnaître si l'éther contient de l'alcool.

L'éther sulfurique n'a pas d'action sur les métaux ; mais il dissout plusieurs sels métalliques, tels que le sublimé corrosif, et le muriate d'or (24). Il agit aussi sur plusieurs dissolutions de sels métalliques. Quand on le mêle, par exemple, avec le muriate de fer tombé en *deliquium*, il prend une belle teinte jaune-verdâtre, et constitue, selon *Klaproth*, la fameuse teinture de *Bestucheff*, nommée aussi *gouttes d'or du général Lamotte*, dont la célèbre impératrice Catherine a, dit-on, payé la recette 5000 roubles (25).

(23) Dissert. sur l'éther, pag. 422.

(24) On a cru que l'éther agissait, dans ce cas, à la manière des huiles essentielles, et qu'il s'opérait une réduction de l'or. M. *Proust* a observé, avec raison, que l'éther, mêlé à la dissolution d'or, s'empare du muriate de ce métal, et laisse l'acide nitrique libre. *Annales de Chimie*, tom. 42, pag. 259.

(25) Cette teinture ne contient pas seulement de l'oxide de

L'éther se mêle très-bien avec l'ammoniaque. Je crois même qu'il s'exerce entre ces deux corps une action chimique que je me propose d'examiner.

On a dit, jusqu'à ce jour, que l'éther était sans action sur les autres alcalis; on verra plus loin qu'il dissout la potasse pure.

Le gaz muriatique oxigéné, aujourd'hui nommé *chlore*, à cause de sa couleur, enflamme l'éther, et il se forme de l'acide carbonique, en même temps qu'il se précipite du carbone.

On ne connaît pas encore très-bien l'action des acides sur l'éther; c'est un sujet d'expériences auxquelles j'ai commencé à me livrer sans avoir pu les suivre; j'en citerai seulement quelques résultats.

L'éther est un des agens les plus précieux de l'analyse végétale, par la propriété qu'il a de dissoudre et de laisser intacts, en s'évaporant, les principes immédiats dont il est chargé. Il dissout facilement les huiles fixes et volatiles, le camphre, les résines, ect. Il a été proposé dans les arts pour la dorure et les vernis, à cause de la propriété qu'on lui a reconnue d'agir sur la dissolution d'or, le succin, le copal et le caoutchouc.

L'éther est encore l'un des grands moyens actuels

fer, comme on l'annonce dans le Dictionnaire de Chimie de *Klaproth* et *Wolf*; mais du muriate de fer avec grand excès d'acide, ainsi que je m'en suis assuré. Il paraît qu'au moment du mélange du muriate de fer liquide avec l'éther, il se forme deux sels, l'un avec excès de base qui reste au fond de l'éther, et l'autre avec excès d'acide qui s'y dissout et le colore.

de la médecine. Il a une véritable affinité pour les matières végétales, et particulièrement pour le sucre, lorsqu'on prolonge le contact de ces deux substances. Cela m'a donné l'idée de faire un sirop d'éther dont les médecins ont fait un grand usage depuis quelques années. L'éther adhère au sucre à tel point, que des cristaux formés au milieu du sirop éthéré, exposés pendant plusieurs jours dans une étuve échauffée à 40°, n'ont pas perdu la saveur et l'odeur de l'éther.

Théorie.

L'éther sulfurique ayant été, pendant long-temps, le seul éther connu, et la préparation des autres étant demeurée imparfaite ou incertaine, on avait généralement considéré cette liqueur comme identique, quel que fût l'acide qui eût servi à la former (25) : et cette opinion a, sans doute, beaucoup retardé les connaissances sur cette partie de la chimie.

Les anciens ont expliqué de différentes manières la formation de l'éther ; mais la plupart des opinions qu'ils ont émises à ce sujet, fondées sur des principes erronés, sont inutiles à rapporter ici.

Le plus grand nombre des chimistes ont cru que cette

(25) Le célèbre *Fourcroy* était encore pénétré de l'idée que tous les éthers étaient de la même nature ; aussi, disait-il, que l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, explique celle de tous les autres acides.

espèce d'huile volatile préexistait dans l'esprit de vin. *Stalh* disait que l'acide vitriolique, absorbant le phlegme de l'esprit de vin, permettait à l'huile de se séparer.

Selon *Juncker*, c'est un esprit dont le phlegme est en partie absorbé par l'acide vitriolique, qui attaque et consume aussi une partie de son huile propre, tandis qu'un peu de cet acide laisse son impression à l'esprit de vin déphlegmé.

Rouelle pensait que les liqueurs éthérées n'étaient que des esprits rectifiés par les acides et qui contenaient des vestiges de cet intermède.

Toutes ces différentes opinions concordent au moins sous ce rapport, que la formation de l'éther a lieu principalement à cause de la forte affinité de l'acide sulfurique pour l'eau.

Schéèle considérait l'éther comme de l'alcool déphlogistiqué; cependant il a été arrêté dans l'explication des phénomènes de l'éthérification, parce qu'il avait aperçu que la même définition ne s'appliquait pas également à tous les éthers. Ainsi que l'ont remarqué le plus grand nombre de ceux qui ont écrit sur cette matière, le célèbre chimiste suédois regardait l'acide sulfurique comme faisant partie constituante de l'éther sulfurique. Cette opinion s'est soutenue pendant très-long-temps.

Le savant *Macquer* est le premier qui ait répandu une vive lumière sur la nature de l'éther sulfurique, et par conséquent de ceux dont nous formons aujourd'hui une première classe. Suivant cet auteur, l'acide sulfurique concentré, mêlé et distillé avec l'esprit de vin, s'empare d'abord de son eau surabon-

dante. De là résulte de l'esprit de vin très déphlegmé qui passe le premier; l'acide vitriolique attaque ensuite l'*eau principe* de l'esprit de vin, au moyen de la chaleur que l'on communique au mélange; et il se forme une liqueur tenant exactement le milieu entre l'esprit et l'huile; puis une autre huile plus caractérisée, qui est l'huile douce du vin. *Macquer* conclut que l'éther contient moins d'*eau principe* et plus d'acide que d'esprit de vin.

Bucquet considérant l'alcool, d'après *Stahl* et *Boërhaave*, comme un fluide composé d'huile, d'acide et d'eau, ne pouvait admettre la théorie de *Macquer*; mais celle qu'il avait imaginée d'après cette composition présumée de l'alcool, était bien moins fondée.

A l'époque de la révolution qui a renversé la théorie de *Stahl*, l'éther fut considéré par quelques chimistes, et particulièrement par *Pelletier*, comme de l'alcool oxigéné aux dépens de l'acide sulfurique ou de tout autre acide susceptible de lui céder son oxigène. C'était exprimer d'une autre manière l'idée de *Schéele*, qui avait le premier ajouté de l'oxide noir de manganèse, dans l'intention de faciliter l'éthérification. Cette opinion que MM. *Dabit* et *Laudet* ont voulu reproduire depuis, en l'opposant à la théorie de MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, était fondée sur des faits mal observés.

Goettling, en 1787, a aussi donné une théorie de l'éthérification. Selon ce chimiste, l'alcool est composé de base de la lumière, d'hydrogène, d'une petite portion de carbone et d'acide végétal incomplet. L'acide sulfurique cède donc à l'hydrogène de l'alcool

une partie de son oxigène, d'où résulte de l'eau ; tandis qu'une autre partie de ce principe complète l'oxigénation de l'acide végétal et le transforme en acide acéteux. L'acide sulfurique devient alors acide sulfureux, et entre en partie sous cette forme avec le carbone, l'hydrogène et la base de la lumière, dans la composition de l'éther, etc.

MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* (26), dans un des plus beaux mémoires qu'offrent nos collections modernes, ont traité de nouveau la grande question de l'éthérification, en prenant pour base le travail de *Macquer*. Voici le détail des expériences sur lesquelles ils appuient leurs explications.

1°. Parties égales d'acide sulfurique concentré et d'alcool rectifié, mêlées ensemble, font monter le thermomètre de Réaumur à 70 degrés. La liqueur se trouble, devient opale, et prend au bout de quelques jours une couleur rouge foncée.

2°. Deux parties d'acide contre une d'alcool élèvent la température à 75 degrés. Le mélange devient sur-le-champ rouge foncé, passe au noir quelques jours après, et exhale une odeur sensiblement éthérée.

3°. Lorsque le mélange à parties égales est échauffé à 78 degrés, la liqueur entre en ébullition et produit l'éther. Il ne se dégage aucun gaz permanent jusqu'à ce que la moitié de l'alcool soit passée en éther ; et jusques-là, il n'y a dans le récipient rien autre chose qu'un peu d'eau avec l'éther.

(26) *Annales de Chimie*, tom. 23, pag. 203 et suiv.



4°. Dès que l'acide sulfureux se manifeste, il ne se forme plus d'éther, mais de l'huile douce, de l'eau et de l'acide acéteux. Lorsque l'acide sulfurique forme à peu près les $\frac{4}{5}$ de la masse, la température est portée à 88 ° et il se dégage du gaz hydrogène carboné (*gaz oléfiant des chimistes hollandais*), et successivement de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'acide carbonique. Ce qui reste alors dans la cornue n'est que de l'acide sulfurique épaissi par du carbone :

De la série des phénomènes précédens, MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* concluent.

1°. Que l'opération de l'éther doit être divisée en trois époques bien distinctes qui n'ont de commun entre elles qu'une formation continuelle d'eau.

2°. Que l'éther se formant sans le concours du calorique, et la précipitation du carbone ayant lieu sans que l'acide sulfurique soit décomposé, cela prouve une action de l'acide sulfurique sur l'alcool toute autre qu'on ne l'avait supposée.

3°. Que dès qu'il se fait de l'éther à froid, par des proportions quelconques d'acide sulfurique et d'alcool, il est évident qu'on changerait complètement une masse d'alcool en éther et en acide végétal, en rendant la quantité d'acide sulfurique assez abondante, et que l'acide sulfurique n'éprouverait par là d'autre changement que d'être étendu d'eau etc.

4°. Qu'il ne faut pas croire cependant que l'éther soit *de l'alcool moins de l'oxigène et de l'hydrogène*; car il se sépare en même temps une quantité de carbone proportionnellement plus grande que celle de l'hydrogène, d'où ils ont conclu que l'éther doit au contraire

être considéré comme de l'alcool, plus de l'hydrogène et de l'oxygène.

MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* observent que, si l'ébullition d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique ne s'opère qu'à 76 °, tandis que l'alcool seul bout à 64 °, c'est par l'effet de l'affinité que l'acide sulfurique exerce sur l'alcool qu'il arrête, qu'il fixe, et dont il favorise la décomposition, d'abord partielle, ensuite complète, suivant les différens degrés de chaleur qu'il éprouve et dont l'élévation trop considérable fait succéder à la formation de l'éther celle de l'huile et du vinaigre, etc.

La nature des produits de la décomposition de l'alcool doit donc varier, suivant la température du mélange, et c'est par cette cause, disent MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, qu'à une certaine époque de l'opération, il ne se forme plus d'éther, mais de l'huile douce, de l'acide acéteux, de l'eau, une plus grande précipitation de carbone, etc. Cette explication leur paraît d'autant plus conforme à la vérité qu'ils croient pouvoir produire à peu près les mêmes effets avec un alcali caustique qui, distillé avec l'esprit de vin, donnerait, suivant eux, une espèce d'éther, une huile douce de vin, et une précipitation de carbone.

MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, pour prouver que la formation de l'huile douce est due à l'augmentation de la température, assurent qu'on empêcherait le développement de l'huile douce, en ajoutant dans l'appareil distillatoire autant d'alcool et d'eau qu'il s'en volatilise, et que, par ce moyen, on convertirait tout l'alcool en éther.

L'éther sulfurique est donc, selon MM. *Fourcroy* et

Vauquelin, le résultat d'une simple réaction des élémens de l'alcool les uns sur les autres, occasionnée par l'acide sulfurique, sans que cet acide éprouve aucune décomposition, tandis que ce même acide est décomposé aussitôt que l'huile douce se dégage. Ils pensent qu'on pourrait éviter la formation de cette huile en entretenant le mélange entre 75 et 78 degrés, et en laissant tomber de temps en temps dans la cornue quelques gouttes d'eau froide.

On est aujourd'hui d'accord sur la prédominance du carbone parmi les élémens de l'éther. *M. Bertholet* a pensé qu'il contenait beaucoup plus d'hydrogène et moins d'oxigène que l'alcool. Selon *Cruikshank*, le carbone se trouve dans l'éther, par rapport à l'hydrogène, comme 5 est à 1; et *M. Théodore de Saussure* l'a estimé à peu près dans les rapports de 3 à 1.

Dans un savant mémoire sur l'analyse de l'alcool et de l'éther, adressé à l'institut en 1807 par *M. de Saussure*, il présente pour résultat moyen de cinq expériences, sur la composition de l'éther sulfurique, les proportions suivantes :

Carbone	58	20
Hydrogène.	22	14
Oxigène.	19	66
	<hr/>	
	100	00

NOUVELLES EXPÉRIENCES.

Action de l'acide sulfurique sur l'alcool.

I^o. EXPÉRIENCE.

DEUX kilogrammes d'acide sulfurique à 65 degrés et demi de l'aréomètre de Baumé (environ 1,665 de pesanteur spécifique) versés rapidement sur un poids égal d'alcool à 36 degrés (environ 0,845,) ont déterminé une forte ébullition. Il s'est dégagé une fumée blanche abondante, d'une odeur extrêmement forte et très-agréable d'esprit de vin. Un thermomètre de Réaumur, qui se trouvait plongé dans la liqueur, est monté à 84 degrés (27). Après le mélange, la liqueur était à peine colorée.

II^o. EXPÉRIENCE.

Un mélange semblable pour lequel on a substitué

(27) En pareille circonstance, MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* n'ont observé que 70 deg.; cela tient sans doute à ce que j'ai opéré sur des masses plus considérables, et fait le mélange plus rapidement. Quant à la différence du calorique dégagé relativement à la masse des matières, plusieurs essais m'ont prouvé qu'elle n'avait lieu que jusqu'à un certain point. J'ai remarqué également qu'en agissant sur de petites quantités, l'air environnant et les vaisseaux dans lesquels on opère, s'emparent si rapidement du calorique, qu'il est très-difficile de saisir le moment de la plus haute température, ou même d'arriver à la produire.

de l'alcool qui avait séjourné sur de la chaux vive (28), afin de le priver d'une certaine quantité d'acide acétique que l'alcool rectifié sans intermède contient le plus souvent, décanté ensuite, et rectifié au bain marie sur un dixième de son poids de muriate de chaux, a présenté les mêmes phénomènes, à l'exception que le mélange était plus blanc, quoique le thermomètre se fût élevé à un degré de plus que dans la première expérience. Ce mélange, distillé immédiatement dans un appareil approprié, a fourni : 1°. un vingtième de l'alcool employé sans altération; 2°. de l'alcool mélangé d'éther (29); 3°. en-

(28) Les anciens avaient recommandé de distiller l'alcool sur de la chaux vive, afin de le rendre plus pur, plus déphlegmé et surtout dépouillé d'une *partie huileuse* qu'ils supposaient y exister. M. Gay-Lussac, dans les Mémoires de la Société d'Arcueil, a proposé depuis, cette terre, ainsi que la baryte, pour obtenir l'alcool absolu de Richter. L'alcool rectifié sur ces bases est peut-être un agent très-convenable dans quelques cas d'analyses, et il constitue sans doute chimiquement un véritable alcool entièrement privé d'eau; mais il diffère essentiellement, pour l'odeur et la saveur, de celui qui a été distillé sans intermède, au bain marie, ou simplement sur du muriate de chaux pur et desséché. Dans l'opération qui nous occupe, par exemple, un *gourmet* d'éther s'apercevra bien si l'alcool qui a été employé pour le faire n'a pas subi l'action simultanée des bases alcalines et de la chaleur. Il n'en est pas de même de celui qui a éprouvé leur contact à froid, mais qu'on a décanté avant la rectification.

(29) Il n'y a pas d'état intermédiaire entre l'alcool absolu et l'éther sulfurique, ou des autres éthers de la première classe; ainsi l'éther est parfait et doué de tous ses caractères, ou son imperfection tient à un état de mélange.

fin de l'éther presque pur, mais ce n'est que lorsque la proportion d'alcool contenue dans le mélange est réduite d'un quart au moins. C'est alors le véritable moment de l'éthérisation qui continue jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit devenu au moins double en quantité, par le progrès de la distillation. Au moment où l'éther a cessé de se former, et lorsqu'on a craint de voir succéder d'autres produits, on a fait arriver goutte à goutte une certaine quantité d'eau dans la cornue. Cette addition d'eau a paru empêcher ou au moins retarder le dégagement de l'huile douce et de l'acide sulfureux; mais elle n'a pas augmenté la quantité d'éther, et la petite proportion de ce liquide qui a passé alors, simplement dégagée et non formée, était accompagnée d'une très-grande quantité d'eau.

III^e. EXPÉRIENCE.

Un kilogramme d'alcool à 40 degrés et un kilogramme d'acide sulfurique concentré à 66 degrés, mélangés lentement et avec beaucoup de précaution, en ajoutant très-peu à la fois d'alcool au milieu de la totalité de l'acide (30), de manière à ne pas élever la température au-delà de 30 degrés, est resté parfaitement

(30) Il est plus facile d'éviter le développement de la chaleur en ajoutant peu d'alcool à beaucoup d'acide, qu'en mettant l'acide peu à peu dans l'alcool. On peut encore faciliter le mélange à froid en plongeant à mesure le vase dans la glace, ou seulement en l'agitant dans un baquet plein d'eau froide.

blanc , et n'avait pas changé d'état , ni acquis l'odeur de l'éther au bout de plusieurs mois.

Chauffé rapidement dans le même appareil pour en retirer l'éther , il a présenté les mêmes phénomènes que dans l'expérience précédente. Lorsqu'on a craint de voir cesser l'éthérification , le produit étant à peu près égal à la moitié de l'alcool contenu dans ce mélange , on a fait arriver peu à peu de nouvel alcool au milieu de la liqueur restant dans la cornue. Cette addition faite avec soin et prolongée de manière à entretenir le plus possible les proportions telles que l'acide sulfurique ne formât pas les deux tiers de la masse , a favorisé l'éthérification au point que le produit a été doublé, sans avoir contracté la moindre odeur ni aucune saveur étrangère à l'éther ; sans qu'il y ait eu par conséquent d'huile et d'acide sulfureux de formés, non plus que du carbone précipité. Le résidu avait pris une teinte rougeâtre. L'analyse n'y a démontré que de l'acide sulfurique , de l'alcool et de l'eau.

IV^e. EXPÉRIENCE.

500 grammes d'acide sulfurique à 66° et autant d'alcool à 40 , mélangés comme il vient d'être dit, sans produire ni chaleur ni coloration , ont été échauffés brusquement à feu nu , jusqu'à ce qu'il ait passé un peu d'éther, et refroidis ensuite rapidement , par l'application de linges mouillés sur la cornue , le mélange refroidi était parfaitement blanc , quoiqu'il eût acquis une très-forte odeur d'éther. Il a été saturé par une solution de potasse caustique , et soumis de nouveau

à la distillation au bain marie, jusqu'à siccité. Le produit fortement éthéré et d'une odeur très-agréable, rectifié sur du muriate de chaux, pour le dépouiller d'eau, d'alcool et d'un peu d'acide sulfurique qui s'était trouvé entraîné, a fourni 115 grammes d'éther parfait.

Le résidu composé de sulfate de potasse, ne contenait pas un atôme de charbon, aucun dégagement gazeux n'avait eu lieu dans tout le cours de cette opération, à l'exception d'un peu d'acide carbonique qui se trouvait dans la potasse. La quantité de potasse nécessaire à la saturation de l'acide sulfurique qui avait servi dans ce cas, a paru à peu près égale à celle qui a été absorbée dans une expérience comparative sur l'acide sulfurique pur.

V^e. EXPÉRIENCE.

On a mêlé en un instant un kilogramme d'alcool à 40° avec deux kilogrammes d'acide sulfurique à 66°; la chaleur dégagée de ce mélange, a fait monter le thermomètre de Réaumur à 88°. A l'odeur d'alcool qui s'est manifestée d'abord, a bientôt succédé celle de l'éther; et ce mélange, qui n'avait d'abord qu'une couleur de bière, était devenu d'un brun foncé au bout de quelques heures et avait contracté une odeur bitumineuse.

VI^e. EXPÉRIENCE.

Un kilogramme d'alcool à 40°, ajouté peu à peu et par intervalles, à deux kilogrammes d'acide sulfurique à 66°, avec la précaution déjà citée de fractionner les quantités d'alcool de manière à n'exciter qu'une très-

faible chaleur et à ne pas colorer le mélange, s'est conservé parfaitement blanc, sans avoir acquis la moindre odeur d'éther.

Ce mélange, soumis à la distillation, ne s'est coloré sensiblement que lorsqu'il a commencé à bouillir. Il est passé d'abord une petite quantité d'éther, mais presque immédiatement, de l'huile, de l'acide sulfureux et tous les produits connus de l'opération ordinaire de l'éther poussée jusqu'à la fin.

VII^e. EXPÉRIENCE.

500 grammes d'alcool ayant été combinés peu à peu avec 1500 grammes d'acide sulfurique, de manière à éviter l'élévation de température, comme il a déjà été dit, il ne s'est manifesté aucune action chimique et le mélange est resté incolore et sans odeur autre que celle de l'alcool qui même n'y était pas très-sensible.

Distillée à feu nu, cette liqueur n'a pas fourni un atôme d'éther; mais de l'*huile douce pesante*, de l'acide sulfureux liquide et gazeux. La masse est devenue noire et très-charbonneuse, il s'est dégagé de l'acide carbonique et de l'hydrogène per-carburé. Le dégagement de gaz était si abondant, que la matière se boursoufflait sans cesse et qu'il a fallu beaucoup de temps pour conduire l'expérience jusqu'à la fin.

VIII^e. EXPÉRIENCE.

100 grammes d'alcool ont été mêlés peu à peu avec 800 grammes d'acide sulfurique concentré sans qu'il y ait eu ni chaleur sensible ni coloration, et le mélange parfaitement blanc était entièrement inodore. Ce mé-

lange distillé comme dans l'expérience VII, ne s'est également coloré que lorsque la matière était prête à bouillir; mais alors, en un instant, toute la masse s'est charbonnée et boursoufflée. Le premier produit était composé de quelques gouttes d'huile, de beaucoup d'acide sulfureux, etc. Le résidu ne contenait que de l'acide sulfurique et du charbon.

IX^e. EXPÉRIENCE.

Action de l'Acide sulfurique et autres, sur l'Ether sulfurique.

Si on ajoute une très-petite quantité d'acide sulfurique concentré à de l'éther sulfurique, il n'y a pas de mélange, malgré la plus forte agitation; et par le moindre repos, la liqueur se sépare en deux couches distinctes. On aperçoit seulement que la couche inférieure a un peu augmenté de volume. En continuant d'ajouter de nouvel acide sulfurique et d'agiter, on parvient à effectuer le mélange qui s'opère tout à coup sans se colorer, quoiqu'avec dégagement de calorique, lorsque les proportions des deux liquides sont devenues à peu près égales en poids.

Si, au contraire, on ajoute peu à peu l'éther sulfurique à l'acide sulfurique, il se dissout à mesure, et il peut être ainsi mélangé en toutes proportions. Il n'y a pas de coloration quand l'addition se fait insensiblement et sans élever la température. La moindre négligence, sous ce rapport, donne lieu à une belle couleur rose. J'ai ajouté, de cette manière, 100 grammes d'éther sulfurique à 50 grammes d'acide sulfurique; et

quoique ; dans cette expérience , l'acide se soit trouvé d'abord dans le rapport de cent parties d'acide contre une d'éther , il n'y a pas eu d'action chimique , par la seule raison , comme dans les expériences sur l'alcool , qu'il n'y a pas eu d'élévation de température suffisante pour la déterminer.

Si on distille un mélange incolore de parties égales d'acide sulfurique et d'éther sulfurique , le liquide ne se colore qu'au moment où il entre en ébullition , c'est-à-dire , à 55 degrés. Jusques-là il n'est passé dans le récipient qu'un peu d'éther échappé à l'action de l'acide. En même temps que le mélange noircit , il se dégage de l'huile (31) , de l'eau , de l'acide acétique , et la matière ne tarde pas à se colorer de plus en plus , et à se charbonner. C'est alors que l'acide sulfureux se manifeste , ainsi que l'acide carbonique et l'hydrogène carboné ; et que le mélange se boursouffle avec la plus grande facilité. Si on arrête l'opération , le résidu ressemble à de la poix liquide ;

(31) Cette huile , qu'on est convenu d'appeler *huile douce de vin* , plonge au fond de l'eau dans cette expérience , comme celle que j'ai obtenue toutes les fois que j'ai *proportionné* le mélange de manière à ne pas former d'éther. Cette espèce d'huile *pyrogénée* de l'esprit de vin ou de l'éther décomposés par le feu , sous l'influence de l'acide sulfurique , est donc une *huile pesante* , toutes les fois qu'elle n'est pas combinée à l'éther , dont il est si difficile de la séparer , même par la distillation , malgré la différence de leur pesanteur relative , et de leur volatilité. Il sera donc plus facile maintenant de l'examiner sans être obligé , pour l'avoir isolée , de lui faire éprouver la saponification , opération qui doit la dénaturer.

si on la continue avec ménagement, il se réduit à l'état d'un simple mélange d'acide sulfurique et de charbon.

L'acide nitrique ne se mêle pas à l'éther sulfurique, et il n'y a pas d'action à froid, même au bout de plusieurs jours, entre ces deux fluides, si l'éther ne contient pas d'alcool. A chaud, au contraire, l'action est extrêmement vive, et l'opération dangereuse à vaisseaux clos. Il y a dégagement de gaz nitreux et d'acide carbonique, formation d'acides nitreux, oxalique et acétique.

L'acide muriatique dissout l'éther sulfurique, sans former d'éther muriatique, si l'éther sulfurique est bien rectifié. L'eau ne sépare pas l'éther de sa solution muriatique.

L'acide acétique concentré dissout aussi très-bien l'éther sulfurique. Ainsi que les deux acides précédens, il ne transforme l'éther sulfurique en éther acétique, que relativement à la quantité d'alcool qu'il pourrait contenir. Si on ajoute de l'eau à un mélange d'acide acétique et d'éther, on fait reparaître une couche d'éther sulfurique.

X. EXPÉRIENCE.

Action de la Potasse sur l'Alcohol.

Après avoir disposé un petit appareil de distillation composé d'une cornue tubulée, d'un ballon, d'un flacon d'eau de chaux, et terminé par la cuve pneumatochimique, on a introduit dans la cornue 50 gramm. de potasse pure, et 15 gramm. d'eau distillée. Lorsque, par l'application de la chaleur, la solution de la potasse a eu lieu, et qu'elle a été prête à bouillir, on a fermé la tu-

bulure de la cornue par un tube plongeant dans la liqueur, et portant un bouchon à sa partie supérieure. Par le moyen de ce tube, 25 gramm. d'alcool à 40 degrés ont été introduits par gouttes au milieu de l'alcali; il se formait, à la surface du mélange, des vapeurs qui donnaient lieu à la condensation d'un liquide dans le récipient.

Lorsque le produit a été à peu près égal à l'alcool employé, on l'a séparé pour l'examiner. Son odeur était celle de l'alcool, tenant de la potasse. Du reste, il ne paraissait avoir subi aucune altération.

Le même alcool a été introduit jusqu'à trois fois, de la même manière, afin de lui faire subir, autant que possible, le contact d'une solution concentrée de potasse chaude. L'alcool a fini par éprouver une sorte de fixation; le produit est devenu plus aqueux et moins suave; il est passé dans l'eau de chaux un peu d'acide carbonique, que la chaleur aura empêché de se combiner entièrement avec la potasse.

La masse refroidie, grisâtre, effervescente avec les acides, s'est dissoute dans l'eau distillée, à l'exception de quelques flocons noirâtres, très-légers, insipides et insolubles. La solution saturée d'acide sulfurique a déposé du sulfate de potasse; quelques traces d'une matière grasse concrète, nageaient à sa surface, en trop petite quantité cependant pour être recueillies et examinées. Cette solution, filtrée et distillée, a fourni de l'alcool, quoique la potasse eût été échauffée au point de volatiliser l'eau qui avait servi à la dissoudre. Il paraît donc que la potasse manifeste dans cette circonstance une véritable affinité

pour l'alcool; qu'elle a diminué sa volatilité jusqu'à un certain point, et favorisé l'action de la chaleur, de manière à opérer la décomposition d'une petite quantité de cet alcool. On sait que la potasse, placée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, sert à décomposer l'alcool. Mon expérience offre les mêmes résultats à un degré moins complet; mais elle me semble propre à détruire l'idée d'une action moyenne, éthérifiante, analogue à celle qu'exercent les acides fixes.

XI^e. EXPÉRIENCE.

Action de la Potasse sur l'Éther sulfurique.

L'action des alcalis sur l'éther sulfurique n'est pas très-connue; elle avait été l'objet de mes recherches, mais je n'ai pas eu le temps de m'y livrer. Je me suis assuré cependant de la solubilité de cet alcali dans l'éther.

Quarante grammes d'éther sulfurique ont été versés dans un flacon sur dix grammes de potasse fondue, et abandonnés à un contact de plusieurs mois. Ils ont présenté les phénomènes suivans : La potasse était délitée et comme pulvérulente; l'éther avait pris une légère teinte jaunâtre; sa pesanteur spécifique était augmentée, son odeur était très-suave; en mettant sur la langue une petite quantité de cet éther, il s'évaporait et laissait l'impression brûlante de la potasse.

Vingt-cinq grammes de cet *éther potassé*, abandonnés dans une capsule de verre, à une évaporation spontanée, ont laissé pour résidu un gramme de potasse caustique cristallisée.

A chaud, la potasse a sur l'éther une action à peu près semblable à celle qu'elle exerce sur l'alcool. En faisant passer de l'éther dans une solution de potasse chaude, semblable à celle qui a été employée pour l'alcool, et de la même manière, il y a eu plus de carbone de séparé, et l'odeur de l'éther est devenue très-désagréable.

RÉCAPITULATION.

DES expériences que je viens de rapporter, j'essayerai de tirer quelques conséquences générales applicables à la préparation et à la théorie de l'éther sulfurique. Elles modifieront nécessairement la manière dont on explique aujourd'hui la formation de cet éther, ainsi que celle des autres éthers de la première classe.

Il me semble qu'on a eu tort de confondre jusqu'à ce jour les phénomènes propres de l'éthérification avec ceux qui lui succèdent, quand on pousse l'opération au-delà d'un certain terme, et qui, étant réellement étrangers à la formation de l'éther, ne peuvent par conséquent servir de base à sa théorie.

L'éthérification ne doit pas non plus se diviser en trois époques, comme on l'a pensé en dernier lieu, quoique, sous un autre point de vue, l'acide sulfurique se comporte de trois manières bien distinctes avec l'alcool; mais une seule est évidemment relative à la production de l'éther. Ainsi on a vu, 1°. qu'à froid, il y a combinaison, sans décomposition et sans altération réciproque; 2°. qu'à l'aide de la chaleur, il y a formation d'éther, si la température excède 80 °, et si les propor-

tions sont au moins d'une partie d'alcool contre deux parties d'acide sulfurique ; 3°. enfin , le troisième mode d'action se manifeste lorsque la proportion relative d'acide sulfurique est au-delà du terme que nous avons reconnu propre à la formation de l'éther. L'ordre d'affinité change alors ; l'action de l'acide sulfurique devient toute différente , et l'opération se trouve soumise à d'autres lois. On n'obtient plus un atome d'éther , mais de l'eau , une huile pyrogénée particulière (32) , de l'acide acétique , du gaz hydrogène oxycarburé , selon M. de Saussure , mais réellement *percarburé* , et du charbon (33). Ce sont-là les produits de toute matière végé-

(32) *Crollius*, *Cordus* et plusieurs autres chimistes attribuaient l'huile douce à l'huile de vitriol , et l'appelaient , pour cette raison , *soufre de vitriol* , *huile douce de vitriol*. *Libavius* et *Willis* l'ont considérée comme uniquement formée aux dépens des éléments de l'alcool. On sait très-bien aujourd'hui qu'elle est de nature végétale.

Hellot dit qu'elle est tantôt légère , tantôt pesante , mais que lorsqu'elle plonge au fond , c'est qu'elle est combinée à de l'acide sulfureux.

Baumé la dépouillait de cet acide par le sous-carbonate de potasse ; il ajoute qu'alors elle devient légère , mais que sa quantité est très-réduite. J'ai entièrement privé l'huile douce d'acide sulfureux , en l'agitant avec une solution de carbonate de potasse neutre et ensuite avec de l'eau distillée , elle est devenue très-blanche , mais elle a conservé la propriété de rester au fond de l'eau. Celle qui surnage l'eau est toujours mêlée d'éther.

(33) L'acide sulfureux est également étranger à l'éthérification et aux produits de l'alcool décomposé ; il est mis à nu par le sim-

taie décomposée par le feu; il est constant que, dans cette circonstance, l'alcool est entièrement décomposé (34) par la chaleur, sous l'influence de l'acide sulfurique auquel il doit la fixité qu'il a acquise.

MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* ont observé que l'acide sulfurique exerce son action sur l'alcool, en diminuant sa volatilité, et il devient d'autant plus fixe, que la proportion d'acide augmente dans le mélange, qui acquiert, par cette raison, une plus grande densité.

On a vu également que l'éther sulfurique ne se forme jamais à froid, quelles que soient les proportions d'acide et d'alcool, et que la petite quantité retirée d'un mélange instantané de deux parties d'acide sur une d'alcool, n'a lieu que parce qu'il se dégage une quantité de calorique, négligée par MM. *Fourcroy* et *Vauquelin*, mais cependant à peu près égale à celle qui met en ébullition le mélange ordinaire auquel on applique une chaleur étrangère.

L'augmentation des proportions d'acide sulfurique

ple effet du contact de l'acide sulfurique et du charbon à une haute température.

(34) Peut-être même tout l'alcool qui se trouve alors dans le mélange, est-il à l'état d'éther; car il résulte de la quatrième expérience, que j'ai rapportée, qu'il se trouve une très-grande quantité d'éther formé, au premier moment de l'ébullition, puisqu'on en a retiré beaucoup plus après la saturation de l'acide qu'on n'en avait obtenu auparavant. Il est donc probable qu'il est un moment où tout l'alcool est transformé en fluide éthéré, et que la distillation ne sert plus alors qu'à en opérer le dégagement.

serait donc un mauvais moyen de transformer tout entière une quantité quelconque d'alcool en éther, puisque, d'une part, il est déjà prouvé que l'action serait nulle à froid; et qu'on ne ferait pas d'éther, mais immédiatement de l'huile douce, en distillant ensemble trois parties ou plus d'acide sulfurique avec une partie d'alcool. La 3^e. expérience prouve au contraire qu'il suffit de s'opposer à la prédominance de l'acide, et de maintenir des proportions convenables, pour que l'éthérification n'ait d'autre terme que le moment où l'acide sulfurique se trouve trop affaibli par l'eau soustraite et formée aux dépens de l'alcool. Ce résultat trouvera surtout son application, pour apporter plus d'économie dans la fabrication de l'éther sulfurique, et dans l'amélioration de ce produit qu'il sera plus facile d'obtenir pur.

MM. *Fourcroy* et *Vauquelin* avaient observé, avec raison, que l'éther sulfurique se forme sans que l'acide sulfurique éprouve aucune espèce de décomposition; et mes expériences confirment, sous ce rapport, l'opinion de ces deux célèbres chimistes. Il n'en est pas de même de la précipitation du carbone, que ces savans ont regardée comme une condition essentielle de l'éthérification, et sur laquelle ils ont fondé leur théorie. Ma quatrième expérience est une preuve évidente que l'acide sulfurique peut transformer l'alcool en éther, sans séparation de carbone, et sans qu'il se forme autre chose que de l'éther et de l'eau.

C'est donc par l'effet d'un mode d'action, qui jusqu'à ce jour n'est commun à aucune autre substance con-

nue (35), et surtout d'une grande affinité pour l'eau, augmentée par la chaleur, que l'acide sulfurique, ainsi que plusieurs autres acides fixes, agissent sur l'alcool, en lui enlevant une partie de l'hydrogène et de l'oxygène qui le constituent. C'est-là le seul changement qu'il paraît éprouver pour se transformer en éther. Cette théorie se rapporte d'ailleurs très-bien avec le mode de composition admis par M. de Saussure sous le rapport de la *surcarbonisation* de l'éther relativement à l'alcool.

Cette explication très-simple a du rapport avec l'opinion du célèbre *Macquer*, qui regardait l'éther comme de l'alcool privé d'une certaine quantité de son *eau principe*. A l'époque où *Macquer* écrivait, on admettait une certaine proportion d'eau de composition dans les corps; mais aujourd'hui on ne peut admettre que la séparation d'éléments propres à la former. Nous dirons donc que l'alcool ne diffère de l'éther que par la soustraction d'une certaine quantité d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions convenables pour former de l'eau (36); et l'éther sera tout simplement de l'alcool

(35) La dixième expérience a prouvé qu'on a eu tort de comparer l'action des alcalis à celle des acides, sous le rapport de l'éthérisation. La potasse ou toute autre substance, susceptible de se combiner avec l'alcool au point de le rendre moins volatil et de lui faire éprouver l'impression d'une forte chaleur, ne sert qu'à favoriser sa décomposition, qui est partielle ou complète, selon l'état de concentration de l'alcali et de la température qu'elle lui fait éprouver.

(36) Ne serait-on pas tenté d'admettre l'eau elle-même, dans un

moins de l'hydrogène et de l'oxigène, ou, ce qui est à la rigueur la même chose, de l'alcool plus du carbone.

Application à la préparation de l'Éther sulfurique.

On n'est pas entièrement d'accord sur la préférence que mérite, pour la fabrication de l'éther, telle ou telle espèce d'alcool. *Stahl, Kunckel, Baumé* ont expressément recommandé sa rectification préalable sur de la chaux vive, non-seulement pour le dépouiller de l'eau, mais particulièrement de ses *parties huileuses*, et ils observent que le mélange se colore beaucoup moins avec l'alcool traité par la chaux qu'avec celui qui a été rectifié sans intermède. Cette différence peut être exacte pour les esprits de grains qui contiennent quelquefois une matière vé géto-animale unie à l'acide acétique; mais le bon alcool retiré du vin n'a pas le même inconvénient; s'il rougit les couleurs bleues végétales, il faut le

état particulier de combinaison, parmi les principes constituans de l'alcool, aussi bien que ses élémens, dans des proportions exactes pour la former; aujourd'hui surtout qu'on reconnaît l'existence de l'eau combinée dans plusieurs substances, telles que la potasse fondue, le verre phosphorique, et tout ce qu'on désigne sous le nom d'*hydrates*. *M. Berthollet*, en rendant compte du mémoire de *M. de Saussure* (*Annales de Chimie*, tom. 62, pag. 225), ne serait pas très-éloigné d'admettre de l'eau toute formée, dans la composition de l'alcool absolu. Il observe cependant qu'on ne pourrait expliquer la légèreté de ce liquide, si la grande quantité d'eau qu'on en retire s'y trouvait en nature.

laisser séjourner sur la chaux avant que de le rectifier, mais éviter de le distiller sur cette terre ou sur des alcalis qui, par le concours de la chaleur, lui communiquent une saveur désagréable.

Les uns conseillent, pour faire le mélange, de verser l'esprit de vin dans l'acide ; d'autres, et c'est le plus grand nombre, ont pensé qu'il vaut mieux ajouter l'acide à l'esprit de vin. L'une ou l'autre méthode est assez indifférente, si on verse les deux liqueurs tout à la fois ; mais il y aurait de l'inconvénient à verser l'alcool dans l'acide, si la quantité ajoutée était suffisante pour développer une forte chaleur ; car on formerait nécessairement, par l'effet des proportions actuelles, un peu d'huile dont toute la masse d'éther serait imprégnée. Si, au contraire, on ajoute par portions l'acide sulfurique dans l'alcool, on ne craint pas, malgré la chaleur, que le même effet ait lieu.

Je me suis servi de l'espèce d'entonnoir particulier, au moyen duquel j'ai obtenu les deux autres éthers de la première classe, pour améliorer et augmenter le produit dans l'opération de l'éther sulfurique (37). Je me suis aperçu d'ailleurs qu'il y avait beaucoup d'inconvéniens à mettre du charbon à nu, ce qui n'a jamais lieu sans la formation d'un peu d'huile, qui n'est pas apparente dans une masse d'éther, mais dont on retrouve le plus souvent la saveur et l'odeur, malgré la rectification. J'ai donc cherché le moyen de faire beaucoup d'éther sans donner naissance aux autres produits qui passent après lui et

(37) Annales de Chimie, tom. 62, pag. 242.

particulièrement à l'huile douce et à l'acide sulfureux. Pour arriver à ce résultat, il suffit de conserver et d'entretenir dans le mélange les proportions plus convenables à la formation simultanée de l'eau et de l'éther. Il faut pour cela qu'il y ait toujours au-delà d'une partie d'alcool contre deux parties d'acide sulfurique.

J'ai adopté les proportions de six parties d'acide sulfurique et de cinq d'alcool, mais par le fait j'emploie dix parties d'alcool contre six d'acide sulfurique : je retire ainsi beaucoup moins d'alcool antérieurement à l'éther, que lorsqu'on emploie parties égales, et j'ai par conséquent moins de perte et une liqueur plus éthérée. Voici comment je propose d'opérer.

On place sur un bain de sable une grande cornue de verre tubulée ; on y ajuste un fort tube de verre de cinq à six centimètres de diamètre, et long d'un mètre environ, qui traverse un baquet rempli d'eau froide et mieux encore de neige ou de glace ; l'extrémité du tube condenseur entre dans le col d'un grand flacon d'où la communication est établie au moyen d'un tube de sûreté de *Welter*, avec un second flacon rempli d'eau ou d'alcool. On introduit dans la cornue 12 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 degrés ; on place ensuite celui des entonnoirs à double robinet, dont la garniture est en cuivre sur la tubulure de la cornue, de manière que sa tige traverse l'acide sulfurique, et descende près du fond de la cornue ; on introduit alors rapidement 10 kilogrammes d'alcool à 38°, ou même à 40° qui, par le moyen de l'entonnoir arrivent au travers de l'acide.

Le mélange s'opère très-bien, quoiqu'avec violence,

et il se colore très-peu , si l'introduction de l'alcool a été prompt. On soutient de suite la distillation par du feu placé sous la cornue , de manière à entretenir l'ébullition ; et sitôt qu'on a retiré environ deux kilogrammes de produit , on commence à introduire , goutte à goutte , toujours à l'aide de l'entonnoir plongeant qui fait alors fonction de réservoir , 10 kilogrammes de nouvel alcool , en se réglant autant que possible pour la quantité qu'on ajoute , sur celle qui passe dans le récipient. En soignant cette opération , on retirera 15 kilogrammes de liqueur éthérée , extrêmement suave , homogène et limpide , marquant environ 50 degrés , dans laquelle on ne distinguera aucune trace d'huile douce ou d'acide sulfureux , et laquelle fournira , par une simple rectification , sur un dixième de muriate de chaux desséché , 9 à 10 kilogrammes d'excellent éther. Le résidu de l'opération ne contiendra pas de charbon précipité ; il sera de couleur de bière et transparent ; il pourra servir , en le distillant de nouveau , à former la liqueur d'*Hoffmann* ou différens sulfates.

Rectification.

Si , par l'effet de quelqu'inexactitude dans l'application de ce procédé , on avait déterminé la formation d'un peu d'huile ou d'acide sulfureux , il serait préférable à toute autre méthode , même plus économique , (ce qui doit être une faible considération quand il s'agit d'un médicament énergique) , d'agiter à froid (38) le

(38) Il faut bien éviter de rectifier l'éther en le distillant sur de la potasse caustique , car , outre qu'il entraîne un peu d'alcali dans

produit brut avec une solution concentrée de potasse pure, qu'on y ajouterait peu à peu, jusqu'à ce que toute odeur étrangère à l'éther, ait cessé de se manifester; et à le distiller ensuite sur du muriate de chaux pour le dépouiller de l'alcool et de l'eau qui lui seraient encore unis.

2°. ÉTHER PHOSPHORIQUE.

ON a douté long-temps de la possibilité de transformer l'alcool en éther, par le moyen de l'acide phosphorique. *Schéèle* l'avait tenté sans succès. MM. les académiciens de Dijon n'ont pas été plus heureux, et il paraît même qu'ils s'étaient servi d'acide phosphoreux, si l'on en juge par les propriétés, et surtout par l'odeur, qu'ils ont annoncées. *Lavoisier*, sans être parvenu à produire de l'éther phosphorique, était porté à croire qu'il était possible de le former. Enfin *Boudet* jeune, d'après un mémoire sur le même sujet, lu à la Société de Pharmacie de Paris, et inséré dans le 40^e. vol. des *Annales de Chimie*, a obtenu une liqueur éthérée, plus légère que l'alcool, mais entièrement soluble dans l'eau, et quelques-uns des phénomènes de l'éthérification, en distillant, à plusieurs reprises, un mélange de parties égales d'acide phosphorique et d'alcool. Il n'y a pas de doute, que le produit recueilli par *Boudet*, ne contînt réellement une petite quantité d'éther; mais

la distillation, la potasse pure agit à chaud sur l'éther au point d'altérer sa saveur, tandis qu'à froid c'est l'agent le plus propre à se combiner avec l'huile et l'acide qui peuvent s'y rencontrer.

comme il n'était pas parvenu à l'isoler, on était resté incertain si l'acide phosphorique avait réellement la propriété de transformer l'alcool en un véritable éther.

J'ai repris ce travail, et dans un mémoire lu à la première classe de l'Institut, le 23 mars 1807, j'ai présenté un éther phosphorique, entièrement identique à l'éther sulfurique, et auquel s'appliquent complètement les modifications que je propose à la théorie de l'éther sulfurique sur laquelle il a lui-même contribué à m'éclairer.

Le peu de succès de ceux qui m'avaient précédé, me fit appliquer à la formation de l'éther phosphorique, un acide plus concentré, et une température plus élevée qu'il n'est à la rigueur nécessaire pour réussir. Aussi avais-je obtenu, comme dans l'opération de l'éther sulfurique poussée trop loin, des résultats que j'ai considérés depuis comme inutiles ou même nuisibles à la bonté de l'éther. Maintenant, au lieu d'acide phosphorique très-concentré, et amené à la consistance du miel, je l'emploie moins rapproché; ce qui a rendu mon opération plus simple, plus facile et moins compliquée.

Après avoir disposé, à cet effet, un appareil semblable à celui que j'ai adopté pour l'éther sulfurique, j'introduis, dans la cornue, 1000 gramm. d'acide phosphorique pur à 1,460 de pesanteur spécifique. Je fixe ensuite, sur la tubulure de la cornue, l'espèce particulière d'entonnoir, dont j'ai fait alors la première application (39), de manière que son tube inférieur arrive au

(39) Voyez la planche, Annales de Chimie, tom. 63, Bulletin de Pharmacie, tom. 3.

fond de l'acide phosphorique. Lorsque les luts sont appliqués, et le récipient entouré de glace, j'échauffe l'acide à 90° , et je fais arriver à travers, par portions, 1000 gramm. d'alcool à 40° . A chaque addition d'alcool, la matière bouillonne avec force, et une partie de l'alcool passe dans le récipient, sans autre altération que d'être affaibli par un peu d'eau qui s'évapore en même temps que lui. Il faut séparer cet alcool, qui est environ la quatrième partie de la quantité employée. Lorsque les trois quarts de l'alcool sont introduits, on voit qu'il commence à se combiner avec l'acide phosphorique, et l'ébullition devient moins tumultueuse, plus générale, et composée d'une foule de petites bulles qui partent de toute la surface de la liqueur. C'est alors que l'éthérification s'opère. J'ai observé qu'en récohabitant plusieurs fois de l'alcool à 40° , sur de l'acide phosphorique au degré de concentration que j'indique, ces deux liqueurs finissent par se combiner et fournir une certaine quantité d'éther. On continue la distillation jusqu'à ce que le second produit s'élève à environ 300 grammes. Jusques là, il n'y a pas de précipitation de charbon, ni dégagement de gaz. Si on continue plus long-temps, on obtient encore de l'éther, de l'huile, de l'eau chargée d'acide acétique, et le mélange, qui jusques là ne s'était pas coloré, passe insensiblement au noir. Si on fait l'examen du résidu, on le trouve uniquement composé d'acide phosphorique, d'une matière charbonneuse, et d'un peu de silice enlevée à la cornue. Il suffit de chauffer ce résidu avec un dixième d'acide nitrique, pour le rendre propre à servir de nouveau à la même opération.

Le second produit, que nous avons désigné comme le meilleur, contient encore beaucoup d'alcool et un peu d'eau. Il fournit, par la rectification, sur moitié de son poids de muriate calcaire desséché, environ 150 grammes d'éther absolument semblable à l'éther sulfurique pour l'odeur, la saveur, la volatilité, la pesanteur spécifique; enfin, possédant exactement toutes les propriétés physiques et chimiques que nous avons reconnues à ce dernier éther.

L'action de l'éther phosphorique, comme médicament, a probablement la même analogie. Les médecins s'occuperont sans doute de la constater. Je proposerai, en attendant, d'employer la solution de phosphore dans l'éther phosphorique, pour la préparation de l'éther phosphoré, qui prendrait alors le nom d'*éther phosphorique phosphoré*.

3°. ÉTHER ARSÉNIQUE.

L'acide arsénique se mêle moins facilement encore que l'acide phosphorique avec l'alcool; et ces deux substances paraissent peu propres à se combiner. C'est sans doute ce qui a déterminé l'illustre *Schéële* à placer cet acide parmi ceux qui sont incapables de produire l'éthérification. Il ne paraît pas que d'autres chimistes fussent parvenus à rien obtenir d'analogue à l'éther, par l'action réciproque de l'acide arsénique et de l'alcool, lorsque le 11 mars 1811, je soumis au jugement de l'institut un mémoire sur cet objet, que la classe jugea digne de son approbation.

Ce n'est qu'en obligeant l'acide arsénique et l'alcool

à un contact forcé avec le secours de mon nouvel appareil, et en appliquant à l'acide arsénique le moyen qui m'avait servi pour l'acide phosphorique, que je suis parvenu, avec plus de difficulté, à lui faire exercer sur l'alcool une action assez forte pour l'éthérifier. Je vais rapporter ici l'opération.

On dispose un appareil en tout semblable à celui qui a servi pour faire l'éther phosphorique. On introduit dans la cornue 500 grammes d'acide arsénique, réduit en poudre et préparé par le procédé de *Schéèle*, et 250 grammes d'eau distillée. On chauffe jusqu'à ce que la solution soit complète. On place alors l'entonnoir à double robinet, dont le tube descend dans l'acide arsénique liquide, jusqu'à deux ou trois lignes du fond. Aussitôt que la liqueur commence à bouillir, on y fait arriver, goutte à goutte, 500 grammes d'alcool à 40 degrés.

A mesure que l'alcool se trouve en contact avec l'acide arsénique, on aperçoit un mouvement violent dans le mélange; l'air des vaisseaux se dégage brusquement; des portions de la matière sont lancées sur les parois de la cornue, et une grande quantité de liquide se condense dans le récipient, aussitôt que tout l'alcool a été introduit. On sépare le premier produit, qui n'est que de l'alcool étendu d'eau. Sa quantité est égale en poids aux trois quarts environ de l'alcool employé.

La matière qui, jusques-là, avait conservé l'apparence d'un liquide très-dense, prend bientôt un aspect tout différent. On voit que la combinaison entre l'acide et l'alcool s'est enfin opérée. Le mélange devient plus

fluide; son ébullition est plus régulière, et elle se manifeste par une multitude de petites bulles qui se dégagent également de toute la surface. De ce moment, le produit acquiert une odeur plus suave et devient de plus en plus éthéré (40). Il faut arrêter l'opération aussitôt que la matière commence à noircir et à se boursoufler. Quelque avancée qu'elle soit, il ne se forme pas la moindre quantité d'huile.

Ce second produit, rectifié sur du muriate de chaux desséché de la manière indiquée pour l'éther phosphorique, fournit 50 à 60 grammes d'éther, ayant tous les caractères des deux premiers que nous avons déjà décrits, à tel point, que je ne connais aucun moyen de les distinguer, quand ils sont parfaitement purs. Il forme la troisième et dernière espèce connue de la première classe.

Lorsqu'on distille au point de retirer toute la quantité d'éther, le résidu est noirâtre et contient un peu de charbon. Si on pousse plus loin encore, on obtient un peu d'acide carbonique et d'oxide d'arsenic. Dans l'un et l'autre cas, le résidu, comme celui de l'éther phosphorique, doit être chauffé avec un peu d'acide nitrique, pour redevenir acide arsénique pur, propre à la même opération ou à tout autre usage.

On peut obtenir cet éther, comme les deux autres,

(40) On prolongeait évidemment l'éthérification, si on introduisait alors peu à peu une nouvelle quantité d'alcool vers l'époque où l'on a retiré la moitié de la liqueur éthérée.

sans que le résidu contienne du charbon et que l'alcool subisse d'autre changement que celui qui nous paraît nécessaire pour le faire passer à l'état d'éther. L'acide arsénique est le seul des trois acides que nous avons sous les yeux, dont l'effet sur l'alcool se borne à peu près à opérer la transformation de l'alcool en éther, à l'aide de la chaleur; il sert donc à confirmer l'opinion que l'éthérification, proprement dite, est une opération *sui generis*, tout-à-fait indépendante des produits qui accompagnent quelquefois l'éther sulfurique, et qu'on a mal à propos considérés comme nécessairement liés à sa formation.

CONCLUSION.

Je crois pouvoir conclure de tout ce qui précède :

1°. Que les éthers de la première classe ne se forment jamais à froid ;

2°. Que la précipitation du carbone, ou même la coloration du mélange, ne sont pas des conditions indispensables de l'éthérisation ;

3°. Que la formation d'huile douce est entièrement étrangère à l'éthérisation proprement dite, et qu'il suffit de varier les proportions d'acide et d'alcool, pour obtenir constamment et isolément l'un ou l'autre de ces deux produits ;

4°. Que ce n'est pas seulement à l'élévation de la température, mais à la différence survenue dans les proportions, par l'effet de la distillation, qu'on doit attribuer les produits qui succèdent à l'éther au moment où l'alcool se trouve entièrement décomposé.

5°. Que l'éthérisation s'opère sans que l'alcool subisse d'autre changement que la perte d'une portion de son hydrogène et de son oxygène, qui servent à former de l'eau ;

6°. Qu'en admettant cette explication; également applicable aux trois acides qui produisent le même genre d'altération de l'alcool, l'éther serait de l'alcool moins de l'hydrogène et de l'oxygène.

Vu par le Doyen de la Faculté des Sciences,

S.-F. DELACROIX.

