

Sur la solubilité de l'éther dans les solutions concentrées de quelques acides minéraux

Par M. M.

C. Marie et G. Lejeune

Laboratoire d'Electrochimie de l'Ecole Pratique des Hautes-Etudes, Institut de Chimie, Paris

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Ayant constaté, en vue d'expériences d'oxydations électrochimiques, l'importante solubilité de l'éther dans les solutions concentrées d'acide perchlorique, il nous a semblé intéressant d'établir les courbes de solubilité de l'éther dans les solutions concentrées d'acides minéraux, la littérature ne contenant pas d'indications à cet égard.

Pour employer une méthode simple et rapide, nous nous sommes basés sur l'existence d'un point trouble dû à la diminution de solubilité de l'éther lorsque la concentration en acide diminue: si on ajoute, à température constante, de l'eau goutte à goutte à une solution d'éther dans une solution concentrée d'acide en agitant pour rendre le système homogène, on constate que, lorsque l'on a atteint la saturation, l'addition ultérieure d'une petite quantité d'eau produit d'abord un trouble persistant, puis la séparation du liquide en deux couches.

Expérimentalement, on opère de la façon suivante:

Dans un tube à essai de 50 cm^3 de capacité, on introduit une quantité connue de solution acide concentrée puis un volume déterminé d'éther. On ferme le tube avec un bouchon percé de deux trous: l'un laisse passer l'extrémité d'une burette contenant de l'eau; l'autre, un tube qui rejoint l'extrémité supérieure de la burette et permet l'équilibre de pression entre l'atmosphère de la burette et celle du tube. Le tube à essai est plongé dans un thermostat. On ajoute un peu d'eau on agite pour rendre le système homogène et l'on recommence jusqu'à ce que l'on ait obtenu le point trouble.

Connaissant la quantité d'eau que l'on ajoutée on peut facilement déterminer la composition du système au moment de la saturation. En faisant varier les quantités d'acide et d'éther en présence, on peut construire point par point la courbe de solubilité avec une précision de l'ordre de 1 à 2% si on s'arrange pour verser une quantité d'eau de l'ordre de $4\text{--}5\text{ cm}^3$.

L'éther employé a été soigneusement séché et distillé. Pour rendre les résultats expérimentaux comparables entre eux, nous donnons dans les tableaux suivants le poids en grammes P d'éther qui se dissout dans 10 cm^3 d'une solution qui contient M molécules d'acide par litre.

Les expériences ont été faites à 18° et à 25° .

| Acide perchlorique | | | | |
|--------------------|------|------------|-------|--|
| 18° | | 25° | | |
| M | P | M | P | |
| 1.78 | 3.54 | 2.50 | 4.25 | |
| 3.05 | 11.0 | 3.55 | 11.8 | |
| 4.07 | 21.2 | 3.98 | 16.50 | |
| 5.10 | 35.8 | 4.70 | 25.2 | |
| 7.82 | 56.5 | 5.20 | 31.25 | |
| 9.50 | 47.5 | 5.60 | 37.7 | |
| | | 5.96 | 44.2 | |
| | | 7.36 | 47.0 | |
| | | 10.25 | 44.2 | |

| Acide chlorhydrique | | | | |
|---------------------|------|------------|-----|--|
| 18° | | 25° | | |
| M | P | M | P | |
| 5.40 | 2.24 | 5.65 | 2.4 | |
| 6.90 | 4.84 | 7.50 | 5.1 | |
| 10.0 | 9.55 | 8.65 | 7.1 | |
| | | 10.45 | 9.6 | |

| Acide sulfurique | | | | |
|------------------|------|------------|------|--|
| 18° | | 25° | | |
| M | P | M | P | |
| 5.92 | 1.9 | 6.22 | 2.0 | |
| 6.50 | 3.0 | 6.80 | 3.2 | |
| 8.15 | 6.75 | 8.15 | 6.4 | |
| 8.75 | 8.60 | 9.25 | 9.35 | |
| 9.05 | 10.0 | | | |

| Acide phosphorique | | | | |
|--------------------|------|------------|-------|--|
| 18° | | 25° | | |
| M | P | M | P | |
| 7.6 | 3.1 | 7.75 | 2.3 | |
| 8.58 | 7.3 | 8.60 | 5.55 | |
| 10.10 | 12.6 | 10.3 | 10.60 | |

Ces résultats expérimentaux sont réunis dans la figure ci-après où sont représentées les courbes de solubilité de l'éther dans les solutions d'acide perchlorique à 10° et à 25° , ainsi que les courbes de solubilité à 25° dans les solutions d'acides chlorhydrique, sulfurique et phosphorique.

Alors qu'en présence de ces trois derniers acides, les solubilités sont comparables entre elles et relativement peu prononcées, en présence d'acide perchlorique la solubilité de l'éther

est exceptionnellement grande et présente un maximum pour une concentration en acide variant de 6·5 à 7 M, suivant la température.

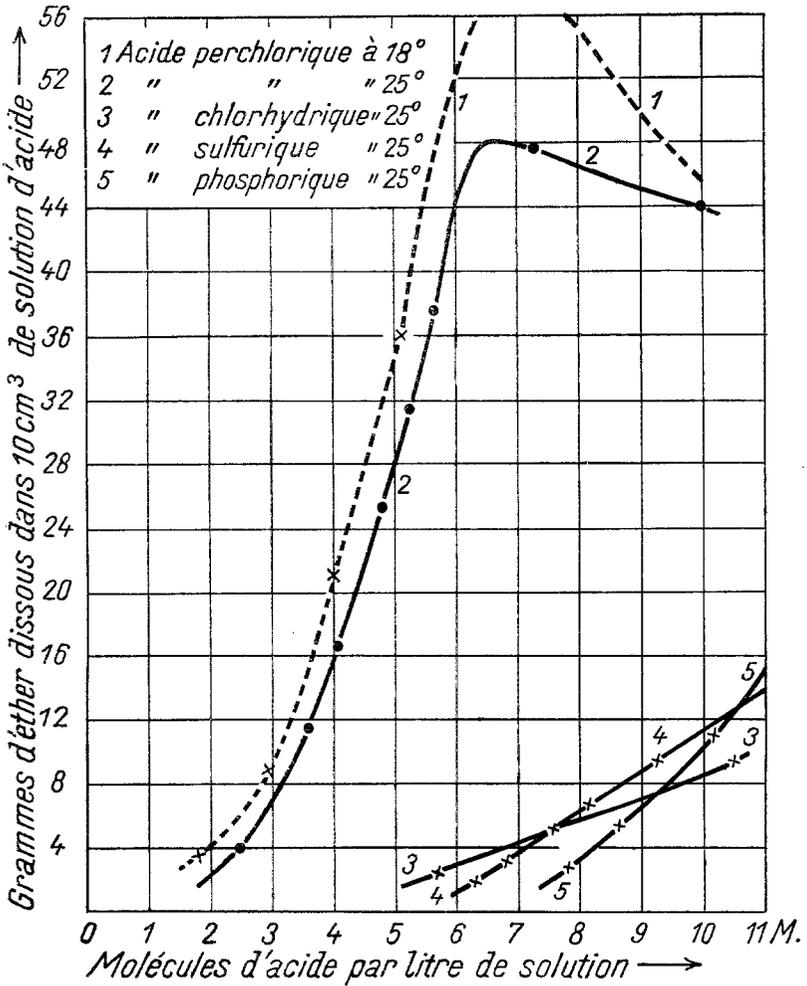


Fig. 1.

En utilisant les parties sensiblement droites de ces courbes on peut calculer l'augmentation de solubilité de l'éther quand on augmente la teneur en acide. En faisant le calcul en molécules, on constate que, pour une augmentation d'acidité correspondant à 1 molécule par litre, on obtient une augmentation de solubilité de:

| | |
|------|--|
| 20 | molécules d'éther pour 1 molécule d'acide perchlorique |
| 7·5 | " " " 1 " d'acide phosphorique |
| 2·25 | " " " 1 " d'acide sulfurique |
| 1·8 | " " " 1 " d'acide chlorhydrique |

On ne peut actuellement donner aucune interprétation théorique de cette anomalie. Il est probable qu'elle est due plutôt à une cause physique qu'à une cause chimique, bien qu'on ne trouve dans les propriétés physiques de ces solutions d'acides aucune différence marquée entre l'acide perchlorique et les autres acides.

Il serait intéressant de voir si ce phénomène se reproduit pour des corps analogues à l'éther: c'est ce que nous nous proposons de faire ultérieurement.
