



# Caractères spécifiques de décompositions hydrolytiques

<https://hdl.handle.net/1874/279423>

A<sup>n</sup> 192

9 Mer 1922

CARACTÈRES SPÉCIFIQUES  
DE DÉCOMPOSITIONS  
HYDROLYTIQUES



Diss.  
Utrecht  
1922

S. T. J. TROMP







CARACTERES SPÉCIFIQUES  
DE DÉCOMPOSITIONS HYDROLYTIQUES



*Diss. Utrecht 1922*

# CARACTÈRES SPÉCIFIQUES DE DÉCOMPOSITIONS HYDROLYTIQUES

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR  
IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE  
UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS  
DR. J. A. C. VAN LEEUWEN, HOOGLEERAAR IN DE  
FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, VOLGENS BE-  
SLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN  
DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS-  
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DINSDAG  
9 MEI 1922 DES NAMIDDAGS TEN 4 URE DOOR

SIEBOLD TJITTE JOHANNES TROMP  
GEBOREN TE BREDA





## VORWOORD

AAN MIJNE OUDERS  
EN AAN MIJNE VROUW



## VOORWOORD

Den Hoogleraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit van de Gemeentelijke Universiteit te Amsterdam, die aan mijn vorming hebben bijgedragen, betuig ik mijn hartelijken dank. Meer in het bizonder U, Hooggeleerde HONDIUS BOLDINGH en Hooggeleerde ATEN! De tijd, dien ik als Uw assistent heb doorgebracht, zal mij in aangename herinnering blijven. Uw vriendschappelijke omgang heeft hiertoe niet weinig bijgedragen.

Hooggeleerde SCHOORL, hooggeschatte Promotor, oprechte dank zij U gebracht voor de meer dan welwillende wijze, waarop gij U bij mijn komst te Utrecht beschikbaar steldet, de leiding te nemen bij het samenstellen van dit proefschrift. Steeds waart Ge gereed mij van raad te dienen, zoo vaak ik dien noodig had. Het werken in Uw laboratorium is mij een waar genot geweest en heeft bij mij groote sympathie opgewekt voor de Utrechtsche Universiteit.

Zeergeleerde VAN DEN AREND, heb dank voor het uitnemend elementair chemie-onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen op de Hoogere Burgerschool te Breda.



Comme le volume moléculaire et la réfraction moléculaire sont, de tous les caractères spécifiques des décompositions par hydrolyse, ceux qui s'étudient avec le plus de facilité et de calme, même lorsque la réaction est terminée, ce sont ceux-là que j'ai choisis pour mes recherches.

Pratiquement j'ai limité ainsi le choix de mes substances à des liquides ayant un point de fusion assez bas pour pouvoir déterminer le poids spécifique et la réfraction de la substance à l'état liquide. Il est vrai que pour d'autres substances les grandeurs cherchées pourraient être trouvées à partir du poids spécifique et de la réfraction de solutions, mais alors la détermination de ces grandeurs devrait se faire avec une précision beaucoup plus grande (en général jusqu'à la 5<sup>e</sup> décimale) pour arriver à un résultat équivalent.

### I. Introduction.

Guidé par les travaux de KOPP, BERTHELOT<sup>1)</sup> a cherché un moyen de prédire les propriétés physiques, telles que le poids spécifique, la chaleur de combustion ou l'indice de réfraction, d'un composé quelconque, un éther-sel ou un éther-oxyde p. ex., en partant de la connaissance des données de même espèce relatives aux constituants, dans ce cas un alcool et un acide ou deux alcools, en tenant compte de l'eau mise en liberté. Il observa que lorsque deux ou plusieurs substances se combinent, avec élimination d'eau, la somme des volumes primitifs changeait généralement, en d'autres termes la réaction était accompagnée d'une contraction ou d'une dilatation. Voilà pourquoi il établit la relation suivante

$$V = v + v' - v'' \pm \alpha,$$

où

$V$  = volume moléculaire<sup>2)</sup> de la combinaison formée (éther-sel ou éther-oxyde)

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. (3) **48**, 322 (1856).

<sup>2)</sup> BERTHELOT parle de „volume spécifique”. D'après notre dénomination il faudrait „volume moléculaire”.

$v$  et  $v'$  = volumes moléculaires des corps générateurs (alcool, acide).  
 $v''$  = volumes moléculaires des corps éliminés (eau)  
 $\alpha$  = correction.

BERTHELOT trouva que dans l'éthérisation il n'y a presque pas de changement de volume, de sorte que  $\alpha$  serait = 0 pour ce genre de réactions. De pareilles recherches ont été faites plus tard par SCHEY<sup>1)</sup> sur des triacylines. Le volume moléculaire des triacylines trouvé était en général un peu plus petit et devait être augmenté d'une petite correction  $\alpha$ . SCHEY lui-même pense qu'à proprement parler toutes ces différences devraient être nulles et il les met sur le compte de la pureté imparfaite de ses produits, mais il est incontestable qu'il y a une régularité dans sa série.

BERTHELOT indiqua une méthode analogue pour faire des prédictions en se basant sur la réfraction, mais il ne put l'appliquer, faute de données. Un pareil calcul, pour les triacylines, a été fait par SCHEY<sup>2)</sup>. La réfraction moléculaire de l'éther était sensiblement égale à celle que donnait le calcul :  $\alpha$  variait ici de 0,08 à 0,71.

SCHOORL<sup>3)</sup> détermina la grandeur de la contraction qui se produit dans l'inversion de la saccharose, et qui provient de ce que le sucre, dans sa dissociation hydrolytique, enlève à la solution une molécule d'eau, à faible volume spécifique, savoir 0,67. Il suppose qu'en général le volume spécifique que prend l'eau absorbée par la molécule à décomposer, est en rapport avec la nature de l'hydrolyse.

CHANCEL<sup>4)</sup> avait déjà constaté une pareille contraction dans l'inversion du sucre de canne. Mais il la trouva trop grande, probablement parce qu'il avait employé de l'acide sulfurique pour l'inversion (il trouva comme volume spécifique de l'eau absorbée 0,53). La bibliographie ne nous renseigne pas sur les changements de volume dans d'autres réactions, que CHANCEL se proposait d'examiner.

A l'occasion des recherches qu'il entreprit sur le volume spécifique de l'eau absorbée dans l'inversion de la saccharose, M. le prof. SCHOORL me proposa de faire de pareilles déterminations et de pareils calculs dans des réactions où de l'eau est absorbée, afin de voir si la contraction due à cette absorption est la même dans des réactions analogues.

J'ai fait ces déterminations et ces calculs pour des décompositions par absorption d'eau d'éthers-sels, d'éthers-oxydes, d'anhydrides, d'oximes, de cyanures, de composés nitrés etc. Comme température de comparaison j'ai choisi en général des températures comprises entre 15° et 25°. Ce n'est que dans les cas où la situation élevée du point de fusion d'une ou plusieurs des substances employées pour le calcul l'exigeait que j'ai déterminé le poids spécifique à température plus élevée que la température ordinaire (p. ex. dans le cas du palmitate de cétyle, pt. d. f. 44°).

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. **18**, 169 (1899).

<sup>2)</sup> Loc. cit.

<sup>3)</sup> Arch. v. d. suikerind. i. Ned.-Ind. 1920, n°. 5.

<sup>4)</sup> Compt. rend. **74**, 376—78 (1872).

Les équations de réaction ont été établies de telle manière qu'une molécule d'eau est absorbée par le composé, sans qu'il soit fait attention à la possibilité de réalisation pratique de ces réactions. Nous parlerons d'une contraction lorsque le volume de l'eau absorbée est plus petit que le volume primitif. J'ai constaté que dans beaucoup de cas il se produit une dilatation au lieu d'une contraction. J'ai examiné d'ailleurs, dans beaucoup de cas, si l'on pourrait parler ici d'une diminution ou d'une augmentation de la réfraction spécifique de l'eau absorbée. Je traiterai donc la question en deux parties :

- A. *Changement du volume spécifique de l'eau.*  
 B. *Changement de la réfraction spécifique de l'eau.*

### A. **Changement du volume spécifique de l'eau.**

Là où il est question d'une contraction du volume de l'eau absorbée je ne fais que traduire le résultat final, et le changement de volume total que la molécule subit est simplement exprimé en radicaux H et OH absorbés, bien que l'on ignore absolument quelle est la partie du changement de volume qui revient à proprement parler à chacun des deux. L'expression „contraction du volume spécifique” doit donc être considérée comme une façon abrégée d'exprimer le terme fictif, comme une grandeur servant aux calculs.

Pour déterminer le volume spécifique de l'eau absorbée, p. ex. dans la décomposition de l'éther diéthylique, j'ai fait le calcul suivant :

	$C_2H_5OC_2H_5 + H_2O = 2 C_2H_5OH$
Poids mol.	74            18 $2 \times 46$
$d_4^{15}$	0,71908    0,99914    0,79363
Vol. mol.	102,91      18,02      115,92

$$\text{Volume spécifique de l'eau absorbée} = \frac{115,92 - 102,91}{18,02} = \frac{13,01}{18,02} = 0,722.$$

Selon BERTHELOT le calcul deviendrait, dans ce cas,

$$V = v + \underbrace{v' - v''} + \alpha$$

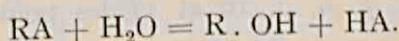
$$102,9 = 115,9 - 18 + \alpha$$

d'où  $\alpha = 5$ .

J'ai examiné successivement des éthers-sels, des cyanures et des carbylamines, des composés nitrés, des anhydrides, des éthers-oxydes, des oximes, des amides et des acétals.

#### I. *Ethers-sels.*

J'ai calculé le volume spécifique de l'eau absorbée dans la réaction :



Dans ce but j'ai déterminé en premier lieu, à deux températures, le volume spécifique dans l'éthérification par un même alcool, l'alcool éthylique. Ainsi qu'il résulte de l'exemple de l'éther diéthylique, com-

plètement traité, il faut connaître, outre les poids moléculaires, les poids spécifiques, à une même température, de l'alcool, de l'acide et de l'éther. J'ai préparé pour cela divers éthers suivant la méthode de PABST<sup>1)</sup>. Les acides furent fractionnés à diverses reprises. La pureté du produit a été contrôlée, outre par la détermination du point d'ébullition, parfois aussi par le titrage au moyen d'une lessive alcaline normale et par la détermination du point de fusion de l'éther p. nitrobenzylique. Les points de fusion trouvés pour les éthers p. nitrobenzyliques des acides organiques employés, sont, comparés aux valeurs données par LYONS<sup>2)</sup>

		TROMP	LYONS
Ether p. nitrobenzylique de l'acide	formique	29—30°	31°
"	acétique	77—78°	78°
"	propionique	28—29°	31°
"	butyrique	35°	35°
"	isovalérique	liquide	
"	caproïque	"	

Voici quelques détails concernant quelques produits :

*Acide formique.* Les données relatives à cet acide me furent fournies par M. le prof. SCHOORL. Une préparation de KAHLBAUM fut d'abord rectifiée et la fraction bouillant à 102°—104° fut cristallisée à diverses reprises par exposition au froid de l'hiver et décantée. Le point de fusion des cristaux secs était constant : 7°,4.

*Acide acétique.* Cet acide fut obtenu aussi pur que possible en éloignant de l'acide glacial les traces d'acide formique, toujours présentes, par une congélation répétée et un essorage. La teneur en acide formique s'abaissa ainsi à 0,01%.

*Acide caproïque.* Préparation du lab. de chim. org. d'Utrecht.

*Acide heptylique.* Préparation de la „Chemische Fabriek Naarden” à Bussum ; pt. d'éb. 110° sous 9 mm. de pression.

Des éthers éthyliques le *caproate d'éthyle* avait été prêté par le lab. de chim. org. d'Utrecht ; l'*heptylate d'éthyle* avait été cédé gracieusement par la „Chemische Fabriek Naarden.”

Dans les cas où je disposais d'une quantité suffisante de produit, j'ai déterminé le poids spécifique à 15° et à 25° au moyen d'un pyknomètre de 100 cm<sup>3</sup>, avec contrepoids suivant SCHOORL<sup>3)</sup>, qui permet d'atteindre encore la cinquième décimale. Pour les préparations que je ne possédais qu'en petite quantité je me servis d'un pyknomètre de 10 cm<sup>3</sup>, avec contrepoids (précision 0,0001) ou d'une pipette d'EYKMAN de 2 cm<sup>3</sup>.

Les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau I, qui donne dans les colonnes 2, 3, 6, 7, 10 et 11 les poids spécifiques  $\frac{1}{4}$ <sup>5</sup> et  $\frac{2}{4}$ <sup>5</sup>,

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. Paris [2] **33**, 350 (1880).

<sup>2)</sup> Chem. Zentr.-Blatt 1917, **1**<sup>2</sup>, 998. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 124—136.

<sup>3)</sup> Marius Bibliothek N°. 1. N. V. v. J. C. Th. MARIUS, Utrecht.

TABLEAU I.

1	Alcool				Acide			Ether			V.S. eau			
	$d_4^{15}$	$d_4^{25}$	V.M.-15	V.M.-25	$d_4^{15}$	$d_4^{25}$	V.M.-15	V.M.-25	$d_4^{15}$	$d_4^{25}$	V.M.-15	V.M.-25	15°	25°
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Formiate d'éthyle	0.79363	0.78509	57.96	58.61	1.22623	1.21378	37.51	37.90	0.92490	0.91170	80.01	81.16	0.86	0.85
Acétate	—	—	—	—	1.05481	1.04328	56.88	57.51	0.90476	0.89242	97.26	98.61	0.98	0.97
Propionate	—	—	—	—	0.99733	0.98581	74.20	75.06	0.89422	0.88270	114.07	115.55	1.00	1.00
Butyrate	—	—	—	—	0.96434	0.95411	91.25	92.23	0.88260	0.87185	131.43	133.05	0.99	0.99
Isovalérate	—	—	—	—	0.93726	0.92806	108.83	109.91	0.87127	0.86126	149.20	150.94	0.98	0.97
Caproate	—	—	—	—	0.932	0.923	124.46	125.68	0.875	0.867	164.57	166.15	0.99	1.01
Heptylate	—	—	—	—	0.924	0.916	140.69	141.92	0.87225	0.86296	181.13	183.09	0.97	0.97

dans les colonnes 4, 5, 8, 9, 12 et 13 les volumes moléculaires à 15° et 25° de l'alcool, des acides et des éthers-sels. Les colonnes 14 et 15 font connaître le volume spécifique à 15° et 25° de l'eau absorbée. Bien que le poids spécifique exprimé en  $\frac{15}{17}$  eût épargné quelques calculs, il a été déterminé à 15° et 25° par rapport à l'eau à 4°, parce que ces poids spécifiques sont importants pour d'autres buts. Il résulte du tableau que la température a peu d'influence sur le volume spécifique de l'eau. Voilà pourquoi je n'ai plus choisi dans la suite qu'une seule température convenable. Le tableau I apprend en outre que dans la décomposition des éthers éthyliques le volume de l'eau absorbée ne change presque pas. En effet, le volume spécifique de l'eau est environ 1,00. Seul le formiate d'éthyle donne une forte contraction, correspondant aux propriétés particulières de l'acide formique comme premier terme d'une série homologue.

Le même résultat fut obtenu par des calculs appliqués à des données bibliographiques relatives aux éthers méthyliques. Ici le volume spécifique était généralement un peu plus grand. Les résultats sont communiqués dans le tableau II. La première rangée horizontale de ce tableau contient les alcools qui ont donné naissance aux éthers, la première colonne verticale les acides employés. Partant de l'acide on trouve, en allant dans le sens horizontal, sous l'alcool le volume spécifique de l'eau absorbée dans la décomposition de l'éther. Pour les éthers des termes les plus élevés de la série des alcools, combinés avec un même acide, on constate une diminution, qui est surtout sensible pour les éthers de l'alcool cétylique<sup>1)</sup>. Les données nécessaires pour le calcul dans le cas du palmitate de cétyle, furent déterminées au moyen de préparations pures. J'ai trouvé pour l'alcool cétylique  $d_4^{64} = 0,8097$ ,  $d_4^{73} = 0,8042$ ; pour le palmitate de cétyle, qui avait été purifié par recristallisation d'esprit-de-vin fort, j'ai trouvé  $d_4^{50} = 0,8324$ ;  $d_4^{55} = 0,8280$ ;  $d_4^{65} = 0,8211$ . Le point de congélation du palmitate de cétyle pur était 44°, donc pas 53° à 54° comme l'indique la bibliographie.

Un examen des éthers des alcools plurivalents, alcools non saturés et alcools à groupements phényle ou benzyle, donna comme résultat que pour ceux-là aussi la contraction est faible; il se produit même parfois une dilatation. On peut même se demander si, dans les cas des éthers à poids moléculaire élevé, un calcul comme ci-dessus peut donner un résultat tout à fait digne de confiance, vu les poids moléculaires élevés de l'acide et de l'éther, qui font que de petites inexactitudes dans la détermination des poids spécifiques peuvent avoir une grande influence sur le volume spécifique en question. Il est donc probable qu'ici aussi le volume spécifique = 1. Comme éthers d'alcools plurivalents j'ai soumis au calcul: le diacétate de glycol, le triformiate de glycérine ainsi que le triacétate, le butyrate, le caprylate, l'heptylate, le

<sup>1)</sup> On a tenu compte de ce que le volume spécifique de l'eau est 1,018 à 62°.



caprate, le laurate, le myristate, le palmitate et le stéarate. Pour les glycérides j'ai pu faire un bon usage des déterminations de SCHEY<sup>1)</sup>. Mais dans le calcul pour le tripalmitate et le tristéarate j'ai employé des données de EYKMAN et SCHOORL.

Acide palmitique	$d^{20} = 0,8421$	EYKMAN (1893)
Tripalmitate	$„ = 0,8635$	SCHOORL
Acide stéarique	$„ = 0,8394$	„
Tristéarate	$„ = 0,8606$	„

Le tripalmitate et le tristéarate furent extraits respectivement de talc végétal de Chine et d'huile de lin durcie et furent purifiés par recristallisation d'alcool. Les données de SCHEY conduisent aux valeurs 1,03 et 1,06 pour les volumes spécifiques de l'eau absorbée; il est donc probable que les produits avaient été impurs.

Des éthers d'alcools non saturés j'ai examiné: le formiate et l'acétate d'allyle, le formiate et l'acétate de géranyle, et le formiate et l'acétate de citronellyle. Les quatre derniers produits me furent gracieusement cédés par la „Chem. Fabr. Naarden” (d'après les indications le point d'ébullition était constant). J'ai trouvé comme points d'ébullition sous pression réduite:

Formiate de géranyle	pt. d'éb., 11 mm. = 92°
Acétate „ „	98
Formiate de citronellyle	97—98
Acétate „ „	107—108
Formiate de benzyle	77—87
Acétate „ „	100°

Comme ces points d'ébullition restaient assez bien constants j'ai considéré les produits comme purs. Ainsi que l'apprend le tableau II la contraction était, ici encore, notablement plus forte pour le formiate que pour l'acétate. Pour les dérivés du benzyle et du phényle le volume spécifique de l'eau absorbée ne diffère pas beaucoup de 1. Il en est autrement lorsque l'acide contient des doubles soudures. Pour les éthers des acides acrylique, oléique, linolique et linoléique j'ai trouvé une augmentation du volume spécifique de la molécule d'eau. L'anomalie dans la conduite des formiates en comparaison des éthers d'autres acides ne doit pas être attribuée à la force de l'acide formique. En effet, pour les nitrates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isobutyle, d'amyle normal et de glycérine (tri) j'ai trouvé un volume spécifique normal de l'eau absorbée. Les sulfates de diméthyle et de diéthyle donnèrent une faible dilatation.

On doit donc se figurer probablement que le groupement COOH (des acides gras) occupe un volume beaucoup plus petit dans l'acide formique que dans les acides homologues.

<sup>1)</sup> La valeur relative à la trioléine s'écarte le plus de 1 dans le cas des tri-glycérides, mais est le moins digne de confiance parce que les produits offraient peu de garantie de pureté.

2. *Cyanures et carbylamines.*

Mon but a été d'examiner si ce sont les cyanures ou les carbylamines qui doivent être considérés comme les éthers de l'acide cyanhydrique, en d'autres termes si la constitution de l'acide cyanhydrique, est  $H-C \equiv N$  ou  $H-N = C^1$  (NEF). Comme on n'a fait que quelques déterminations de poids spécifique de HCN liquide j'ai déterminé avec grande précision le poids spécifique du HCN liquide (préparation de M. le prof. VAN ROMBURGH) au moyen d'un pyknomètre de REISCHAUER—GÖCKEL. J'ai trouvé: point de congélation  $-14^\circ$  à  $-15^\circ$ .  $d_4^0 = 0,7208$ ;  $d_4^8 = 0,7090$ ;  $d_4^{15} = 0,6992$ . Les poids spécifiques satisfont bien à la relation

$$d_4^t = 0,706 - 0,00145 (t - 10)$$

GAY-LUSSAC <sup>2)</sup> trouva  $d^7 = 0,7058$ ,  $d^{18} = 0,6969$ , BLEEKRODE <sup>3)</sup>  $d^{19} = 0,697$ .

En calculant le volume spécifique de l'eau absorbée dans la décomposition de dix cyanures normaux et isocyanures j'ai constaté que ni les cyanures n. ni les isocyanures ne doivent être considérés comme des éthers de l'acide cyanhydrique. Le volume spécifique de l'eau absorbée est notamment beaucoup plus grande que 1, dans cette hypothèse. J'ai trouvé:

	Cyanure n.	Isocyanure.
Alcool méthylique	1,47 <sub>0</sub>	1,29 <sub>0</sub>
„ éthylique	1,49 <sub>15</sub>	1,28 <sub>4</sub>
„ isopropylique		1,20 <sub>0</sub>
„ butylique		1,25 <sub>0</sub>
„ amylique	1,43 <sub>14,2</sub>	
„ benzylique	1,50 <sub>18</sub>	
Phénol	1,33 <sub>15</sub>	1,14 <sub>15</sub>

Dans cet aperçu 1,47<sub>0</sub> représente le volume spécifique de l'eau absorbée dans la décomposition du cyanure de méthyle à 0°. Le HCN paraît donc être anormal, tout comme HCOOH.

Puisque les cyanures normaux et les isocyanures donnent des valeurs différentes, ainsi que les exemples ci-dessus le prouvent, il doit être possible de distinguer ces deux composés par les poids spécifiques.

3. *Composés nitrés.*

Si l'on considère p. ex.  $C_6H_5NO_2$  comme un éther de phénol et d'acide nitreux on calcule pour le volume spécifique de l'eau absorbée une valeur de 1,38 environ, ce qui s'écarte fort de la valeur trouvée dans les éthérifications. Dans certains cas la méthode pourrait donc indiquer que la substance examinée est un éther de l'acide nitreux.

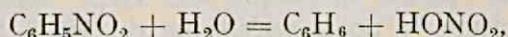
<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1549 (1904).

<sup>2)</sup> Ann. chim. et phys. **95**, 136 (1815).

<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. **37**, 350 (1884).

(Comme on ne connaît pas le poids spécifique de l'acide nitreux j'ai déduit le poids spécifique de cet acide hypothétique de ceux de quelques nitrites et j'ai trouvé  $d_0 = 1,142$ ).

Le calcul du volume spécifique de l'eau absorbée dans la décomposition de composés nitrés, que nous pouvons donc nous représenter, pour le nitrobenzène, comme s'effectuant suivant la formule :



donna un volume spécifique beaucoup plus élevé que 1 (1,6 environ) :

pour le nitrobenzène	1,63 <sub>15</sub>
l'orthonitrotoluène	1,65 <sub>20</sub>
le méthanitrotoluène	1,66 <sub>15</sub>

#### 4. Anhydrides.

Une molécule d'anhydride et une molécule d'eau donnent naissance à deux molécules d'acide :



M. le prof. VERKADE eut l'obligeance de mettre à ma disposition quelques anhydrides dont je déterminai le poids spécifique à l'aide d'une pipette d'EYKMAN. J'ai calculé le volume spécifique de l'eau dans la décomposition de cinq anhydrides et j'ai obtenu comme résultat

pour l'anhydride acétique	1,07 <sub>15</sub>	1,10 <sub>25</sub>
" " propionique	1,15 <sub>20</sub>	
" " butyrique	1,14 <sub>21</sub>	
" " isovalérique	1,05 <sub>18</sub>	
" " caproïque	1,04 <sub>15</sub>	

La valeur pour les anhydrides est donc voisine de celle pour les éthers.

#### 5. Ethers oxydes.

Si l'on calcule le volume spécifique de l'eau absorbée dans la décomposition d'éthers-oxydes suivant la formule



on trouve :

pour l'éther méthyléthylique	0,77 <sub>0</sub>
" " diéthylique	0,72 <sub>15</sub>
" " méthylisopropylique	0,86 <sub>20</sub>
" " diisopropylique	0,74 <sub>15</sub>
" " méthyl-n.butylique	0,79 <sub>0</sub>
" " éthyl n.butylique	0,78 <sub>20</sub>
" " méthyl-butylique tertiaire	0,89 <sub>0</sub>
" " éthyl-butylique tertiaire	0,89 <sub>0</sub>
" " di-n.butylique	0,74 <sub>15</sub>
" " diisoamylique	0,77 <sub>0</sub>
" " di-n.heptylique	0,76 <sub>15</sub>
" " di-n. octylique	0,74 <sub>10</sub>
" " propargyléthylique	0,83 <sub>20</sub>

Ces exemples indiquent qu'il se produit une forte contraction.

Dans l'inversion du sucre de canne *SCHOORL* trouva pour le volume spécifique de l'eau absorbée, par inversion au moyen de :

acide oxalique	0,67
invertase	0,67

ce qui est donc d'accord avec la fonction éther-oxyde dans la saccharose.

J'ai calculé de la même manière le volume spécifique de l'eau absorbée dans l'inversion du sucre de lait et du sucre de malt.

*Sucre de lait.* *SCHOORL* trouva pour une solution à 26% (en vol.) de lactose  $d_4^{20} = 1,0945$ . Si l'on suppose que dans ce sucre l'eau de cristallisation a un volume spécifique = 1, on calcule que le volume spécifique de la lactose anhydre, à 20°, est 0,610. On trouve en outre :

Vol. spéc. glycose (20°) = 0,625 (calculé d'après les données de *TOLLENS* 1876, 1884).  
 " " galactose (20°) = 0,619 ( " " " " *V. LIPPMANN* 1884 et *SCHIEBLER*<sup>1)</sup>).

Le volume spécifique de l'eau d'inversion est, d'après cela, 0,86 pour la lactose.

*Sucre de malt.*

Vol. spéc. maltose (20°) = 0,614 (d'après les données de *OST* 1895).  
 " " glycose (20°) = 0,625 ( " " *TOLLENS* 1876, 1884).

Dans le cas de la maltose le volume spécifique de l'eau d'inversion est ainsi 0,83.

Pour faire la comparaison avec les éthers-oxydes ci-dessus, j'ai fait le calcul pour quelques composés auxquels on donne souvent aussi le nom d'éthers-oxydes

Anisol	1,07 <sub>45</sub>
Phénétol	1,08 <sub>45</sub>
Ether o.tolylméthylique	1,08 <sub>45</sub>
" m.tolylmétylique	1,26 <sub>45</sub>
" p.tolylméthylique	1,08 <sub>45</sub>

Ces valeurs semblent indiquer plutôt que ce sont des éthers-sels, ce qui correspondrait à la fonction acide du phénol. Cependant, comme l'éther diphenylique me donna 0,92<sub>45</sub>, ce qui ne s'accorde pas avec la valeur pour les anhydrides, il faut conclure que les dérivés du phénol n'ont ni la constitution des éthers-sels, ni celle d'éthers ordinaires.

Pour l'éther dibenzylique j'ai trouvé 0,81<sub>15</sub>, ce qui correspond à la valeur ordinaire pour les éthers-oxydes.

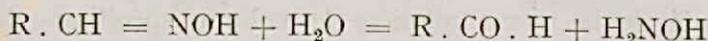
Dans la décomposition des éthers internes le volume spécifique de l'eau absorbée est beaucoup plus petit que pour les éthers-oxydes ordinaires. C'est ainsi que j'ai trouvé pour le glycol diéthylénique 0,88<sub>6</sub>, ce qui s'accorde donc avec les éthers ordinaires. Par contre

<sup>1)</sup> Neue Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 13, 85.

Oxyde d'éthylène	(éther $\alpha$ )	0,33 <sub>0</sub>
" de propylène	( " $\alpha$ )	0,27 <sub>0</sub>
" d'amylène	( " $\gamma$ )	0,31 <sub>0</sub>
" "	( " $\delta$ )	0,33 <sub>0</sub>
" d'hexylène	( " $\delta$ )	0,33 <sub>0</sub>

## 6. Oximes.

Conformément à la formule



la décomposition d'un oxime est également accompagnée de l'absorption d'une molécule d'eau et notamment avec augmentation du volume, qui a la valeur :

Acétonoxime	1,42 <sub>62</sub>
Acétaldoxime	1,30 <sub>20</sub>
Propionaldoxime	1,16 <sub>20</sub>
Isobutyraldoxime	1,18 <sub>20</sub>
Isovaléraldoxime	1,25 <sub>20</sub>

J'ai employé dans les calculs la valeur trouvée par BRÜHL<sup>1)</sup> pour le poids spécifique de l'hydroxylamine.

## 7. Amides.

On peut se représenter la réaction comme suit :



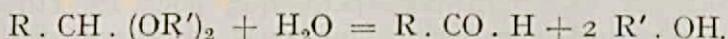
Le poids spécifique de l'ammoniac a été déduit de celui de l'ammoniac liquide sous haute pression. Le coefficient de compressibilité est si faible que des poids spécifiques sous pression d'une atmosphère ne pourraient différer que de quelques unités au plus de la quatrième décimale<sup>2)</sup>. J'ai trouvé pour le volume spécifique de l'eau absorbée une valeur remarquablement élevée ;

pour la formiamide	1,48 <sub>23</sub>
" l'acétamide	1,95 <sub>86.5</sub>
" la propionamide	1,97 <sub>76</sub>
" " n. heptylamide	2,16 <sub>112.2</sub>

c. à d. 2 environ pour les termes normaux.

## 8. Acétals.

Tout comme la décomposition des amides il se produit dans le cas des acétals une forte dilatation de l'eau absorbée.



<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2512 (1893).

<sup>2)</sup> Voir DIETERICI, Zeitschr. f. Kälteind. 1904, 1.

Acétal diméthylque de l'acétaldéhyde	1,87 <sub>22</sub>
„ diéthylque „	1,66 <sub>15</sub>
„ dipropylique „	1,61 <sub>22</sub>
„ diisobutylique „	1,57 <sub>22</sub>
„ diméthylque de la propionaldéhyde	1,57 <sub>0</sub>
„ diéthylque „	1,88 <sub>0</sub>
„ dipropylique „	1,53 <sub>0</sub>
„ diéthylque de la phénylpropionaldéhyde	1,80 <sub>13</sub>

### B. Changement de la réfraction spécifique de l'eau.

Là où il est question d'une diminution de la réfraction spécifique de l'eau absorbée je ne fais qu'exprimer le résultat final et tout le changement de réfraction spécifique subi par la molécule est rapporté aux radicaux H et OH absorbés, bien que l'on ne sache pas du tout quelle est la part prise par ces groupements à ce changement. Une diminution de la réfraction spécifique doit donc être considérée comme une manière abrégée d'exprimer le terme fictif, comme une grandeur servant aux calculs.

Je parlerai d'augmentation et de diminution de la réfraction spécifique, car les expressions dilatation et contraction seraient ici moins bien appropriées. Comme une diminution du volume de l'eau a pour conséquence une augmentation du poids spécifique, donc aussi une augmentation de l'indice de réfraction  $n_D$ , je calcule, pour faire la comparaison, l'expression  $\frac{n-1}{d}$ , où la contraction du volume est compensée, de sorte que l'augmentation ou la diminution de la réfraction spécifique apparaît avec sa juste valeur.

Tout comme dans le calcul de la contraction du volume spécifique de l'eau, j'ai fait, p. ex. dans le cas du formiate d'éthyle, le calcul suivant pour l'eau absorbée.

	$C_2H_5OOCH + H_2O = C_2H_5OH + HCOOH$			
Poids moléculaire	74	18	46	46
$n_D^{15}$	1,3622	1,3334	1,3633	1,3738
$d_4^{15}$	0,9249	0,9991	0,7936	1,2262
$M \left[ \frac{n-1}{d} \right]_{15}$	28,97	6,01	21,05	14,02
$M \left[ \frac{n-d}{d} \right]_{15}$ pour $H_2O$	$= 21,05 + 14,02 - 28,97 = 6,10$			
pouvoir réfringent spécifique de l'eau absorbée	$= \frac{1}{18} \times 6,10 = 0,339$			
„ „ réel de l'eau	$= 0,334$			

J'ai examiné successivement les mêmes séries de combinaisons qui furent examinées au point de vue du volume spécifique. Les mêmes produits qui servirent à la détermination des poids spécifiques servirent aussi à celle des réfractions, qui furent déterminées en général à deux températures, 15° et 25°, à l'aide d'un refractomètre de PULFRICH (Neukonstruktion de ZEISS). Quelques réfractions durent

être mesurées à température relativement élevée, vu le point de fusion élevé des substances. Afin d'avoir des résultats concordants j'ai toujours observé la réfraction pour la raie D.

La réfraction spécifique de l'eau, à 15° et 25°, est

$$\left[ \frac{n-1}{d} \right]_v^{15} = 0,3337 \qquad \left[ \frac{n-1}{d} \right]_d^{25} = 0,3336.$$

Voici les résultats des calculs.

### 1. Ethers-sels.

Le tableau III contient les résultats des calculs relatifs à l'hydrolyse des éthers-sels. Pour la plupart des éthers il y a une diminution de la réfraction spécifique de l'eau absorbée; cette réfraction paraît s'abaisser à mesure que, pour un même alcool, on s'élève dans la série des acides. Ici aussi les formiates font exception: la réfraction spécifique est la même, parfois même plus élevée que celle de l'eau non combinée (formiate d'éthyle). Mais, tout comme dans le calcul du volume spécifique de l'eau absorbée, il faut songer que, dans les cas d'éthers à poids moléculaire élevé (palmitate de cétyle) une petite différence de réfraction ou de poids spécifique d'une des substances employées peut entraîner une grande variation dans le pouvoir réfringent spécifique de l'eau absorbée. Il semble cependant exister une diminution graduelle pour les éthers de la glycérine. Les éthers de l'acide nitrique (un acide fort) donnèrent une diminution (0,320 en moyenne).

L'existence de liaisons non saturées dans l'alcool, comme dans le citronellol et l'alcool propargylique, donne lieu à une diminution. Ce qui est remarquable, c'est qu'ici ce sont précisément les formiates qui donnent une valeur plus petite que les acétates. L'alcool benzylique présente un phénomène analogue.

Pour les éthers des acides amypropylique et hexylpropylique, étudiés par MOUREU<sup>1)</sup>, où la triple soudure est voisine du groupement carboxyle:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ , la réfraction spécifique de l'eau absorbée est notablement augmentée, même jusqu'à 0,350 en moyenne.

### 2. Cyanures.

Les cyanures normaux examinés donnèrent tous une forte diminution de la réfraction spécifique de la molécule d'eau absorbée. Je me servis dans mes calculs des données de BLEEKRODE<sup>2)</sup> relatives à HCN:

$$d_4^{19} = 0,697; \quad n_D^{19} = 1,254.$$

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. **7**, 536 (1906).

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. **37**, 350 (1884).

TABLEAU III.

	Alcool méthylique	Alcool éthylque	Alcool propylque	Alcool butylque	Alcool amylique	Alcool heptylique	Alcool cétylque	Glycérine	Alcool allylique	GéranioI	CitronelloI	Alcool propargylique	Alcool benzylque.
Acide formique	0.334	0.339		0.327i				0.331		0.242	0.154		0.271
„ acétique	0.324	0.327	0.321	0.321i	0.321i			0.319	0.317	0.316	0.289	0.298	0.305
„ propionique	0.326	0.324											
„ butyrique	0.315	0.315						0.314					
„ isovalérique		0.318			0.312i								
„ caproïque		0.287						0.311					
„ heptylique		0.291				0.299							
„ octylique								0.318					
„ caprique								0.309					
„ laurique								0.308					
„ myristique								0.304					
„ palmitique							0.278	0.304					
„ stéarique								0.306					
„ amyIpropioIique	0.356	0.346											
„ hexyIpropioIique	0.350	0.351											
„ nitrique		0.327	0.324	0.321i	0.314i								

Remarque : L'indice *i* signifie que les éthers employés étaient ceux de l'alcool isobutylique ou isoamylique.

J'ai trouvé

pour l'acétonitrile	0,283
„ le propionitrile	0,275
„ le benzonitrile	0,210
„ l'orthotoluonitrile	0,224

### 3. Composés nitrés.

Ici encore on constate une différence nette entre les nitrocomposés et les éthers de l'acide nitrique. Les nitrates ne donnent qu'une faible diminution de la réfraction spécifique (0,320 environ); les nitrocomposés, par contre, donnent en moyenne 0,250 pour la réfraction spécifique de l'eau absorbée

o. nitrotoluène	0,256
m. nitrotoluène	0,248
p. nitrotoluène	0,247

### 4. Anhydrides.

La plupart des anhydrides soumis au calcul donnèrent des valeurs observées ici pour quelques éthers-sels :

anhydride acétique	0,314
„ propionique	0,314
„ butyrique	0,328
„ isovalérique	0,300
„ oenanthique	0,342

### 5. Ethers-oxydes.

Les calculs ont été faits pour les éthers-oxydes suivants :

Ether diéthylique	0,313
„ méthylisopropylique	0,338
„ éthylpropylique	0,323
„ allyléthylique	0,307
„ propargyléthylique	0,285
„ diphénylique	0,239
Anisol	0,275
PhénétoI	0,279

La présence de double soudures dans l'alcool abaisse la réfraction spécifique comme pour les éthers-sels. L'anisol et le phénétoI se comportent ici d'une façon qui s'écarte aussi bien des éthers-oxydes ordinaires que des éthers-sels. L'éther diphénylique donne une valeur différente de celle trouvée pour les anhydrides.

### 6. Oximes.

J'ai trouvé pour six oximes :

Acétaldoxime	0,259
Propionaldoxime	0,235
Isobutyraldoxime	0,227
Isovaléraldoxime	0,269
Oenanthaldoxime	0,222
Acétonoxime	0,231

7. *Amides.*

La réfraction spécifique de l'eau absorbée était :

pour l'acétamide	0,292
„ la propionamide	0,279
„ la n.heptylamide	0,253

La réfraction spécifique paraît donc s'abaisser à mesure que le poids moléculaire de l'acide s'élève.

8. *Acétals.*

Ces composés accusent une augmentation très considérable de la réfraction spécifique de l'eau absorbée ; pour l'acétal diéthylique de l'acétaldéhyde la réfraction spécifique était 0,369. Pour un acétal à triple soudure, l'acétal diéthylique de la phénylpropionaldéhyde, j'ai même trouvé, avec les données de MOUREU<sup>1)</sup>, 0,497.

## RÉSUMÉ.

Après une étude du volume spécifique de la molécule d'eau absorbée dans l'inversion de la saccharose, faite par M. le prof. SCHOORL, qui trouva pour ce volume spécifique la valeur 0,67, j'ai fait des déterminations et des calculs relatifs à diverses réactions dans lesquelles une molécule d'eau est fixée. J'ai examiné des éthers-sels, des cyanures, des carbylamines, des composés nitrés, des anhydrides, des éthers-oxydes, des oximes, des amides et des acétals. Le volume spécifique de l'eau absorbée variait peu pour une même espèce de réactions, mais différait considérablement d'une espèce à une autre :

Ethers-sels	1,00 environ
Cyanures	1,45 „
Carbylamines	1,25 „
Nitro composés	1,65 „
Anhydrides	1,08 „
Ethers-oxydes	0,77 „
Oximes	1,23 „
Amides	2,00 „
Acétals	1,60—1,80

Cette méthode pourrait donc, dans certains cas, servir à décider si une combinaison est un nitrite ou un nitrocomposé, un cyanure ou un isocyanure. C'est ainsi que j'ai montré que l'anisol et le phénétole doivent être considérés, non pas comme des éthers-oxydes, mais comme des éthers du phénol. Pour la saccharose il se confirma que cette substance a la structure d'un éther-oxyde.

J'ai examiné de la même manière, pour les composés mentionnés,

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. 7, 536 (1906).

si la réfraction spécifique de l'eau absorbée, fournie par le calcul, différerait de celle de l'eau non combinée = 0,334 à 15°. Le résultat fut :

Ethers-sels	0,327	environ
Cyanures	0,279	„
Nitrocomposés	0,250	„
Anhydrides	0,319	„
Ethers-oxydes	0,325	„ (fort variable)
Oximes	0,243	„
Amides	0,273	„
Acétals	0,400	„

Si nous comparons maintenant entre elles la contraction du volume spécifique et le changement de la réfraction spécifique, nous constatons que la réfraction convient moins bien que le volume spécifique pour examiner de cette façon la constitution. En effet, bien que nous ayons le droit de prendre les moyennes des réfractions spécifiques, les différences n'atteignent que 0,27% environ de la valeur 0,334, alors que pour le volume spécifique il se présente même des écarts de 100% de la valeur 1. D'ailleurs, pour une même espèce de composés les variations sont assez grandes.

*Remarques relatives aux tableaux bibliographiques.*

1. L'endroit où l'on trouve le poids spécifique et (ou) la réfraction spécifique d'une substance est indiqué uniquement par le nom de l'auteur et l'année de la publication.

2. Les déterminations que j'ai faites sont indiquées dans les tableaux par les valeurs numériques.

3. Les poids spécifiques et réfractions marquées d'un astérisque sont des données encore inédites de M. le prof. SCHOORL.

4. Dans le Zeitschr. f. physik. Chemie on trouve e. a. les données de :  
EISENLOHR, LANDOLT, LÖWENHERZ et WALDEN,  
dans le Rec. trav. chim. celles de  
EYKMAN et SCHEY,  
dans les Liebigs Ann. celles de  
DOBRINER, LIEBEN ROSSI et ZANDER.

ALCOOLS.

<i>Alcool méthylique</i>	$d_4^{45} = 0.7681$ . Landolt (1892), Young Fortey (1902). Grismar (1904), Walden (1907).
„ <i>éthylrique</i>	Winkler (1905), Doroszewsky (1908), Osborne, Washington, B. S.
„ <i>propylique</i>	Brühl (1880), Young Fortey (1902).
„ <i>isopropylique</i>	„ „ „ „
„ <i>butylique</i>	Lieben Rossi (1871).
„ <i>isobutylique</i>	Landolt Jahn (1892), Young Fortey (1902).
„ <i>amylique</i>	Lieben Rossi (1871).
„ <i>isoamylique</i>	Landolt Jahn (1892), Locquin (1904).
„ <i>hexylique</i>	Zander (1884).
„ <i>heptylique</i>	Gross (1877), Falk (1909).
„ <i>octylique</i>	Zander (1884).
„ <i>cétylique</i>	$d_4^{64} = 0.8097$ ; $d_4^{73} = 0.8042$ ; $n_D^{51.10} = 1.43911$ , Eykman (1893).
<i>Glycol</i>	de Forcrand (1901), Walden (1907).
<i>Glycérine</i>	$d_4^{15} = 1.2644^*$ ; $d_4^{20} = 1.2613^*$ ; $n_D^{15} = 1.4758^*$ ; $n_D^{20} = 1.4746^*$ ; Schey (1899).
<i>Alcool allylique</i>	Brühl (1880).
<i>Géraniole</i>	Bertram Gildemeister (1898).
<i>Citronellol</i>	Tiemann Schmidt (1896).
<i>Alcool propargylique</i>	Brühl (1880).
„ <i>benzylique</i>	Eykman (1893), Thole (1910).

ACIDES.

<i>Acide formique</i>	$d_4^{10} = 1.23245^*$ ; $d_4^{25} = 1.21378^*$ ; $n_D^{20} = 1.37187^*$ .
„ <i>acétique</i>	$d_4^{15} = 1.05481$ ; $d_4^{25} = 1.04328$ ; $d_4^{45} = 1.0215$ ; $n_D^{15} = 1.3744$ ; $n_D^{20} = 1.3721$ .

## ACIDES.

<i>Acide propionique</i>	$d_4^{15} = 0.99733$ ; $d_4^{25} = 0.98581$ ; $n_D^{15} = 1.3885$ ; $n_D^{20} = 1.3862$ .
„ <i>butyrique</i>	$d_4^{15} = 0.96434$ ; $d_4^{25} = 0.95411$ ; $n_D^{15} = 1.4004$ ; $n_D^{20} = 1.3983$ .
„ <i>isovalérique</i>	$d_4^{15} = 0.93726$ ; $d_4^{25} = 0.92806$ ; $n_D^{15} = 1.4064$ ; $n_D^{20} = 1.4043$ .
„ <i>caproïque</i>	$n_D^{15} = 1.4168$ . Lieben Rossi (1871), Schey (1899).
„ <i>heptylique</i>	$d_4^{15} = 0.924$ ; $d_4^{25} = 0.916$ ; $n_D^{15} = 1.4220$ .
„ <i>octylique</i>	Schey (1899).
„ <i>caprique</i>	Schey (1899).
„ <i>laurique</i>	Schey (1899).
„ <i>myristique</i>	Schey (1899).
„ <i>palmitique</i>	Schey (1899), Eykman (1893).
„ <i>stéarique</i>	Schey (1899) $d_4^{80} = 0.8394^*$ .
„ <i>acrylique</i>	Eykman (1893).
„ <i>oléique</i>	$d_4^{25} = 0.8896$ .
„ <i>linoléique</i>	Rollett (1900).
„ <i>linoléinique</i>	Rollett (1900).
„ <i>amylpropiolique</i>	Moureu (1906).
„ <i>hexylpropiolique</i>	Moureu (1906).
„ <i>nitrique</i>	Veley Manley (1897), Brühl (1897).
„ <i>sulfurique</i>	Domke (1905).
„ <i>cyanhydrique</i>	$d_4^0 = 0.7208$ ; $d_4^8 = 0.7090$ ; $d_4^{15} = 0.6992$ , Bleekrode (1884).

## ETHERS-SELS.

<i>Formiate de méthyle</i>	$d_4^{17} = 0.9764$ ; $n_D^{19.92} = 1.34437$ , Perkin (1884).
„ <i>d'éthyle</i>	$d_4^{15} = 0.92490$ ; $d_4^{25} = 0.91170$ ; $n_D^{15} = 1.3622$ .
„ <i>de propyle</i>	Perkin (1884).
„ <i>de butyle</i>	Gartenmeister (1886).
„ <i>d'isobutyle</i>	Eisenlohr (1910).
„ <i>d'amyle</i>	Gartenmeister (1886).
<i>Triformiate de glycérine</i>	$d_4^{20} = 1.320$ .
<i>Formiate d'allyle</i>	Töllens (1866), (1868).
„ <i>de géranyle</i>	$d_4^{15.2} = 0.91641$ ; $d_4^{25} = 0.90859$ ; $n_D^{19.93} = 1.46592$ .
„ <i>de citronellyle</i>	$d_4^{15} = 0.89184$ ; $d_4^{25} = 0.88416$ ; $n_D^{19.98} = 1.45557$ .
„ <i>de benzyle</i>	$d_4^{14.4} = 1.085$ ; $d_4^{17.2} = 1.083$ ; $n_D^{19.90} = 1.51537$ .
<i>Acétate de méthyle</i>	Eisenlohr (1910).
„ <i>d'éthyle</i>	$d_4^{15} = 0.90476$ ; $d_4^{25} = 0.89242$ ; $d_4^{45} = 0.8690$ ; $n_D^{15} = 1.3747$ .
„ <i>de propyle</i>	Brühl (1880), Young Thomas (1893).
„ <i>de butyle</i>	Lieben Rossi (1871).
„ <i>d'isobutyle</i>	Richards Mathews (1908), Falk (1909).
„ <i>d'amyle</i>	Lieben Rossi (1871).
„ <i>d'isoamyle</i>	Eisenlohr (1910).
„ <i>d'hexyle</i>	Gartenmeister (1886).
„ <i>d'heptyle</i>	Gross (1877).
„ <i>d'octyle</i>	Köpp (1847).
„ <i>de cétyle</i>	Dollfus (1864).
<i>Diacétate de glycol</i>	Wurtz (1859).
<i>Monacétate de glycérine</i>	Geitel (1897), $n_D^{19.75} = 1.44936$ .
<i>Triacétate de glycérine</i>	$n_D^{19.70} = 1.43036$ , Geitel (1897).
<i>Acétate d'allyle</i>	Brühl (1880).
„ <i>de géranyle</i>	$d_4^{15} = 0.91634$ ; $d_4^{25} = 0.90802$ ; $n_D^{20} = 1.46242$ .
„ <i>de citronellyle</i>	$d_4^{15.2} = 0.90273$ ; $d_4^{25} = 0.89492$ ; $n_D^{20} = 1.45154$ .

## ETHER-SELS.

Acétate de propargyle	Brühl (1880).
„ de benzyle	$d_4^{14.8} = 1.060$ ; $d_4^{17.8} = 1.058$ ; $n_D^{19.93} = 1.50324$ .
„ de phényle	Orndorff (1888).
Propionate de méthyle	Young Thomas (1893), Eisenlohr (1910).
„ d'éthyle	$d_4^{15} = 0.89422$ ; $d_4^{25} = 0.88270$ ; $n_D^{15} = 1.3862$ .
„ de propyle	Elsässer (1883), Schiff (1883).
„ benzyle	Conrad Hodgkinson (1878).
Butyrate de méthyle	Landolt (1864), Young Thomas (1893), Richards Mathews (1908).
„ d'éthyle	$d_4^{15} = 0.88260$ ; $d_4^{25} = 0.87185$ ; $n_D^{15} = 1.3957$ .
„ de cétyle	Dollfus (1867).
Tributyrate de glycérine	Schey (1899).
Butyrate de benzyle	Conrad Hodgkinson (1878).
Isovalérate de méthyle	Elsässer (1883), Richards Mathews (1908).
„ d'éthyle	$d_4^{15} = 0.87127$ ; $d_4^{25} = 0.86126$ ; $n_D^{15} = 1.3991$ .
„ d'isoamyle	Eisenlohr (1910).
„ de cétyle	Dollfus (1867).
Caproate de méthyle	Gartenmeister (1886).
„ d'éthyle	$n_D^{15} = 1.4118$ ; Lieben Rossi (1873).
Tricaproate de glycérine	Schey (1899).
Heptylate de méthyle	Lumsden (1905).
„ d'éthyle	$d_4^{15} = 0.87225$ ; $d_4^{25} = 0.86296$ ; $n_D^{15} = 1.4150$ .
„ d'heptyle	Eisenlohr (1910).
Tricaprylate de glycérine	Schey (1899).
Tricaprate de glycérine	Schey (1899).
Trilaurate	Schey (1899).
Trimyristate	Schey (1899).
Palmitate de cétyle	$d_4^{50} = 0.8324$ ; $d_4^{65} = 0.8211$ ; $n_D^{49.75} = 1.44250$ .
Tripalmitate de glycérine	Schey (1899) $d_4^{80} = 0.8635^*$ .
Tristéarate de glycérine	Schey (1899) ; $d_4^{80} = 0.8606^*$ .
Acrylate de méthyle	Kahlbaum (1880).
Trioléate de glycérine	$d_4^{25} = 0.9152$ .
Linolate de méthyle	Rollett (1900).
„ d'éthyle	Reformatski (1890).
Linoléate d'éthyle	Erdmann Bedford (1909).
Amylpropiolate de méthyle	Moureu (1906).
„ d'éthyle	„ „
Hexylpropiolate de méthyle	„ „
„ d'éthyle	„ „
Nitrate de méthyle	Perkin (1889).
„ d'éthyle	Perkin (1889), Brühl (1895).
„ de propyle	Löwenherz (1890).
„ d'isobutyle	Löwenherz (1890), Brühl (1895).
„ d'amyle	Löwenherz (1890).
„ d'isoamyle	Brühl (1895).
Trinitrate de glycérine	Perkin (1889).
Sulfate de diméthyle	Perkin (1886).
Sulfate de diéthyle	Walden (1906).

## CYANURES ET ISOCYANURES.

Cyanure de méthyle	Brühl (1895), Walden (1909).
Isocyanure	Gauthier (1869).
Cyanure d'éthyle	Brühl (1895).
Isocyanure	Gauthier (1869).
Capronitrile	Eykman (1893).

## CYANURES ET ISOCYANURES.

<i>Butylcarbylamine</i>	Gauthier (1869).
<i>Isopropylcarbylamine</i>	Gauthier (1869).
<i>Cyanure de benzyle</i>	Hoffmann (1863).
<i>Cyanure de phényle</i>	Kopp (1856), Brühl (1895).
<i>Isocyanure</i>	Nef (1892).
<i>Orthotoluonitrile</i>	Brühl (1895).

## ANHYDRIDES.

<i>Anhydride acétique</i>	$n_D^{19.78} = 1.38959$ . Vespignani (1903), Walden (1906).
„ <i>propionique</i>	$d_4^{20} = 1.0115$ ; $n_D^{19.72} = 1.40468$ .
„ <i>butyrique</i>	$d_4^{21} = 0.9687$ ; $n_D^{19.72} = 1.41243$ .
„ <i>isovalérique</i>	$d_4^{20} = 0.93266$ ; $n_D^{20} = 1.4043$ , Verkade 1915.
„ <i>caproïque</i>	Norstedt, Wahlforss (1892).
„ <i>oenanthique</i>	Lumsden (1905).

## COMPOSÉS AROMATIQUES.

<i>Benzène</i>	Lachowicz (1888), Weegmann (1888).
<i>Toluène</i>	$d_4^{13.5} = 0.8712$ ; $d_4^{15.2} = 0.86570$ ; $d_4^{25} = 0.85692$ ; $n_D^{13.5} = 1.4994$ .
<i>Phénol</i>	Purette (1888), Thole (1910), Eisenlohr (1911).
<i>Orthocrésol</i>	Eykman (1893), Thole (1910).
<i>Paracrésol</i>	Thole (1910).

## COMPOSÉS NITRÉS.

<i>Nitrobenzène</i>	$d_4^{15} = 1.20770$ ; $d_4^{25} = 1.19795$ ; $n_D^{20.16} = 1.55215$ .
<i>Orthonitrotoluène</i>	Brühl (1895).
<i>Métanitrotoluène</i>	$d_4^{14.5} = 1.1635$ ; $n_D^{20.22} = 1.54657$ .

## ETHERS-OXYDES.

<i>Ether méthyléthylrique</i>	Dobriner (1888).
„ <i>méthylisopropylrique</i>	Henry Dewael (1904).
„ <i>diéthylrique</i>	Brühl (1897).
„ <i>éthylpropylrique</i>	Brühl (1880).
„ <i>éthylbutylrique</i>	Dobriner (1888).
„ <i>diisopropylrique</i>	Zander (1882).
„ <i>dibutylrique normal</i>	Liében Rossi (1871).
„ <i>diisoamylrique</i>	Perkin (1885).
„ <i>diheptylrique normal</i>	Dobriner (1888).
„ <i>dioctylrique normal</i>	Dobriner (1888).
„ <i>allyléthylrique</i>	Brühl (1880).
„ <i>éthylpropargylrique</i>	Brühl (1880).
„ <i>diphénylrique</i>	$d_4^{20} = 1.074$ ; $d_4^{45} = 1.0525$ ; $n_D^{20} = 1.58094$ .
„ <i>benzylméthylrique</i>	Thole (1910).
„ <i>dibenzylrique</i>	Lowe (1887).
<i>Anisol</i>	$d_4^{45} = 0.9701$ , Eykman (1893).
<i>Phénétol</i>	$d_4^{45} = 0.9425$ . Eykman (1893).
<i>Ether orthotolylméthylrique</i>	Thole (1910).
„ <i>paratolylméthylrique</i>	Thole (1910).

## ALDÉHYDES ET CÉTONES.

<i>Acétaldéhyde</i>	Landolt (1864), Perkin (1887).
<i>Propionaldéhyde</i>	Brühl (1880), Walden (1906).
<i>Isovaléraldéhyde</i>	Pierre Puchot (1872), Semmler (1909).

## ALDÉHYDES ET CÉTONES.

<i>Isobutyraldéhyde</i>	Brühl (1880).
<i>Oenanthaldéhyde</i>	Brühl (1880).
<i>Phénylpropionaldéhyde</i>	Moureu (1906).
<i>Acétone</i>	$d_4^{17} = 0.7955$ ; $d_4^{25} = 0.7863$ ; $d_4^{15} = 0.7642$ , $n_D^{20} = 1.35900$ .

## OXIMES.

<i>Hydroxylamine</i>	Lobry de Bruyn (1892), Brühl (1893).
<i>Acétaldoxime</i>	Dutoit et Fath (1903).
<i>Propionaldoxime</i>	Brühl (1895). " "
<i>Isobutyraldoxime</i>	Brühl (1895). " "
<i>Isovaléraldoxime</i>	Dutoit et Fath (1903).
<i>Oenanthaldoxime</i>	" " " "
<i>Acétonoxime</i>	$d_4^{62} = 0.9113$ ; $d_4^{67} = 0.9052$ , Eykman (1893).

## AMIDES.

<i>Ammoniac (liquide)</i>	Bleekrode (1884), Dieterici (1904).
<i>Formiamide</i>	Walden (1907)
<i>Acétamide</i>	Eykman (1893).
<i>Propionamide</i>	" "
<i>Heptylamide normale</i>	" "

## ACÉTALS.

<i>Acétal diméthylque de l'acétaldéhyde</i>	Bachmann (1883).
<i>Acétal diéthylque de l'acétaldéhyde</i>	Brühl (1880), Walden (1909).
<i>Acétal dipropylique de l'acétaldéhyde</i>	de Girard (1880).
<i>Acétal diisobutylique de l'acétaldéhyde</i>	" " "
<i>Acétal diméthylque de la propionaldéhyde</i>	Newbury Barnum (1890).
<i>Acétal diéthylque de la propionaldéhyde</i>	" " "
<i>Acétal dipropylique de la propionaldéhyde</i>	Schudel (1884).
<i>Acétal diéthylque de la phénylpropionaldéhyde</i>	Moureu (1906).



## STELLINGEN

### I

De titratie van nitroverbindingen dient niet met titaanchloruur maar met titaansulfaat te geschieden. (VAN DUIN, Rec. trav. chim. **39**, 578 (1920)).

### II

Ten onrechte besluit VON STEIGER uit de beschouwing der verbrandingswarmten van de aromatische koolwaterstoffen, dat de binding der koolstofatomen in de aromatische zesringen equivalent zou zijn met die in grafiet. (VON STEIGER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **53**, 666 (1920); WIBAUT, Rec. trav. chim. **41**, 96 (1922)).

### III

De constitutieformule van MEISENHEIMER en CASPER voor de GRIGNARD'sche magnesiumverbindingen is de meest waarschijnlijke. (MEISENHEIMER en CASPER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **54**, 1655 (1921)).

## IV

Wil men de verbrandingswarmte van een samengestelde verbinding (ester) afleiden uit de verbrandingswarmten der samenstellende verbindingen (alcohol en zuur), dan mag het geëlimineerde water niet zonder meer verwaarloosd worden. (BERTHELOT, Ann. de chimie et de physique (3) **48**, 341 (1856)).

## V

De proeven van WILKE ter bepaling van de waterstofionenconcentratie in koolzuuroplossingen kunnen geen goede waarde opleveren voor de dissociatiekonstante van koolzuur. (WILKE, Zeitschr. f. anorg. Chemie **119**, 365 (1921))

## VI

Toeneming van de waterconcentratie is niet de oorzaak, dat bij de aetherbereiding uit alcohol en zwavelzuur de aethervorming na eenigen tijd ophoudt. (EVANS en SUTTON, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 794 (1913)).

## VII

Het is wenschelijk dat de term affiniteit alleen in zijn klassieke beteekenis gebruikt wordt. (KOREVAAR, Journ. Physical Chemistry **25**, 304 (1921)).

## VIII

De colorimetrische bepaling van koolstof volgens EGGERTZ kan niet steeds met goed resultaat worden toegepast. (EGGERTZ. Zeitschr. f. anal. Chem. **2**, 434 (1863); **10**, 245 (1871); LE CHATELIER en BOGITCH, Compt. rend. **162**, 709, 731 (1916)).

## IX

Het atoomgewicht van aluminium, bepaald door RICHARDS en KREPELKA, is het meest nauwkeurige. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2221/32 (1920)).









