

PHOTOCIMIE. — *Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les alcools, acides, éthers, aldéhydes et cétones de la série grasse.* Note ⁽¹⁾ de MM. **JEAN BIELECKI** et **VICTOR HENRI**, présentée par M. Dastre.

Les travaux de Hartley, Soret, Stewart, Baly, Desch, Hantzsch, Ley, etc. sur l'absorption des rayons ultraviolets par les corps organiques ont montré que la complexité moléculaire et la fonction chimique ont un rapport direct avec l'absorption. Ces auteurs ont fait uniquement des déterminations qualitatives en photographiant des spectres à des épaisseurs différentes et avec des concentrations différentes; les résultats sont par conséquent seulement qualitatifs. La méthode a été appliquée par ces auteurs surtout à l'étude des corps de la série aromatique.

Pour les corps de la série grasse, les recherches faites jusqu'ici ont montré que, pour les alcools, acides et éthers, il n'y a pas de bande d'absorption, l'absorption est continue pour les courtes longueurs d'onde. Pour les aldéhydes ces auteurs trouvent également qu'il n'y a pas de bande d'absorption et que l'absorption est continue à la fin du spectre ultraviolet; enfin les cétones seulement présentent une bande d'absorption située aux environs de 2700 Å.

Au point de vue quantitatif, l'absorption dans l'ultraviolet a été très peu étudiée. Signalons seulement le travail de A. Pflüger qui, en 1904, a déterminé en valeur absolue, au moyen d'une pile thermo-électrique, l'absorption de l'alcool éthylique et de la glycérine dans l'ultraviolet depuis 2800 jusqu'à 2030.

Nous avons entrepris l'étude quantitative de l'absorption dans l'ultraviolet par la photométrie de spectrogrammes. Les expériences ont été faites pour les alcools sur les corps purs, pour les acides, éthers, aldéhydes et cétones sur des solutions aqueuses contenant 2 à $\frac{1}{100}$ mol.-gr. par litre. Les calculs sont faits d'après la formule $I = I' \cdot 10^{\epsilon \cdot c \cdot d}$ où ϵ est le coefficient d'extinction moléculaire, c'est-à-dire rapporté à la solution d'une molécule-gramme par litre, c est la concentration en molécule-gramme par litre, d est l'épaisseur de la solution en centimètres.

Nous donnons, pour les longueurs d'onde indiquées, les valeurs de ϵ dans le Tableau suivant qui n'est qu'un extrait abrégé de nos résultats :

(¹) Présentée dans la séance du 5 août 1912.

Longueurs d'onde.....	2144.	2195.	2240.	2307.	2338.	2405.	2452.	2550.	2665.	2633.	2900.	3000.
<i>Alcools.</i>												
Alcool méthylique.....	0,029	0,018	0,017	0,013	0,010	0,007	0,006	0,005	0,004	»	0,003	»
» éthylique.....	0,08	0,05	0,038	0,028	0,025	0,013	0,008	0,005	»	»	»	»
» propylique- <i>n</i>	0,201	0,104	0,096	0,083	0,080	0,040	»	»	»	»	»	»
» butylique- <i>n</i>	»	0,87	0,70	0,62	0,60	0,58	0,37	0,12	0,053	0,45	0,012	»
<i>Acides monobasiques.</i>												
Acide formique.....	48,5	40,5	31	11,7	7,2	4,0	2,4	0,25	»	»	»	»
» acétique.....	>48,5	48,5	31,5	10,6	5,7	1,6	0,63	0,25	»	»	»	»
» propionique.....	40	21,5	15,5	8,1	4,5	1,8	1,3	0,5	»	»	»	»
» butyrique- <i>n</i>	>48,5	48,5	40,5	16	10,5	5,5	2,9	1,5	»	»	»	»
<i>Acides bibasiques.</i>												
Acide oxalique.....	>700	630	430	130	97	81	61	54	32	24,6	4,8	2,2
» malonique.....	»	65	43	19	12	4,7	1,1	0,52	»	»	»	»
» succinique.....	70	54	35	14	8,6	1,7	0,86	»	»	»	»	»
<i>Éthers.</i>												
Acétate de méthyle....	»	»	»	5,4	2,8	0,62	0,25	0,05	»	»	»	»
» éthyle.....	»	»	»	5,6	3,0	»	»	»	»	»	»	»
» propyle.....	»	23,4	12	5,6	3,24	»	»	»	»	»	»	»
» butyle.....	48,5	40,5	13	7	3,15	1,9	1,3	0,075	»	»	»	»
<i>Aldéhydes.</i>												
Aldéhyde formique.....	0,35	0,27	<0,27	0,15	0,13	0,065	0,05	0,027	»	»	»	»
» acétique.....	»	9	4,3	1,2	1,0	1,4	1,8	3,2	5,1	5,6	5,1	2,8
» propylique....	»	»	»	35	28	5,7	2,8	4,3	7,0	9,0	8,0	5,0
» butylique....	»	65	57	38	32	7,2	4,0	4,8	9,0	9,8	11,2	6,9
<i>Cétones.</i>												
Acétone.....	<0,8	0,8	1,2	3,1	3,7	8,4	9,6	12,4	13,5	14,8	5,5	1,3
Méthyléthylcétone.....	1,08	1,17	1,4	2,5	5,0	8,0	10,7	15,2	27	20,5	7,5	2,2
Diéthylcétone.....	»	2,8	2,8	4,2	5,2	8,2	12,1	16,1	28	31,5	11,4	2,7

Résultats. — 1° Les alcools présentent une absorption continue qui augmente régulièrement depuis λ 3000 jusqu'à 2144. L'absorption pour une même région augmente très vite avec le nombre de groupes CH^2 . Pour les rayons ultraviolets extrêmes, on trouve que, si l'on désigne par 1 l'absorption pour l'alcool méthylique, elle est égale à 2,5 pour $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{OH}$, à 7,5 pour $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH}$ et à 50 pour $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH}$;

2° Pour les acides monobasiques, l'absorption est très forte, environ 2000 fois plus que celle de l'alcool méthylique. Les acides formique et acétique sont presque identiques ; l'acide propionique absorbe moins et l'acide butyrique plus que les précédents. Par conséquent, le groupe COOH possède un pouvoir absorbant très élevé.

3° Les acides bibasiques se comportent d'une façon très différente suivant

que les groupes CO OH sont liés directement entre eux (acide oxalique) ou qu'ils sont liés par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs groupes CH² (acides malonique et succinique). Dans le premier cas l'absorption est extrêmement forte : environ 15 fois plus que celle des acides monobasiques, donc 30 000 fois plus que celle de l'alcool méthylique.

Dans le second cas elle est seulement une fois et demie plus forte que celle des acides monobasiques.

4° Les éthers de l'acide acétique absorbent tous moins que l'acide acétique. L'absorption croît régulièrement à mesure que la molécule se complique, mais les variations sont faibles.

5° L'aldéhyde formique possède une absorption faible, environ 12 fois celle de l'alcool méthylique.

Pour les trois autres aldéhydes il existe une bande d'absorption aux environs de 2800; cette bande n'avait pas été signalée jusqu'ici. Au delà de cette bande l'absorption passe par un minimum et augmente ensuite très fortement.

Les positions du maximum et du minimum d'absorption, et les valeurs de ϵ correspondantes sont les suivantes :

	Maximum à	ϵ .	Minimum à	ϵ .
Aldéhyde acétique.....	2775	6,2	2350	1,0
Aldéhyde propylique.....	2800	9,0	2450	2,8
Aldéhyde butylique.....	2825	13,0	2470	3,6

L'absorption est d'autant plus forte que la molécule est plus complexe.

6° Pour les trois cétones nous trouvons que la bande d'absorption a la même position à 2680. L'absorption est d'autant plus forte que la molécule est plus complexe; enfin, pour les courtes longueurs d'onde l'absorption va en diminuant de plus en plus. Il y a là une opposition tout à fait nette avec l'absorption par les aldéhydes.

En résumé, *l'absorption augmente lorsque la molécule devient plus complexe; la fonction acide possède un pouvoir absorbant très grand; la fonction aldéhyde est caractérisée par une bande vers 2800 et une absorption forte de l'ultraviolet extrême; la fonction cétone est caractérisée par une bande vers 2680 et une absorption faible de l'ultraviolet extrême.* La régularité des variations des coefficients d'extinction est telle qu'on peut espérer trouver des lois numériques caractérisant l'absorption des groupements et fonctions diverses.