

toutes les précautions nécessaires pour rendre négligeables les erreurs dues aux bulles d'air. Le nitrobenzène a été employé comme liquide de comparaison; les nombres suivants étant rapportés à l'eau à 12° environ.

Le quotient des poids moléculaires par ces densités est proportionnel au volume moléculaire et a été pris comme sa mesure.

Sel.	Densité.	Température.	Volume moléculaire.
NH_4Cl	1,527	11,3 ⁰	35,0
CuCl_2	3,427	11,5	39,2
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,519	11,3	71,6
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ vert.....	1,945	11,4	142,6
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ bleu.....	2,011	11,6	138,0
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ { provenant du sel vert ...	1,900	11,5	126,5
	1,905	11,6	126,7

Les écarts entre ces deux derniers nombres peuvent être attribués aux erreurs d'expérience. Nous estimons qu'on obtient le même corps par déshydratation à 100°, soit du chlorure double vert, soit du chlorure double bleu.

PHOTOCHEMIE. — Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les cétones, les dicétones et les acides cétoniques. Note de MM. JEAN BIELECKI et VICTOR HENRI, présentée par M. Dastre.

Dans les Notes précédentes nous avons étudié le rôle joué dans l'absorption par le groupe carboxylique et par les radicaux alcooliques. Nous étudions maintenant comment se comporte l'absorption, lorsqu'on introduit dans la molécule un ou plusieurs groupes cétoniques.

Les recherches qualitatives de Baly, Desch, Stewart, Hantsch, Gelbke ont montré que les monocétones aliphatiques présentent une bande d'absorption vers $\lambda = 2700$; les dicétones possèdent, ainsi que l'a montré Gelbke en 1912, également une bande vers 2800. L'attention de ces auteurs a été tout particulièrement attirée par l'étude de l'acétylacétone, des éthers et des sels de l'acide acétylacétique; d'après Baly, Desch et Hantsch, ces corps ne possèdent pas de bande en solution aqueuse ou en présence d'acide; au contraire, en solution aqueuse alcaline ils présentent une très forte bande d'absorption vers $\lambda = 2700$. Ces différences sont attribuées à l'existence de deux formes tautomères $\text{R}-\overset{\underset{\text{CH}^2}{\text{C}}}{\text{O}}$ et $\text{R}-\overset{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}{\text{O}}$, la première forme cétonique existant



en solution acide et la deuxième, énolique, surtout en solution alcaline.

Nous donnons dans le Tableau suivant quelques-unes des valeurs des constantes d'absorption moléculaires ϵ ($\delta = \delta_0 \cdot 10^{-\epsilon cd}$), ainsi que les positions des maxima et des minima d'absorption.

L'étude des résultats nous permet de formuler les conclusions suivantes :

Monocétones (en solution alcoolique).

	Maximum d'absorption.			Minimum d'absorption.				
	ϵ pour 3100.	$\lambda.$	$\epsilon.$	$\lambda.$	$\epsilon.$		ϵ pour 2300.	ϵ pour 2195.
Acétone.....	1,7	2706	15,8		néant		1,6	<1,1
Méthyléthylcétone.....	2,0	2703	16,3		néant		1,35	0,54
Méthylbutylcétone.....	3,2	2813	19,4		néant		4,1	5,7
Méthylisobutylcétone....	4,4	2813	27		néant		3,7	2,48
Pinacoline	6,1	2813	27	2444	4,2	24	23,2	
Méthylhexylcétone.....	3,5	2778	27		néant		7,1	4,9
Diéthylcétone	2,16	2748	>19,4<27	2327	>3,2<4,2	3,8	>4,2	
Éthylpropylcétone	2,9	2813	19,4	2389	3,2	4,3	7,8	
Dipropylcétone.....	4,6	2810	27	2467	<10,8	24,7	44	

Dicétones (en solution alcoolique).

Diacétyle	12,1	2862	28	2503	>10,8<14	35	108
Acétylacétone.....	270	2724	10800		néant	450	140
Acétonylacétone	12	2708	124	2556	54	683	780

Acides cétoniques.

Acide pyruvique en sol. alc.	6,4	{ Plateau 2752 à 2926. $\epsilon = 8,1$		néant		92	194
Acétylacétate d'éthyle en sol. aqueuse acide.	30,5	2550	>70	2375	70	112	"
" en sol. aqueuse...	23,5	2560	82	2390	<70	87	108
" en sol. aq. alcal...	39	2725	>10000	2240	408	500	542
" en sol. alcoolique .	27	2411	1620		néant	920	542
Acétylacétate de méthyle en sol. alcoolique.....	4	2365	>1300		néant	942	540

1° Tout corps de formule générale $C^nH^{2n+1}COCH^pH^{2p+1}$ possède une bande d'absorption entre 2700 et 2800; la position et la hauteur de cette bande varient peu avec les valeurs de n et de p .

Pour les homologues supérieurs à la méthyléthylcétone on observe souvent un minimum d'absorption qui se trouve vers 2400.

2° Le mode de liaison des atomes de carbone (métamétrie) dans les monocétones et la position du groupe cétonique dans la chaîne (isométrie) influent sur l'absorption ainsi que le montrent les valeurs de ϵ pour

la méthylbutylcétone *n*, la méthylisobutylcétone, la pinacoline et l'éthyl-propylcétone.

3^o Lorsque deux groupes cétoniques se trouvent dans la même molécule (dicétones) on observe une exaltation de la bande d'absorption de l'acétone, mais la position du maximum ne change presque pas.

4^o L'existence dans la même molécule d'un groupe cétonique et d'un carboxylique, comme dans l'acide pyruvique CH_3COCOOH , produit une double influence : l'absorption caractéristique du carboxyle est exaltée et celle du carbonyle est déprimée. Ceci résulte de la comparaison entre la courbe d'absorption de l'acide pyruvique et celles de l'acétone et de l'acide propionique. La courbe d'absorption de l'acide pyruvique présente un plateau entre 2752 et 2926, la valeur de ϵ est ici égale à 8,1.

5^o Dans les cas où le même corps peut exister sous la forme cétonique et énolique (tautomérie) l'absorption varie beaucoup avec la proportion de l'une ou de l'autre de ces formes. Ainsi l'acétylacétate d'éthyle en solution aqueuse avec ou sans HCl se trouve surtout sous la forme cétonique, l'absorption présente un léger maximum vers 2550 où $\epsilon = 82$.

En solution alcaline (NaOH en excès) la courbe d'absorption ressemble quant à sa position et à sa forme à celle de l'acétone, mais elle est environ 700 fois plus élevée : le maximum est pour $\lambda = 2725$ et $\epsilon = 10\,000$.

La même exaltation de l'absorption se produit dans le cas de l'acétylacétone en solution alcoolique qui est constituée en grande partie de la forme énolique : $\lambda_{\max} = 2724$ et $\epsilon = 10\,800$.

6^o Les acétylacétates de CH_3 et de C_2H_5 en solution alcoolique possèdent une bande d'absorption vers $\lambda = 2400$; dans cette région on ne rencontre que très rarement des bandes d'absorption.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide formique sur les colorants du triphénylméthane.* Note de MM. A. GUYOT et A. KOVACHE, présentée par M. Haller.

Malgré les nombreuses recherches dont elle a fait l'objet, la constitution des colorants du triphénylméthane est encore très discutée.

Il nous a donc paru intéressant de rechercher si ces colorants se comportent vis-à-vis de l'acide formique comme les triarylcarbonols simples, c'est-à-dire s'ils se réduisent quantitativement avec départ d'une molécule d'acide carbonique, comme nous l'avons montré dans de précédentes