

TABLEAU II.

λ .	Proportion détruite en 15 minutes (pour 100).	Énergie des raies (ergs : sec-cm ²).	Proportion détruite par unité d'énergie incidente.	Proportion détruite pour 10 ⁷ ergs absorbés par la solution.
2100	14	1290	108,5	—
2060				
2300	24	6936	34,6	0,39
2800	22,7	7780	29,1	0,43

Les nombres de la quatrième colonne montrent que *l'action est d'autant plus forte que les rayons sont plus courts*.

Il est nécessaire de comparer ces résultats avec l'absorption de ces différents rayons par la solution contenant la diastase. Les mesures quantitatives faites par M. Victor Henri donnent les valeurs suivantes pour les proportions d'énergie absorbée par une couche de 7^{mm} d'épaisseur de la solution d'amylase :

λ	2307.	2389.	2535.	2875.	2944.	3126.	3306.
Proportion d'énergie absorbée pour 100.	99,96	96	88,5	72,97	58,33	39,75	28,57

Si l'on calcule la proportion de diastase détruite pour l'unité d'énergie absorbée que nous choisissons égale à 10⁷ ergs, c'est-à-dire environ $\frac{1}{4}$ de calorie, on trouve pour 2300 et 2800 presque les mêmes valeurs, contenues dans la cinquième colonne du Tableau II.

Par conséquent : 1° *L'action photochimique des rayons ultraviolets sur l'amylase est proportionnelle à l'absorption de ces rayons par la solution contenant le ferment.*

2° *Une quantité d'énergie de rayonnement qui serait capable d'élever la température de la solution seulement d'environ $\frac{1}{4}$ de degré décompose les $\frac{1}{10}$ de la diastase.*

PHOTOCHEMIE. — *Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les monamines, diamines, nitriles, carbylamines, amides et oximes de la série grasse.* Note de MM. JEAN BIELECKI et VICTOR HENRI, présentée par M. Dastre.

Nous avons étudié l'influence exercée sur l'absorption des rayons ultraviolets par les différents groupes azotés dans les corps suivants de la série

grasse : amines primaires $R - NH^2$, secondaires $R^2 = NH$, tertiaires $R^3 \equiv N$; diamines $NH^2 - R'' - NH^2$; nitriles $R - C \equiv N$; carbylamines $R - N \equiv C$; amides $R - CO - NH^2$; cétoximes $R^2 = C = NOH$ et aldoximes $R - CH = N - OH$.

Les valeurs des constantes d'absorption moléculaire ϵ des solutions alcooliques ($\lambda = 3, 10^{-3} \text{ cm}$) sont données dans le Tableau suivant :

Longueurs d'onde.	2144.	2195.	2265.	2288.	2307.	2338.	2366.	2389.	2405.	2440.	2480.	2525.	2636.	2693.	2900.	3000.
<i>Amines primaires.</i>																
Méthylamine.	"	10,8	5,6	3,2	2,16	1,62	1,08	0,66	0,54	"	"	"	"	"	"	"
Éthylamine..	"	14	3,2	2,16	1,62	1,04	0,87	0,7	0,6	0,42	0,33	0,22	"	"	"	"
Propylamine.	"	14	4,2	2,8	2,16	0,94	0,6	0,42	0,28	"	"	"	"	"	"	"
<i>Amines secondaires.</i>																
Diméthyl-amine....	"	>19,4	10,8	9,16	7,8	3,4	2,06	1,8	1,62	1,08	0,64	0,39	"	"	"	"
Diéthylamine	"	"	"	"	11,3	7,0	4,84	3,23	2,56	1,87	1,25	0,87	"	"	"	"
Dipropyl-amine....	"	81	34,6	19,4	15,6	10,4	7,6	7,13	5,6	4,34	3,19	2,1	1,88	0,88	0,21	"
<i>Amines tertiaires.</i>																
Triméthyl-amine....	"	"	"	"	"	"	"	15,8	12	6,7	4,2	1,7	"	"	"	"
Triéthyl-amine....	"	"	"	"	11,3	65,7	48,4	36,9	27	19,4	10,8	8,1	3,9	0,89	"	"
Tripropyl-amine....	"	"	"	"	"	"	"	"	"	97	48,4	33,7	9,36	6,53	1,98	1,2
<i>Diamines.</i>																
Éthylène-di-amine....	81	59,2	5,6	3,7	2,16	0,95	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
<i>Nitriles et Carbylamines.</i>																
Acétonitrile..	0,54	0,42	0,21	0,134	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Méthylcarbyl-amine....	"	"	<0,27	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
<i>Amides.</i>																
Acétamide...	"	>70<113	40,4	32,8	26,5	16,2	12,8	10,01	8,1	4,79	3,04	2,2	1,22	0,78	"	"
Propionamide.....	"	81	48,4	35	30,9	17,7	10,8	8,65	6,6	3,9	1,35	1,01	0,79	0,64	"	"
<i>Oximes.</i>																
Acétoxime...	"	700	270	220,9	162	101,4	64,1	40,4	27	12,3	8,12	4,77	0,68	0,36	"	"
Acétaldoxime	810	484	265,7	194	166,2	113	66,8	48,4	31,4	20,3	8,9	3,18	0,29	"	"	"

Résultats. — 1° L'absorption de tous les corps azotés étudiés par nous se fait d'une façon continue, la valeur de ϵ croît régulièrement lorsque λ diminue jusqu'à 2144.

2° L'absorption des rayons ultraviolets par les amines primaires de formule $C^nH^{2n+1}NH^2$ augmente avec la valeur de n . Il est intéressant de comparer cette absorption avec celle des alcools correspondants :

λ	2144.	2195.	2240.	2307.	2338.	2405.	2452.	2550.	2665.	2900.
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	0,050	0,038	0,028	0,025	0,013	0,008	0,005	»	»
» propylique n ..	0,201	0,104	0,096	0,083	0,080	0,040	»	»	»	»

On voit que la substitution du groupe NH^2 à la place de OH augmente très fortement l'absorption. Toutefois cette exaltation de l'absorption ne se fait pas dans la même proportion pour les trois alcools. On peut admettre que le groupe OH est très peu absorbant, de sorte que pour les alcools l'absorption du radical alcoolique possède une valeur prédominante. L'absorption des alcools de formule $C^nH^{2n+1}OH$ augmente avec la valeur de n suivant une loi exponentielle. Au contraire, pour les amines primaires, la part de l'absorption qu'apporte le groupe NH^2 est très grande et elle masque l'absorption due à l'alkyl, de sorte que les variations relatives de l'absorption avec la valeur de n deviennent faibles.

3° Les amines secondaires se comportent entre elles comme les amines primaires. Il en est de même pour les amines tertiaires.

4° Lorsque, dans la molécule d'ammoniaque, on remplace successivement les atomes d'hydrogène par 1, 2 ou 3 radicaux de formule C^nH^{2n+1} , l'absorption augmente d'une façon très intense. Ainsi pour $\lambda = 2195$ elle est égale à 0,085 pour NH^3 ; 10,8 pour CH^3NH^2 ; > 19,4 pour $(CH^3)^2NH$; de même pour $\lambda = 2389$ ε est = 0,66 pour CH^3NH^2 , 1,8 pour $(CH^3)^2NH$ et 15,8 pour $(CH^3)^3N$. C'est une augmentation qui se fait suivant une loi exponentielle.

5° L'absorption par l'éthylène-diamine fait ressortir nettement l'influence des deux groupes NH^2 ; en effet, la courbe d'absorption monte d'abord lentement jusqu'à 2265 et puis s'élève brusquement très vite. La même allure de la courbe d'absorption se trouve pour l'ammoniaque.

6° Les corps où l'azote possède une triple liaison avec un carbone (nitriles $R - C \equiv N$), de même que ceux où l'azote est pentavalent (carbylamines $R - N \equiv C$) absorbent excessivement peu.

7° Les amides $R - CO - NH^2$ absorbent d'une façon analogue aux acides correspondants; la substitution du groupe NH^2 à l'hydroxyle provoque ici une exaltation de l'absorption. Mais cette exaltation est relativement moins importante que dans le cas des alcools et amines primaires, puisque l'absorption par le reste $R - CO$ est déjà forte.

8° L'absorption par les oximes est bien plus intense que par les amines; elle doit être comparée à l'absorption par l'hydroxylamine.

λ .	2144.	2195.	2265.
Absorption par $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (sol. aqueuse).....	0,405	0,105	0,054
» $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$ (sol. alcool.)...	»	700	270
» $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH}$ (sol. alcool.).....	810	484	265,7

On voit que la substitution des deux atomes d'hydrogène dans l'hydroxylamine par les groupements $\text{R}^2 = \text{C} =$ et $\text{R} \cdot \text{CH} =$ produit une exaltation très forte de l'absorption; ce résultat est donc à rapprocher de celui des amines secondaires comparées à l'ammoniaque.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Transformation du calomel en sels solubles de mercure dans les milieux digestifs*. Note de M. H. ZILGIEN, présentée par M. L. Landouzy.

I. De mes recherches CHIMIQUES sur la transformation du calomel en sels solubles de mercure, il résulte que :

1° 50^{cg} de calomel, avec 10^{cm³} d'eau et trois gouttes d'acide lactique, ne fournissent pas de sels solubles de mercure;

2° ils n'en fournissent que des traces impondérables si, au lieu d'acide lactique, on ajoute 25^{cm³} d'ammoniaque;

3° le résultat est complètement négatif si, aux mêmes quantités de calomel et d'eau, on ajoute 1^{cm³} de lactate d'ammoniaque préparé à l'avance.

4° Au contraire, le lactate d'ammoniaque, A L'ÉTAT NAISSANT, donne une quantité abondante de sels de mercure, et cela sur le champ, sans que cette quantité ainsi fournie de suite n'augmente ultérieurement.

C'est ainsi que 50^{cg} de calomel avec 10^{cm³} d'eau, trois gouttes d'acide lactique et 25^{cm³} d'ammoniaque, donnent, APRÈS FILTRATION IMMÉDIATE ou 24 heures plus tard, 0,008 de sels solubles de mercure.

5° Si, au lieu d'eau ordinaire, on emploie de l'eau distillée on obtient un abondant précipité blanc par le nitrate d'argent. Il semble donc que le sel soluble formé soit du bichlorure de mercure.

6° Les mêmes résultats positifs sont obtenus par le CHLORURE D'AMMONIUM A L'ÉTAT NAISSANT, alors qu'ils sont négatifs avec le chlorure d'ammonium préparé d'avance;