

sphère gazeuse, autour d'un solide, est plus grande aux points où les rayons de courbure sont plus petits, il s'ensuivrait qu'en ces points-là l'action chimique serait plus vive.

PHOTOCIMIE. — *Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les acides gras et leurs éthers en solutions aqueuses et alcooliques.* Note de MM. **JEAN BIELECKI** et **VICTOR HENRI**, présentée par M. Dastre.

Les acides gras et leurs éthers présentent une absorption qui commence environ pour  $\lambda = 2600 - 2500$  u. Å. et qui augmente de plus en plus pour des rayons plus courts. La photographie avec un spectrographe en quartz dans l'air ne permet pas d'étudier quantitativement les spectres d'absorption plus loin que  $\lambda = 2144$ . Il est très probable que les spectres d'absorption qu'on observe pour ces corps ne sont que des commencements de bandes d'absorption, dont le maximum se trouve dans l'ultra-violet au delà de 2144.

Lorsque l'on compare les spectres d'absorption de différents corps on doit déterminer les positions des bandes d'absorption, leur hauteur et leur largeur. Dans le cas des acides gras et de leurs éthers nous ne pouvons pas faire cette comparaison d'une façon complète, puisque nous n'avons pas la mesure directe de la position du maximum d'absorption. Mais en examinant les longueurs d'onde pour lesquelles les différents corps ont le même coefficient d'absorption et en calculant les différences des fréquences qui correspondent à ces longueurs d'onde, on peut décider si les bandes sont seulement déplacées parallèlement l'une par rapport à l'autre, ou bien si réellement l'absorption est différente, c'est-à-dire si les hauteurs des bandes varient, les positions des maxima étant au même endroit.

Le premier Tableau contient : 1° les valeurs des coefficients d'absorption moléculaires  $\epsilon$  (calculés d'après la formule  $J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon d}$ ), pour les acides gras et leurs éthers en solution alcoolique; 2° les coefficients d'absorption des sels de sodium des acides formique et acétique en solution aqueuse. Nous avons publié, dans la Note du 30 décembre 1912, les valeurs des coefficients d'absorption des acides gras et des éthers en solution aqueuse.



TABLEAU I.

	2144.	2193.	2263.	2288.	2307.	2329.	2338.	2348.	2366.	2375.	2389.	2405.	2424.	2440.	2460.
SOLUTIONS ALCOOLIQUES.															
Acide formique....	»	48,4	35,4	27	23,1	18,6	17,2	15,1	12,1	10,8	10,1	8,45	6,4	4,58	3
Formiate de méthyle...	70	59,2	38,8	31,7	27	21,6	19,4	17,5	14,6	12,6	9,9	7,8	5,6	2,97	2,8
» d'éthyle...	48,4	40,4	27,4	23,5	20,4	16,2	15,1	14	10,2	9,2	7,8	5,6	4,5	3,4	2,16
» de propyle.	81	70	48,4	40,4	35	25,7	22,7	19,4	15,1	13,6	11,6	7,8	6,4	5,2	3,2
Acide acétique....	48,4	35	20	16,6	14	10,8	9,4	7,8	6,0	5,0	3,8	2,8	1,8	1,4	0,7
Acétate de méthyle.	48,4	40,4	22,2	16,2	14	10,8	7,8	6,3	4,2	3,6	2,8	1,9	1,4	0,9	0,54
» d'éthyle....	»	40,4	26,8	19,4	14	10,8	9,0	7,4	5,6	4,7	3,45	2,8	1,8	1,2	0,54
» de propyle..	48,4	»	»	19,4	16,2	10,8	9,6	8,3	6,46	5,6	4,2	3,6	3,06	2,6	2,0
» de butyle...	»	40,4	27,6	21,3	16,2	10,8	9,8	8,3	6,2	5,1	3,8	2,8	1,8	1,3	0,5
Acide propionique.	»	40,4	24,6	19,4	15,8	11,6	10,1	8,9	6,7	5,6	4,6	3,36	2,4	1,5	0,9
Propionate de méthyle...	70	48,4	27,9	16,2	14	10,8	7,8	6,8	4,2	3,8	3,2	2,16	1,5	0,98	0,54
» d'éthyle...	»	44,4	27,5	21,3	16,2	11,2	10,2	9,4	7,8	6,7	5,2	3,7	2,8	1,62	1,13
» de propyle.	»	64,7	> 35	27	19,4	14,4	12,3	10,1	7,2	5,6	4,2	3,2	2,8	1,62	1,4
Acide butyrique normale.....	70	52,8	29,2	23,8	19,4	15,2	13,1	10,8	8,35	7,2	5,6	3,8	2,8	1,9	1,4
Butyrate de méthyle.	»	»	68	40,4	35	19,5	16,2	14,4	12	10,8	7,8	5,6	4,2	3,6	2,6
» d'éthyle....	»	> 113	68	48,4	35	24,6	21,6	17,8	13,6	12	9,8	7,8	5,9	4,8	3,5
» de propyle.	»	»	< 113	70	57,6	40,4	35	27	20,8	17,8	14	10,8	9,6	8,6	7,18
Acide valériannique normale.....	»	»	35,4	27	22,6	17,6	15,5	13,4	9,7	7,8	6,2	4,2	3,2	2,35	1,76
Valérate de méthyle.	113	81	48,4	44	35	24	21,6	17	14	10,4	8,5	6,7	4,4	3,2	2,16
SOLUTIONS AQUEUSES.															
Acide formique....	48,4	35	19,4	15,1	10,8	8,7	7,8	6,8	4,9	4,0	3,25	2,8	1,73	1,4	0,95
Formiate de sodium.	»	23,2	6,0	4,2	3,2	1,9	1,62	1,32	0,97	0,8	0,54	»	»	»	»
Acide acétique....	»	27	9,3	»	4,8	3,2	2,8	2,16	1,62	1,4	0,95	0,54	»	»	»
Acétate de sodium..	»	10,8	4,38	3,0	2,16	1,56	1,4	»	»	»	»	»	»	»	»

Le deuxième Tableau contient, pour les solutions aqueuses, les différences des fréquences  $\nu_1 - \nu_2 = \Delta\nu$  qui correspondent aux mêmes coefficients d'absorption, pour différents acides comparés entre eux.

TABLEAU II.

	$\varepsilon = 0,34.$	0,8.	1,6.	2,8.	3,4.	4,6.	5,6.	6,2.	7,4.	9,6.	10,8.	14.	19,4.	27.	31.	35.	42.
Ac. formique.....	$\Delta\nu = 35,4$	35,6	33,5	35,7	31,9	33,0	33,6	33,4	33,1	31,5	27,5	27,4	23,8	22	»	»	»
Ac. acétique.....		»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Ac. acétique.....	$\Delta\nu = 17,9$	15	12,3	12,5	11,0	12,9	13,4	14,2	15,3	18,5	16,7	11,2	10,8	10,5	»	»	»
Ac. propionique...		»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Ac. propionique...	$\Delta\nu =$	»	23,7	23,2	21,4	23,8	22,9	21,3	18,2	18,5	19,8	24,1	25,2	25,9	27,2	»	»
Ac. butyrique....		»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

RÉSULTATS. — 1° Comparaison des éthers avec les acides correspondants. — L'absorption des rayons ultraviolets est presque la même pour les acides et les éthers correspondants; toutefois, si l'on examine de plus près les nombres



on voit que les éthers absorbent un peu plus que les acides, surtout pour les courtes longueurs d'onde.

Par conséquent *dans un corps de formule  $C^nH^{2n+1}COO - R$  l'absorption est déterminée par le groupement acide, le radical alcoolique ayant une influence faible.*

Il en résulte que, si l'on compare les coefficients d'absorption des éthers de différents acides, contenant le même radical alcoolique, on trouve les mêmes différences que pour les acides correspondants.

2° *Comparaison des solutions alcooliques avec les solutions aqueuses.* —

Pour les régions de l'ultraviolet entre 2600 et 2144, les solutions alcooliques absorbent plus fortement que les solutions aqueuses. Il est très probable que ces différences soient dues au déplacement vers le rouge des bandes d'absorption dans l'alcool. Ce résultat est conforme à la règle de Kundt.

3° *Comparaison des acides entre eux.* — Les acides se placent, au point de vue de l'absorption, dans l'ordre suivant : acétique, propionique, formique, butyrique, valérianique.

L'acide formique étant mis à part, l'absorption devient de plus en plus forte lorsque le nombre de groupes de  $CH^2$  augmente.

Ces différences d'absorption sont dues surtout au déplacement des bandes d'absorption vers le rouge, ainsi que le montrent les nombres du Tableau II ; en effet, les valeurs de  $\Delta\nu$  oscillent autour d'une même moyenne lorsque l'on compare entre eux les différents acides.

Par conséquent, *l'augmentation du nombre de groupes  $CH^2$  dans la molécule des acides ne change pas la forme de la courbe d'absorption ; elle produit surtout un déplacement des bandes d'absorption vers le rouge.*

4° *Comparaison des acides et de leurs sels de sodium.* — Les sels de sodium des acides formique et acétique absorbent beaucoup moins que les acides eux-mêmes ; ce résultat pourrait être rapproché du fait que ces acides sont très peu ionisés, tandis que leurs sels le sont très fortement.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sulfates chromiques violets.*

Note de M. A. SÉNÉCHAL, présentée par M. A. Haller.

On admet généralement l'existence de deux sulfates chromiques violets :  $(SO^4)^3Cr^2 \cdot 18H^2O$  et  $(SO^4)^3Cr^2 \cdot 15H^2O$ .