

M. Dauzère : les fissures suivent un contour polygonal de clivage. Ce clivage prismatique intéresse d'ailleurs toute la masse, et les morceaux, mis en boîte, sont encore le plus souvent formés de tronçons de plusieurs prismes contigus, sans fissure aucune entre eux, mais faciles à décoller. Le liquide ayant disparu, c'est, dans le cas actuel, la matière pulvérulente en suspension qui reste témoin de l'organisation primitive des courants de convection.

PHOTOCHEMIE. — *Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par l'acétone.* Note de MM. JEAN BIELECKI et VICTOR HENRI.

La théorie de l'absorption, établie par Ketteler, Helmholtz, Reiff, Drude, H.-A. Lorentz, Planck, etc., a été comparée avec les données expérimentales seulement dans le spectre visible pour des corps solides et des solutions de matières colorantes, c'est-à-dire de corps très complexes, par Hesse (1880), Pulfrich (1881), Ketteler (1881), A. Pflüger (1895, 1898), Houstoun (1906), Königsberger et Kilchling (1909-1912), Fréedericksz (1911), etc.

Nous avons pensé qu'il y avait intérêt de discuter la formule théorique dans le cas de l'absorption des rayons ultraviolets par des corps de composition moléculaire très simple dont l'absorption puisse être mesurée soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux.

En photographiant les spectres de l'étincelle condensée Fe — Cd, à travers des solutions aqueuses et alcooliques d'acétone et à travers l'acétone pure (56°, 3-56°, 5) sous des épaisseurs variant de 2^{mm} à 750^{mm}, nous avons, par des mesures photométriques des spectrogrammes, déterminé les valeurs des constantes d'absorption moléculaires ϵ d'après la formule $\delta = \delta_0 10^{-\epsilon cd}$ (c est la concentration moléculaire, d l'épaisseur en centimètres).

Les nombres du Tableau I représentent les valeurs de ϵ pour les solutions alcooliques et pour l'acétone pure; cette dernière présente presque la même absorption moléculaire que la solution alcoolique.

On voit que l'acétone possède une seule bande d'absorption dont le maximum est en solution alcoolique à $\lambda_{\mu} = 2706$.

Pour les rayons de $\lambda < \lambda_{\mu}$, l'absorption diminue d'une façon régulière jusqu'à 2144, limite de nos mesures. Il n'existe donc pas de relèvement de la courbe d'absorption au delà de 2350, ainsi que l'avaient trouvé, par des méthodes qualitatives, Baly et Stewart (1906) et, dernièrement, Gelbke (*Jahrb. d. Radioaktivität*, t. X, 1913).

Pour les rayons de $\lambda > \lambda_\mu$, l'absorption diminue aussi régulièrement jusqu'à $\lambda = 3706$. Pour faire des mesures d'absorption pour des rayons moins réfringents, il faudrait prendre des épaisseurs d'acétone plus grandes que 750^{mm} . Il n'existe donc pas de deuxième bande d'absorption vers 3650 , ainsi que l'a affirmé Gelbke d'après des mesures qualitatives sur l'acétone pure sous une épaisseur de 350^{mm} .

TABLEAU I.

Solution alcoolique d'acétone.						Acétone pure.			
λ .	ε .	λ .	ε .	λ .	ε .	λ .	ε .	λ .	ε .
2144	<0,54	2460	6,4	2944	7,2	3226	0,295	3441	0,0012
2195	<1,08	2488	7,0	2981	5,5	3271	0,127	3452	0,00094
2288	1,4	2520	8,1	3005	4,4	3285	0,098	3470	0,00068
2331	2,16	2549	9,4	3020	4,04	3297	0,071	3475	0,00053
2348	2,7	2581	10,8	3042	3,5	3306	0,039	3565	0,00026
2375	3,2	2648	14,0	3047	3,2	3329	0,020	3570	0,00025
2382	3,5	2706	15,8	3062	2,7	3367	0,010	3648	>0,00015
2390	3,6	2770	14,0	3079	2,16	3383	0,0059	3648	<0,00026
2405	4,2	2845	10,8	3105	1,62	3404	0,0039	3670	0,00015
2418	4,6	2892	9,4	3120	1,4	3408	0,0026	3687	>0,00011
2444	5,5	2918	8,1	3132	1,08	3427	0,0015	3687	<0,00015
								3706	0,00011

La formule de Ketteler-Helmholtz-Reiff-Drude donne, dans le cas où l'absorption serait due à une seule espèce d'électrons de fréquence correspondant à λ_m pour la valeur de l'indice d'extinction (Cauchy) k donné

$$\text{par } \delta = \delta_0 e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}},$$

$$k = \frac{g g' \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}.$$

La valeur de la constante d'absorption ε est donc

$$\varepsilon = \frac{a \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2},$$

où a , g^2 et λ_m sont trois constantes qui définissent complètement l'absorption.

D'après la position du maximum d'absorption et un point pris sur la courbe, nous avons calculé les valeurs des constantes. Nous donnons dans le Tableau II les valeurs de ε calculées d'après la formule précédente pour la solution alcoolique.

TABLEAU II.

$a = 2,57 \cdot 10^6;$			$g^2 = 1,630 \cdot 10^5;$			$\lambda_m = 2721.$		
ε			ε			ε		
$\lambda.$	observé.	calculé.	$\lambda.$	observé.	calculé.	$\lambda.$	observé.	calculé.
2288	1,4	2,42	2581	10,8	10,5	2981	5,5	6,25
2331	2,16	2,93	2648	14,0	14,0	3047	3,2	4,71
2382	3,5	3,72	2706 = λ_μ	15,8	15,8	3120	1,4	3,57
2405	4,2	4,17	2770	14,0	14,9	3280	0,054	2,16
2488	7,0	6,41	2845	10,8	11,57	»	»	»

Pour la solution aqueuse on a : $a = 1,43 \cdot 10^6$; $g^2 = 7,8 \cdot 10^4$; $\lambda_m = 2655$; le maximum d'absorption se trouve pour $\lambda_\mu = 2648$ et ε maximum = 17,8.

On voit que la courbe théorique est très voisine de la courbe expérimentale entre 2405 et 2981; mais en dehors de cette région la formule théorique donne des valeurs de ε bien plus grandes que les valeurs observées.

A l'aide des constantes précédentes on peut calculer, d'après la formule de Drude $p \frac{e}{m} = \frac{\pi}{9660} \frac{M}{\rho} \frac{g'}{\lambda_m^2}$, la proportion d'électrons p qui interviennent dans l'absorption. En effet, en admettant pour $\frac{e}{m}$ la valeur $1,8 \cdot 10^7$ et en posant ρ (densité de l'acétone) = 0,8, M (poids moléculaire) = 58, $\lambda_m^2 = 7,371 \cdot 10^{-10}$ (cm), on trouve $p = 0,028$.

Par conséquent, environ 1 molécule pour 40 intervient dans l'absorption de l'acétone.

Avant de discuter plus longuement la signification de ces résultats, il est nécessaire d'étudier quantitativement l'absorption dans l'ultraviolet de la vapeur d'acétone.

CONCLUSIONS. — 1° L'acétone en solution et à l'état liquide possède une seule bande dans l'ultraviolet; le maximum est à 2706 en solution alcoolique et à 2648 en solution aqueuse;

2° La courbe d'absorption peut être assez exactement représentée par la formule de Ketteler-Helmholtz-Reiff-Drude, dans une région de 550 u.Å;

3° Environ 1 molécule sur 40 intervient dans cette absorption.

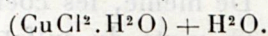
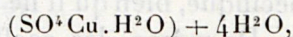
CHIMIE PHYSIQUE. — Sur les propriétés magnétiques de quelques hydrates solides de cuivre et de chrome. Note de M^{lle} E. FEYTIS, présentée par M. Haller.

L'observation des hydrates de sulfate de cuivre a montré que les différentes molécules d'eau qu'ils renferment ne se comportent pas toutes de

même au point de vue magnétique (1). De nouvelles observations faites sur le chlorure cuivrique ont confirmé cette manière de voir. Le chlorure cuivrique anhydre a un coefficient d'aimantation spécifique notablement inférieur à celui qu'on calcule à partir du coefficient du sel $\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ et très voisin de celui qu'on calcule pour le sel $\text{CuCl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. On a

	$k \cdot 10^6$ (observé).	$k \cdot 10^6$ (calculé).
$\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$	+8,35	»
$\text{CuCl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$	»	+ 9,46
CuCl^2	+9,31	+10,75 (2)

Le sulfate de cuivre anhydre et le sulfate monohydraté avaient aussi même coefficient d'aimantation. On est conduit à formuler les sels : $\text{SO}^4\text{Cu} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$,



On sait que le chlorure cuivrique forme avec les chlorures alcalins un grand nombre de combinaisons hydratées ou anhydres. L'observation des coefficients d'aimantation d'un certain nombre de ces corps a donné les résultats suivants :

	$k \cdot 10^6$.		Poids moléculaire.	$\chi_m \cdot 10^6$. Coef. d'aimantat. moléculaire.
	Observé.	Calculé.		
$\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$	+8,35	»	170,6	1432
CuCl^2	+9,31	+10,75	134,6	1211
$\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{NH}^4\text{Cl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$..	+4,95	»	277,6	1375
$\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{NH}^4\text{Cl}$	+5,23	+ 5,97	241,6	1263
$\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$...	+4,30	»	319,6	1375
$\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{KCl}$	+4,28	+ 4,94	283,6	1218
$\text{CuCl}^2 \cdot \text{NaCl}$	+6,48	»	193	1250
$\text{CuCl}^2 \cdot \text{KCl}$	+6,03	»	201	1261

On voit, dans ce Tableau, que la formule d'additivité ne s'applique dans aucun cas pour l'eau et le sel anhydre.

On voit, de plus, que les coefficients d'aimantation moléculaires des sels anhydres, de couleur brune comme le chlorure de cuivre anhydre, se groupent autour d'une même valeur moyenne, voisine de $1230 \cdot 10^{-6}$, alors que les coefficients correspondants des sels hydratés, verts ou bleus, sont plus élevés et voisins de $1400 \cdot 10^{-6}$.

Il y a là une nouvelle confirmation des observations de Wiedemann, à

(1) E. FEYTI, *Comptes rendus*, 9 octobre 1911.

(2) Les mesures sont rapportées à la température de 17°C.

savoir que les composés de même type ont même coefficient d'aimantation moléculaire. De plus, l'abaissement de la valeur de ce coefficient dans le cas des sels anhydrides est une indication du caractère complexe de ces sels par rapport aux sels hydratés. Il est probable que le départ de l'eau est lié à des modifications dans la constitution de ces sels.

Il a paru intéressant de mesurer de même les coefficients d'aimantation des sels de chrome à l'état solide. On sait, en effet, que les sels chromiques forment un très grand nombre d'hydrates, les uns verts, les autres violets, dans lesquels on attribue à l'eau des rôles variés, eau d'hydratation ou de constitution, suivant les cas. Ces distinctions ne sont pas décelées par le magnétisme. C'est ainsi que les deux chlorures isomères, l'un vert $[\text{CrCl}^2(\text{H}^2\text{O})^4]\text{Cl} + 2\text{H}^2\text{O}$, l'autre violet $[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^6]\text{Cl}^3$, ont le même coefficient d'aimantation spécifique, bien qu'il ne soit pas douteux que l'eau y joue des rôles différents. De même, les coefficients d'aimantation des nombreux hydrates violets ou verts du sulfate de chrome se calculent exactement à partir de l'un d'eux en appliquant la formule d'additivité : aucune molécule d'eau ne se singularise. Enfin, on a encore additivité dans le cas de l'alun de chrome et de potassium, bien qu'il se produise un sel nettement complexe, le sulfochromate de potassium, au cours de la déshydratation. Tous ces sels chromiques ont des coefficients d'aimantation moléculaires très voisins, comme on peut le voir dans le Tableau suivant :

	Sel anhydre pour 100.	$k \cdot 10^6$.		Poids molé- culaire.	$\chi_m \cdot 10^6$. Coefficient d'ai- mantation molé- culaire.
		Observé.	Calculé.		
$[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^6]\text{Cl}^3$		+22,20		266,5	5920
$[\text{Cr}(\text{Cl}^2(\text{H}^2\text{O})^4)\text{Cl} + 2\text{H}^2\text{O}$		+23,0		266,5	6100
CrCl^3		+44,10	+38,98	158,5	6990
Sulfate initial	56,53	+17,2			
$(\text{SO}^4)^{\frac{3}{2}}\text{Cr} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$	57,65				
7 H^2O	60,87	+18,59	+18,60	322	5999
5 H^2O	68,53	+21,6	+21,3	286	6190
4 H^2O	73,13	+23,3	+23,5	268	6220
3 H^2O	78,4			250	
2,5 H^2O	81,32			241	
	83,37	+25,7	+25,9		
2 H^2O	84,50			232	
H^2O	100	+30,3	+31,2	196	5940
$(\text{SO}^4)^2\text{CrK} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$		+11,83		499	5900
$(\text{SO}^4)^2\text{CrK} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$		+17,87	+18,43	319	5700
$(\text{SO}^4)^2\text{CrK}$		+20,84	+21,38	283	5900

Au contraire, le coefficient d'aimantation moléculaire du chlorure anhydre (sel qui possède des propriétés si spéciales) est très différent des précédents.

On voit que les propriétés magnétiques des sels de chrome solides révèlent des différences de constitution d'un certain ordre (cas des chlorures hydratés et du chlorure anhydre), et qu'elles ne sont pas sensibles à certaines différences, comme celles qui existent pourtant entre les chlorures verts et violets. Il se peut que l'égalité des coefficients d'aimantation dans le cas des chlorures $[\text{CrCl}^2(\text{H}^2\text{O})^4]\text{Cl} + 2\text{H}^2\text{O}$ et $[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^6]\text{Cl}^3$ soit le résultat de compensations dans les rôles qu'y jouent le chlore et l'eau, la dissimulation de 2^{mol} de chlore s'accompagnant de la libération de 2^{mol} d'eau et réciproquement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation des composés gazeux par la lumière : gaz hydrogénés des familles du chlore et de l'oxygène.* Note de MM. **DANIEL BERTHELOT** et **HENRY GAUDECHON**, présentée par M. E. Jungfleisch.

De même que la chaleur, la lumière dissocie les composés gazeux, et ces deux modes de décomposition présentent un remarquable parallélisme : les gaz décomposés par une élévation de température modérée (HI , H^2Se , etc.) le sont aussi par des radiations de fréquence moyenne (radiations visibles ou ultraviolet initial); les gaz qui ne sont dissociés qu'à haute température (HCl , H^2O , CO^2 , etc.), ne le sont que par les radiations très rapides de l'ultraviolet extrême. En un mot, *la fréquence vibratoire joue le rôle de température photochimique.*

La dissociation par la lumière, ainsi que celle par la chaleur, est en général réversible. Mais, dans un cas comme dans l'autre, la recombinaison peut être contrariée par des *résistances passives* exigeant un *travail préliminaire* plus ou moins grand pour être surmontées.

De plus, aux températures et aux fréquences usuelles, l'équilibre est souvent très prononcé soit dans le sens de la combinaison, soit dans celui de la décomposition, en sorte que la réaction paraît totale. On arrive cependant à montrer qu'elle n'est que partielle par divers artifices, dont le plus simple est de rompre l'équilibre en séparant l'un des produits de la réaction, le plus souvent à l'état solide, par précipitation ou par combinaison avec un autre corps : c'est ainsi que le mercure nous a permis de