

c'est-à-dire dans toutes les mesures radioactives. Les résultats de ces mesures sont-ils influencés par ce phénomène ? Comme presque toutes ces mesures ne sont effectuées qu'avec un champ assez élevé pour assurer la saturation, la vitesse des ions dans ces cas est donc trop grande pour être influencée par le courant d'air dans la chambre d'ionisation. Mais il y a un domaine de recherches où ce phénomène peut jouer un rôle prédominant : ce sont les recherches sur les projections radioactives. On sait que les atomes actifs soumis au recul sont sujets, pour des raisons encore mal élucidées, à une recombinaison beaucoup plus intense que les ions gazeux ordinaires. Une fois déchargés, ces atomes ne suivent plus le champ et sont entièrement entraînés par le courant d'air. Les difficultés signalées par L. Wertenstein ⁽¹⁾ et A.-B. Wood ⁽²⁾ dans leurs travaux sur le parcours des projections radioactives sont sans doute de cette nature.

Les phénomènes bizarres du mouvement de radium dans un champ électrique observés par Joly ⁽³⁾ sont facilement expliqués par le phénomène décrit dans cette Note.

PHOTOCHEMIE. — *Influence de la liaison éthylénique et des groupes carbonyle et carboxyle sur l'absorption des rayons ultraviolets.* Note de MM. **JEAN BIELECKI** et **VICTOR HENRI**, présentée par M. A. Dastre.

Étant donné que l'activité chimique d'un corps est augmentée lorsque la molécule contient plusieurs liaisons non saturées et que cette augmentation est particulièrement intense lorsque ces liaisons se trouvent en position conjuguée ; étant donné de plus que l'existence de liaisons non saturées dans une molécule provoque très souvent des transpositions intramoléculaires désignées sous les noms de *tautomérie*, de *desmotropie*, etc., il est important d'étudier comment s'influencent mutuellement deux ou plusieurs liaisons non saturées au point de vue de l'absorption des rayons ultraviolets ; cette étude permettra en effet de déterminer la constitution chimique de différents cas de tautomérie et, de plus, de rattacher l'absorption des rayons ultraviolets de la réactivité chimique des corps.

Nous avons montré dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. 157,

⁽¹⁾ WERTENSTEIN, *Thèse*. Paris, 1913.

⁽²⁾ A.-B. WOOD, *Phil. Mag.*, octobre 1913, p. 586.

⁽³⁾ JOLY, *Phil. Mag.*, t. VII, 1904, p. 303. Voir aussi RUTHERFORD, *Radioactive substances*, 1913, p. 326.

p. 372), relative à l'absorption par des acides non saturés que la liaison éthylénique et le carboxyl s'exaltent mutuellement d'autant plus qu'ils se trouvent plus rapprochés dans la molécule. Nous présentons maintenant les principaux résultats sur l'absorption par des corps contenant, soit un carboxyl et un carbonyl, soit un carbonyl et une liaison éthylénique. Voici la liste des corps étudiés :

- 1° Acide pyruvique et pyruvate d'éthyle :
carbonyl-carboxyl- α $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OH};$
- 2° Acétylacétate d'éthyle : carbonyl-carboxyl β $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OC}^2\text{H}^5;$
- 3° Lévalate d'éthyle : carbonyl-carboxyl γ $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OC}^2\text{H}^5;$
- 4° Crotonate d'éthyle : liaison éthylénique-carboxyl α $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OC}^2\text{H}^5;$
- 5° Oxyde de mésityle : carbonyl-l. éthylénique α $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix};$
- 6° Méthylisobutylcétone $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^2 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix};$
- 7° Allylacétone : carbonyl-l. éthylénique γ $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2;$
- 8° Méthylhepténone nat. : carbonyl-l. éthylénique γ $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix};$
- 9° Citral : carbonyl-l. éthyléniques α et ε . $\text{HC} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix};$
- 10° Phorone : carbonyl-2-l. éthyléniques α $\text{CH}_3 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{C} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}.$

Nous présentons les résultats sous forme de courbes d'absorption obtenues en portant en abscisses les fréquences et en ordonnées les logarithmes des constantes d'absorption moléculaires ε , calculées d'après la formule

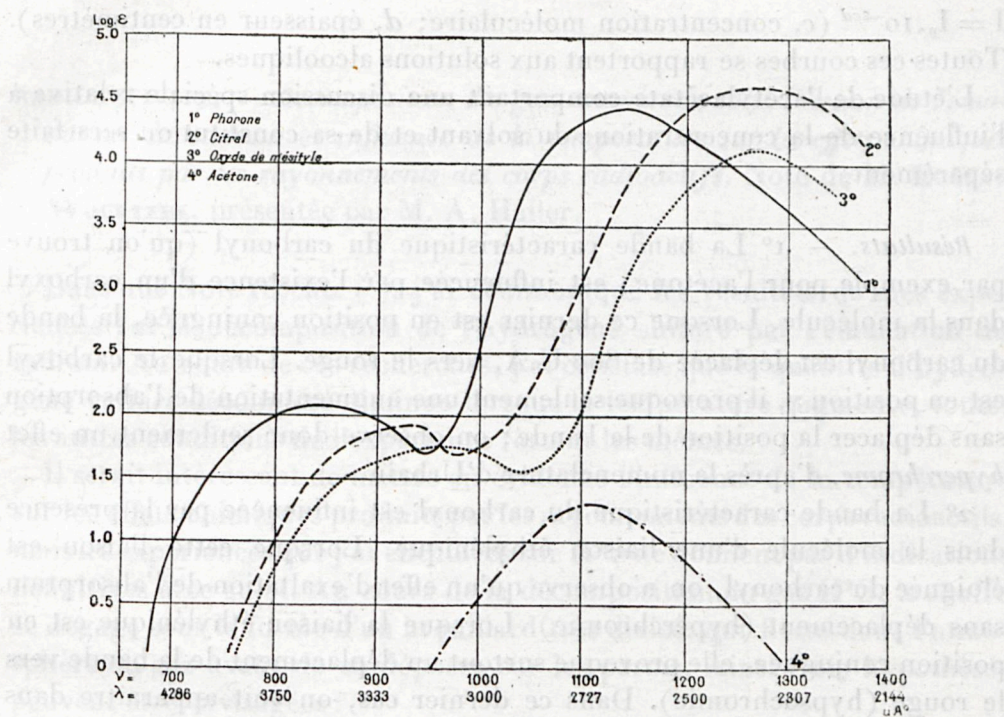


Fig. 1.

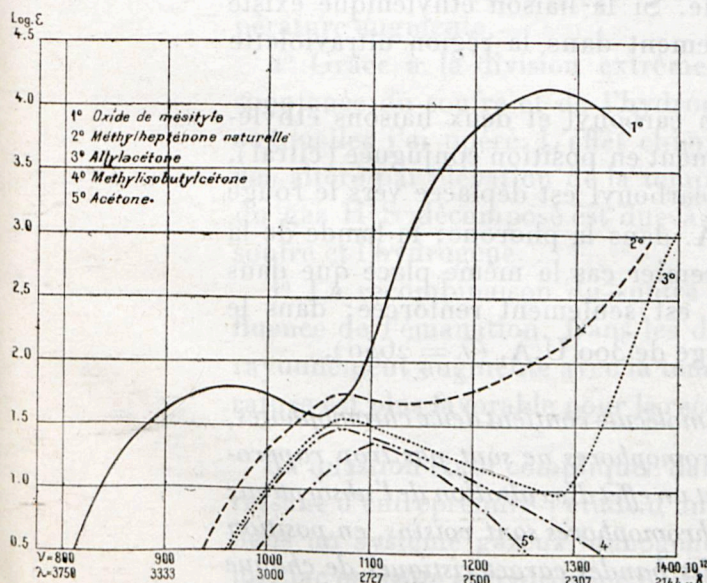


Fig. 2.

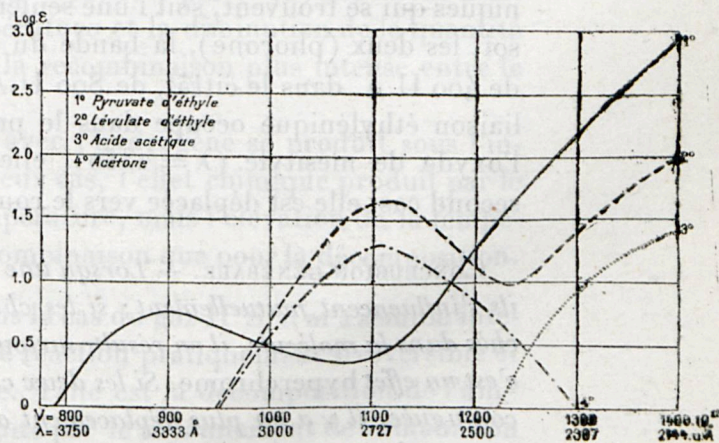


Fig. 3.

$I = I_0 \cdot 10^{-ecd}$ (c , concentration moléculaire; d , épaisseur en centimètres). Toutes ces courbes se rapportent aux solutions alcooliques.

L'étude de l'acétylacétate comportant une discussion spéciale relative à l'influence de la concentration, du solvant et de sa constitution sera faite séparément.

Résultats. — 1° La bande caractéristique du carbonyl (qu'on trouve par exemple pour l'acétone) est influencée par l'existence d'un carboxyl dans la molécule. Lorsque ce dernier est en position conjuguée, la bande du carbonyl est déplacée de 600 U.Å. vers le rouge. Lorsque le carboxyl est en position γ , il provoque seulement une augmentation de l'absorption sans déplacer la position de la bande; on observe donc seulement un effet *hyperchrome*, d'après la nomenclature d'Urbain.

2° La bande caractéristique du carbonyl est influencée par la présence dans la molécule d'une liaison éthylénique. Lorsque cette liaison est éloignée du carbonyl, on n'observe qu'un effet d'exaltation de l'absorption sans déplacement (*hyperchromie*). Lorsque la liaison éthylénique est en position conjuguée, elle provoque surtout un déplacement de la bande vers le rouge (*hypsochromie*). Dans ce dernier cas, on voit apparaître dans l'extrême ultraviolet, vers $\lambda = 2350$, une nouvelle bande très forte qu'on doit attribuer à la liaison éthylénique. Si la liaison éthylénique existe seule, cette bande se trouve probablement dans la région ultraviolette de $\lambda < 2144$.

3° Lorsque la molécule contient un carbonyl et deux liaisons éthyléniques qui se trouvent, soit l'une seulement en position conjuguée (*citral*), soit les deux (*phorone*), la bande du carbonyl est déplacée vers le rouge de 400 U.Å. dans le citral, de 800 U.Å. dans la phorone; la bande de la liaison éthylénique occupe dans le premier cas la même place que dans l'oxyde de mésityle ($\lambda = 2350$), elle est seulement renforcée; dans le second cas, elle est déplacée vers le rouge de 300 U.Å. ($\lambda = 2640$).

CONCLUSION GÉNÉRALE. — *Lorsqu'une molécule contient deux chromophores, ils s'influencent mutuellement; si les chromophores ne sont pas trop rapprochés dans la molécule, il en résulte surtout un effet d'exaltation de l'absorption; c'est un effet hyperchrome. Si les deux chromophores sont voisins, en position conjuguée, il y a en plus déplacement des bandes caractéristiques de chaque chromophore vers le rouge; c'est un effet hypsochrome.*

