

*gène, c'est-à-dire 20,15 pour 0 = 16, et non 20,0 admis par la Commission internationale.*

REMARQUE I. — M. Aston <sup>(1)</sup>, en soumettant à la diffusion un litre de néon que lui avait adressé M. Glaude, a séparé ce gaz en deux parties dont les densités correspondraient aux masses atomiques 19,9 et 22,1.

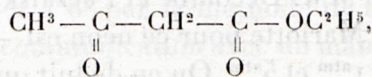
Ce gaz, en raison de son origine, était analogue à celui que j'ai traité moi-même; et il ne me paraît pas douteux que le premier gaz de M. Aston était un mélange de néon et d'hélium, tandis que le second renfermait une très forte proportion d'azote.

J'ai trouvé, en effet, incidemment, pour la densité d'un gaz de tête de la distillation fractionnée, 0,642, ce qui correspondrait à la masse atomique 18,5.

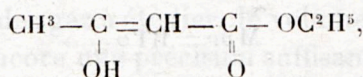
REMARQUE II. — Au cours de ces expériences, j'ai constaté que l'absorption du néon par le charbon s'effectue conformément à la loi de Henry : la masse de gaz absorbée est proportionnelle à la pression finale.

PHOTOCHEMIE. — *Contribution à l'étude de la tautométrie. Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les dérivés de l'acide acétylacétique.* Note de MM. JEAN BIELECKI et VICTOR HENRI, présentée par M. Dastre.

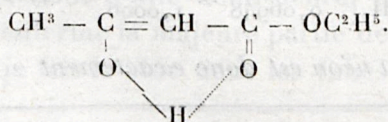
On sait que les acides  $\beta$ -cétoniques donnent lieu à des formes tautomères. Pour l'acétylacétate d'éthyle on admet généralement qu'il existe deux formes : l'une *cétonique*



l'autre *énolique*



dans laquelle un hydrogène se fixe sur l'oxygène du carbonyle et il apparaît une liaison éthylénique en position conjuguée avec le carboxyle. Hantzsch a admis de plus qu'il existait une troisième forme *aci* qui contiendrait un noyau cyclique interne produit par les valences secondaires d'après la formule



(1) *Nature*, 6 novembre 1913.



	Maximum.													
	3385.	3329.	3210.	3154.	3076.	3020.	2940.	2837.	2749.	2665.	2549.	2445.	2340.	2307.
	2265.	2210.	2195.	2144.	2100.	2055.	2000.	1950.	1900.	1850.	1800.	1750.	1700.	1650.
Sol. aqueuse...	11,1	24,2	48,7	59,7	81	91	108	138	430	1880	7070	9900	8050	7380.
» alcoolique...	30,2	39,3	56,4	58	57	55	46	41,5	70	663	»	11540	13380	10800
» éthérée...	38,4	42	»	38	33	28	»	17,2	14	37	1080	8540	13890	12940
» hexanique.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Pur .....	0,9	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
<i>Acétylacétate d'éthyle.</i>														
Sol. alcoolique.	»	»	»	»	5,3	8,6	13,7	21,8	48	426	953	1130	1140	970
<i>Éthylacétylacétate d'éthyle.</i>														
Sol. alcoolique.	»	»	»	»	»	»	»	80	155	250	371	467	504	478
<i>Diéthylacétylacétate d'éthyle.</i>														
Sol. aqueuse...	»	»	»	»	»	»	»	43	70	83	197	249	281	227
» alcoolique.	»	»	»	»	»	»	27,4	38,5	48	68	147	270	360	432
<i>Crotonate d'éthyle.</i>														
Sol. aqueuse...	»	»	»	»	»	»	»	»	»	11	83	542	1837	2710
» alcoolique.	»	»	»	»	»	»	»	»	9,7	30	97	»	677	1017
» hexanique.	»	»	»	»	»	»	»	4,6	»	40	87	»	»	542
<i>Oxide de mésityle.</i>														
Sol. aqueuse...	11,1	24,2	48,7	59,7	81	91	108	138	430	1880	7070	9900	8050	7380.
» alcoolique.	30,2	39,3	56,4	58	57	55	46	41,5	70	663	»	11540	13380	10800
» hexanique.	38,4	42	»	38	33	28	»	17,2	14	37	1080	8540	13890	12940
<i>Acide pyruvique.</i>														
Sol. aqueuse...	5,2	»	6,85	6,2	5,3	5,0	4,4	4,1	4,9	7,2	16,7	108	220	»
» alcoolique.	5,7	»	5,6	5,1	4,1	3,6	»	»	»	4,7	11	»	76	97
<i>Pyruvate d'éthyle.</i>														
Sol. aqueuse...	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	99	140
» alcoolique.	4,3	»	4,8	4,3	3,3	3,0	2,8	»	»	3,5	»	46	101	140
<i>Lévulate d'éthyle.</i>														
Sol. aqueuse...	»	»	»	»	»	1,7	5,0	12,6	18,7	»	»	14,5	14,4	19,4
» alcoolique.	»	»	»	0,3	0,6	3,9	8,5	»	35,7	43,6	»	»	»	»



Nous avons repris l'étude de la tautomérie des acides cétoniques et des  $\beta$ -dicétones par la détermination quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets. Les constantes d'absorption moléculaires  $\epsilon$  sont calculées par la formule  $\delta = \delta_0 \cdot 10^{-\epsilon cd}$ , dans laquelle  $c$  est la concentration moléculaire et  $d$  l'épaisseur en centimètres. Pour pouvoir faire des mesures avec des solutions dont les concentrations variaient de  $\frac{m}{1}$  à  $\frac{m}{10000}$  nous avons fait varier l'épaisseur de  $0^{\text{cm}},00013$  à  $10^{\text{cm}}$ .

Le Tableau précédent contient les valeurs de  $\epsilon$  pour les différents acétyl-acétates, pour l'oxyde de mésityle qui contient une liaison éthylénique en position conjuguée avec un carbonyle, pour le crotonate où la liaison éthylénique est en position conjuguée avec un carboxyle, enfin pour l'acide pyruvique, le pyruvate et le lévulate d'éthyle.

*Résultats.* — 1° L'acétylacétate d'éthyle possède une bande d'absorption dont le maximum dans l'alcool, l'éther et l'hexane, se trouve pour  $\lambda = 2430$ ; dans l'eau le maximum est vers 2549. L'existence de cette bande d'absorption a échappé à tous les auteurs antérieurs (Baly, Desch, Stewart, Hantzsch, etc.), qui ont fait seulement des observations qualitatives et se sont limités aux  $\lambda > 2350$ .

2° Pour les valeurs de  $\lambda$  supérieures à 2800 l'absorption de l'acétylacétate varie peu d'un solvant à l'autre. Au contraire, pour  $\lambda < 2800$  et surtout lorsqu'on prend la région du maximum pour  $\lambda = 2430$ , l'absorption varie beaucoup avec le solvant. On trouve ainsi pour  $\epsilon_{\text{max}}$  dans l'eau 80, dans l'alcool 2000, dans l'éther 2700 et dans l'hexane 11000. Par conséquent il apparaît dans les différents solvants une proportion plus ou moins grande d'un corps qui possède une très forte absorption avec un maximum  $\epsilon$  supérieur à 11000 situé vers  $\lambda 2400$ .

3° Un corps ayant une liaison éthylénique en position conjuguée avec un carboxyle, par exemple le crotonate d'éthyle, ne possède pas de bande au-dessus de 2144, l'absorption croît régulièrement et, pour  $\lambda = 2400$ , la valeur de  $\epsilon$  est seulement de 600 environ. Par conséquent la forme énolique admise par les auteurs est en contradiction absolue avec les spectres d'absorption ultraviolets.

4° Un corps ayant une liaison éthylénique en position conjuguée avec un carbonyle, par exemple l'oxyde de mésityle, possède une bande d'absorption vers 2400, et la valeur de  $\epsilon_{\text{max}}$  est dans l'eau égale à 11290, dans l'alcool et l'hexane à 14000.

Par conséquent la forme tautomère de l'acétylacétate d'éthyle doit con-



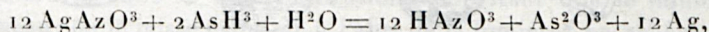
tenir une liaison éthylénique en position conjuguée avec un carbonyle; elle aurait pour formule  $\text{CH}^3 - \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{C} - \text{OC}^2\text{H}^5$ , c'est une *forme cétoéthylénique*.

5° En prenant les rapports des  $\varepsilon_{\text{max}}$  trouvés pour l'acétylacétate d'éthyle dans les différents solvants et les  $\varepsilon_{\text{max}}$  de l'oxyde de mésityle, on obtient les proportions de la forme cétoéthylénique qui se trouvent dans ces solvants. Nous trouvons ainsi dans l'eau 0,7 pour 100, dans l'alcool 14 pour 100, dans l'hexane 70 pour 100. Kurt Meyer (*Ber.*, t. II, 1911, p. 2718) a dosé avec le brome la proportion de la forme à la liaison éthylénique et il trouve dans l'eau 0,4 pour 100, dans l'alcool 13,2 pour 100 et dans l'hexane 58,6 pour 100. L'accord entre la méthode spectrographique et la méthode chimique est donc satisfaisant.

Pour l'éthylacétylacétate d'éthyle dans l'alcool nous trouvons 3,6 pour 100 de la forme cétoéthylénique.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une méthode de dosage de traces d'arsenic de l'ordre du millième de milligramme.* Note de MM. L. MOREAU et E. VINET, présentée par M. Th. Schlösing fils.

*Principe de la méthode.* — La méthode de dosage de l'arsenic que nous avons exposée ici même (<sup>1</sup>), et qui est basée sur la réaction suivante :



ne peut être employée pour doser des quantités de ce corps de l'ordre du millième de milligramme. En utilisant la même réaction, nous avons songé, pour évaluer un poids très petit d'argent, à faire déposer ce métal sur la paroi d'un tube, sous forme d'un anneau adhérent dont on peut apprécier la valeur par comparaison avec des anneaux types obtenus en introduisant dans l'appareil, à l'état d'arséniate de soude, des quantités d'arsenic de 0,5, 1, 2, 3, ... millièmes de milligramme, et en se plaçant toujours dans des conditions rigoureusement identiques. D'après la réaction précédente, 1 d'arsenic est représenté par un poids d'argent de 8,64; de là une grande

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 788. — On connaît les remarquables travaux de M. Armand Gautier et de M. Gabriel Bertrand sur la recherche de minimes quantités d'arsenic. Ces savants observent, dans leurs déterminations, des dépôts d'arsenic; on va voir que nous observons des dépôts d'argent.



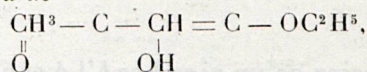
## ERRATA.

PRÉSIDENCE DE — P. APPELL.

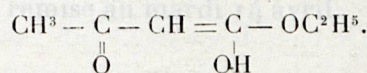
(Séance du 23 mars 1914.)

Note de MM. Bielecki et Victor Henri, Contribution à l'étude de la tautométrie :

Page 869, ligne 2, au lieu de



lire



CRIMÉ ORGANIQUE. — Sur l'emploi de l'oxyde manganéux pour la catalyse des acides : préparation d'aldéhydes et d'acétones pentaméthyléniques. Préparation des cyclopentylamines. Note de MM. PAUL SABATIER et A. MATHIE.

Dans une récente Communication, nous avons indiqué que l'oxyde manganéux peut être avantageusement employé comme catalyseur des acides pour préparer les acétones pentaméthyléniques (\*). Cet oxyde peut, de la même manière, servir à la préparation des aldéhydes, ainsi qu'à celle des acétones pentaméthyléniques.

*Préparation des aldéhydes.* — Nous avons montré antérieurement que les acides formiques ou arylacétiques peuvent, sous l'action de l'acide tartrique, en présence d'oxyde titanique à 300°, être réduits régulièrement en aldéhydes correspondants (\*). Les résultats obtenus sont satisfaisants, mais l'emploi de l'oxyde titanique présente quelques inconvénients. On doit se servir non d'oxyde calciné à haute température, mais seulement d'oxyde

(\*) PAUL SABATIER et A. MATHIE, *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 850.

(\*) PAUL SABATIER et A. MATHIE, *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 851.