

nance présentent les deux bosses caractéristiques. L'induction fournit également des accords excellents et un amortissement faible.

D. Réception. — Les montages en dérivation et en induction donnent des résultats également bons.

Pour mesurer la longueur d'onde, on supprime l'antenne de réception et l'on étudie les ondes stationnaires en plaçant le thermique dans le fil de propagation et faisant varier, au delà du thermique, la longueur du fil, qui est alors limité de ce côté. La méthode est difficile à appliquer en montage direct, parce que les ondes sont très amorties; elle donne de bons résultats en montage Oudin ou induction à la transmission.

On peut aussi laisser l'antenne de réception et l'on trouve également des maxima et des minima, en faisant varier derrière elle la longueur d'un fil limité.

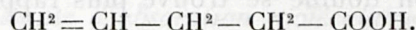
Contrairement à la précédente, cette méthode réussit en montage direct, bien que toutefois la première concamération des courbes obtenues soit déformée par suite du voisinage trop immédiat de l'antenne de réception. Dans les montages indirects il est nécessaire de réaliser un accord parfait, sinon le phénomène se complique par la superposition des résonances dues aux deux longueurs d'onde de transmission et de réception.

En résumé, ce dispositif conduit au même fonctionnement que les antennes ordinaires, l'amortissement est du même ordre de grandeur. Il présente l'avantage de mettre en jeu une énergie considérable, très peu affaiblie par la propagation, de permettre la mesure du courant dans le fil, ce qu'on ne peut faire dans le sol. *Il offre la possibilité de modifier les conditions du milieu ambiant* soit à l'émission, soit à la réception, soit sur la propagation d'une façon très commode, grâce à ses petites dimensions.

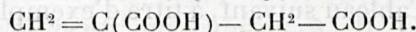
PHOTOCIMIE. — *Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par quelques acides de la série éthylénique.* Note de MM. **JEAN BIELECKI** et **VICTOR HENRI**, présentée par M. Dastre.

On sait que la liaison éthylénique provoque une exaltation de l'absorption, du pouvoir réfringent et de la susceptibilité magnétique. Nous avons déterminé pour les acides suivants de la série éthylénique l'absorption des rayons

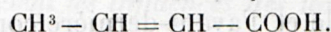
ultraviolets en valeur absolue et nous avons cherché quelle influence exerce la position de la liaison double par rapport au carboxyle.



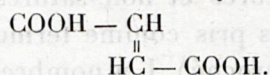
Ac. allylacétique.



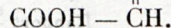
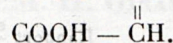
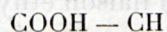
Ac. itaconique.



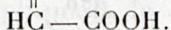
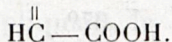
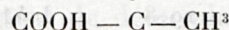
Ac. α -crotonique.



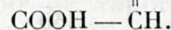
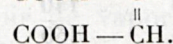
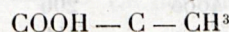
Ac. fumarique.



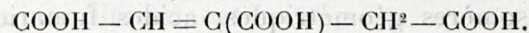
Ac. maléique.



Ac. mésaconique.



Ac. citraconique.



Ac. aconitique.

Le Tableau I contient les valeurs des constantes d'absorption moléculaires $\epsilon(\lambda = \lambda_0 10^{-\text{cm}})$ des solutions alcooliques. Nous donnons également dans ce Tableau les valeurs des constantes d'absorption pour les acides acétique, succinique et tricarballoylique pour pouvoir comparer les acides saturés avec les non saturés.

λ	2144.	2195.	2265.	2307.	2348.	2405.	2446.	2510.	2555.	2652.	2703.	2749.	2813.	2858.	2970.	3105.
Acide acétique.....	48,4	35	20	14	7,8	2,8	1,2	»	»	»	»	»	»	»	»	»
allylacétique....	»	»	32	19,8	14,9	8,1	3,9	1,8	1,7	0,47	»	»	»	»	»	»
itaconique.....	2700	1781	700	270	201	104	92	74	61,7	35	»	»	»	»	»	»
α -crotonique....	9700	7000	1940	700	468	188	166	127	96	45,3	20,2	12,8	8,2	4,8	0,37	»
Acide succinique.....	81	59	32	19,4	11,7	4,54	1,6	0,48	»	»	»	»	»	»	»	»
fumarique.....	»	»	»	4000	1940	1010	541	371	304	241	216	194	155	125	58	18,4
maléique.....	8100	7100	4400	2700	1795	1043	738	480	370	248	194	153	120	90	36	»
mésaconique....	»	»	»	»	7700	3646	2138	884	630	404	294	240	186	148	65,4	12,8
citraconique....	9700	7000	5027	3793	2584	1520	1021	545	372	175	101	67,5	39,4	26,1	5,8	»
Acide tricarballoylique.	216	162	121	54	36,3	11,6	4,7	»	»	»	»	»	»	»	»	»
aconitique.....	27000	10800	9112	8100	5640	3558	2276	1036	750	431	350	246	200	170	79	»

Résultats. — 1° La liaison éthylénique produit dans les acides une exaltation de l'absorption des rayons ultraviolets; cette exaltation est d'autant plus intense que la liaison double se trouve plus rapprochée du groupe carboxyle.

Nous donnons dans le Tableau suivant, à titre d'exemples, les valeurs de ϵ pour $\lambda = 2307$; la dernière colonne indique la position de la liaison éthylénique par rapport au carboxyle et l'avant-dernière contient les rapports des valeurs de ϵ pour les acides saturés et non saturés correspondants (pour l'acide itaconique nous avons pris comme terme de comparaison l'acide succinique qui est le plus rapproché). Les nombres de cette colonne expriment le degré d'exaltation produit par la liaison éthylénique.

Acides saturés.	ϵ_s .	Acides non saturés.	ϵ_n .	Rapport $\frac{\epsilon_n}{\epsilon_s}$.	Position de la liaison éthylénique.
Acétique.....	14	allylacétique	19,8	1,41	$\gamma\delta$
Succinique.....	19,4	itaconique	270	13,9	$\beta\gamma$
Butyrique.....	19,4	α -crotonique	700	36	$\alpha\beta$
Succinique.....	19,4	fumarique	4000	206	α, α
Succinique.....	19,4	maléique	2700	140	α, α
Tricarballoylique.	54	aconitique	8100	150	α, α

2° Les stéréo-isomères géométriques, acides fumarique et maléique, mésoaconique et citraconique, présentent des absorptions différentes. La forme *cis* absorbe moins que la forme *trans*, ce qui est d'accord avec les résultats qualitatifs obtenus précédemment par Magini et Stewart.

3° En vue de comparer l'influence de la liaison double nous avons également déterminé les constantes d'absorption des alcools allylique et propylique; les différences des valeurs de ϵ sont très faibles; par contre, si l'on calcule les rapports des valeurs correspondantes de ϵ , on trouve qu'ils sont compris entre 3 et 6. Ainsi, par exemple, pour $\lambda = 2144$:

$$\epsilon(\text{alcool propylique}) = 0,20 \quad \text{et} \quad \epsilon(\text{alcool allylique}) = 1,08;$$

pour $\lambda = 2307$:

$$\epsilon(\text{alcool propylique}) = 0,083 \quad \text{et} \quad \epsilon(\text{alcool allylique}) = 0,245.$$

4° Il résulte de l'ensemble de ces résultats que l'influence d'une liaison éthylénique ne peut pas être exprimée par un coefficient déterminé qui interviendrait comme un terme additif dans la valeur de la constante d'absorption; l'exaltation produite par cette liaison doit être exprimée par un certain facteur qui fait varier la valeur de ϵ dans un rapport déterminé. A

ce point de vue l'absorption se comporte d'une façon très différente de celle de la réfraction et de la susceptibilité magnétique.

On peut énoncer la loi générale suivante : *lorsqu'on a un corps de formule A B C ..., la constante d'absorption moléculaire ε est égale à un produit $\varepsilon = abc... \alpha \beta ...$, dans lequel $a, b, c, ...$ sont des facteurs correspondants aux différents groupements moléculaires A, B, C, ... et $\alpha, \beta, ...$ sont des facteurs qui indiquent les influences des liaisons, configurations et positions réciproques de ces groupements.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le poids moléculaire de l'anhydride sulfurique.*

Note de M. H. GIRAN, transmise par M. Paul Sabatier.

Je me suis proposé de déterminer le poids moléculaire de l'anhydride sulfurique gazeux en appliquant la formule de Trouton, modifiée par M. de Forcrand : $\frac{L+S}{T}$. Le calcul aurait pu être fait immédiatement en utilisant la chaleur de vaporisation de l'anhydride *solide* mesurée par Berthelot ⁽¹⁾ en dissolvant séparément dans l'eau SO³ gaz et SO³ solide. J'ai préféré déterminer directement L et S.

Chaleur de vaporisation de SO³ liquide.

Un poids déterminé de cet anhydride liquide, préalablement purifié par distillation, était placé dans un tube de verre fermé en pointe effilée. Ce tube plongeait presque entièrement dans un tube plus large, également en verre, contenant un poids connu d'eau et un thermomètre au $\frac{1}{10}$ de degré; le système de ces deux tubes était suspendu au moyen d'une rondelle de liège dans l'axe d'un tube de Dewar. Enfin, le tout était placé dans l'enceinte calorimétrique de Berthelot et recouvert d'un feutre épais percé d'un trou en son centre pour laisser passer la pointe du tube à SO³ et la tige du thermomètre.

L'eau qui entourait le tube à SO³, ainsi que celle qui était dans la double enveloppe de l'enceinte, était à une température supérieure d'une dizaine de degrés au point d'ébullition de l'anhydride; dans ces conditions, le refroidissement était lent et devenait bientôt régulier; on cassait alors la pointe du tube à anhydride liquide et l'on observait le thermomètre.

Je me suis d'abord assuré de la correction de la méthode en l'appliquant

(¹) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. 90, 1880, p. 1510.