

de la courbe terminale dans la direction OY perpendiculaire, d'une quantité

$$\lambda = k \frac{l}{L},$$

OX et OY étant dirigés l'un par rapport à l'autre comme ils le sont ordinairement en géométrie analytique; l étant la longueur de la courbe.

Il s'ensuit que, pour annuler l'influence de la raquette, il suffit de modifier la courbe terminale en déplaçant son centre de gravité dans la direction AO (c'est-à-dire en l'éloignant des goupilles de raquette) d'une quantité égale à

$$0,36 \frac{r^2}{L}.$$

Si les goupilles de raquette étaient à une distance de l'axe égale au rayon R du spiral, cette correction serait d'un peu plus du tiers de la distance à l'axe du centre de gravité d'une courbe Phillips ordinaire. En général, r est plus petit que R.

L'expérience confirme ce résultat théorique.

PHOTOCHEMIE. — *Calcul du spectre d'absorption d'un corps d'après sa constitution chimique.* Note de MM. **JEAN BIELECKI** et **VICTOR HENRI**, présentée par M. Dastre.

On sait que, d'après la formule de constitution d'un corps organique, on peut calculer son pouvoir réfringent (recherches de Brühl, etc.), son pouvoir rotatoire magnétique (Perkin) et sa susceptibilité magnétique (Pascal); on le fait en attribuant à chaque atome un coefficient déterminé; de plus, à toute liaison double ou triple, on fait correspondre également un coefficient et enfin on introduit des termes additifs ou soustractifs (exaltation ou dépression déterminées surtout par Auwers et Eisenlohr), qui correspondent aux positions réciproques occupées par les différents groupements atomiques dans la formule de constitution du corps.

En ce qui concerne le spectre d'absorption d'un corps organique, on sait que certains groupements atomiques déterminent des bandes d'absorption ou exaltent l'absorption, mais on n'a pas encore pu calculer le spectre d'absorption d'après la formule de constitution d'un corps. Le problème est ici beaucoup plus compliqué, puisqu'on a deux variables qui sont la longueur d'onde et la valeur de la constante d'absorption.

En étudiant d'une façon quantitative le spectre d'absorption ultraviolet de plusieurs centaines de corps différents, nous avons pu trouver des relations numériques qui permettent d'aborder le problème du calcul du spectre d'absorption d'un corps. Nous présentons ici un premier exemple.

Le groupement carbonyle —C— $\begin{smallmatrix} \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ provoque une bande d'absorption,

dont le maximum se trouve en solution alcoolique compris entre $\lambda = 2800$ et 2700 et la constante d'absorption moléculaire ϵ (de la formule $\delta = \delta_0 \cdot 10^{-\epsilon cd}$) possède au maximum une valeur comprise entre 16 et 27, ainsi par exemple pour l'acétone $\epsilon_{\text{max.}} = 15,8$ et pour la méthylisobutylcétone $\epsilon_{\text{max.}} = 27$.

Nous avons montré que la courbe d'absorption d'une cétone saturée peut être représentée par une formule exponentielle

$$\epsilon = \alpha_1 \cdot \nu \cdot e^{-\beta_1(\nu - \nu_1)^2},$$

où ϵ est la constante d'absorption moléculaire correspondant à la fréquence ν , ν_1 est la fréquence du maximum de la bande d'absorption, α_1 et β_1 sont deux constantes caractéristiques du carbonyle. On a ainsi pour l'acétone : $\alpha_1 = 1,42 \cdot 10^{-2}$, $\beta_1 = 1,525 \cdot 10^{-4}$ et $\nu_1 = 1109$ (*Comptes rendus*, mars 1913).

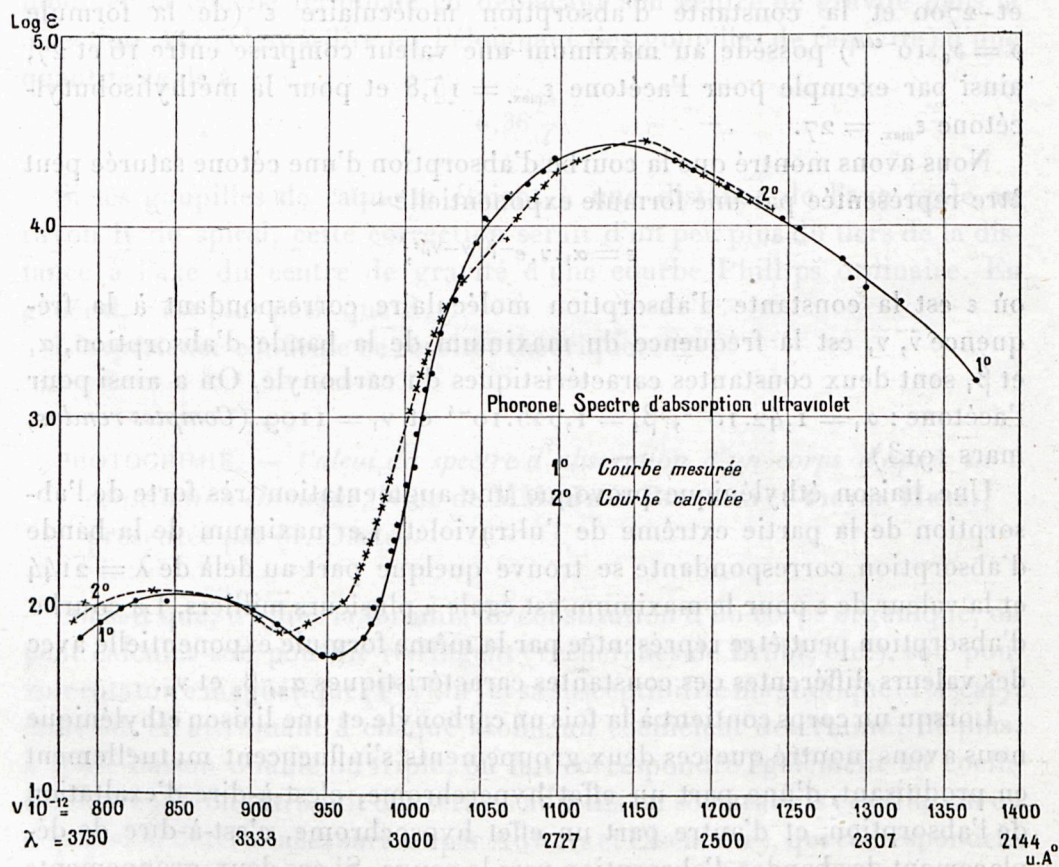
Une liaison éthylénique provoque une augmentation très forte de l'absorption de la partie extrême de l'ultraviolet. Le maximum de la bande d'absorption correspondante se trouve quelque part au delà de $\lambda = 2144$ et la valeur de ϵ pour le maximum est égale à plusieurs milliers. La courbe d'absorption peut être représentée par la même formule exponentielle avec des valeurs différentes des constantes caractéristiques α_2 , β_2 et ν_2 .

Lorsqu'un corps contient à la fois un carbonyle et une liaison éthylénique nous avons montré que ces deux groupements s'influencent mutuellement en produisant, d'une part un effet hyperchrome, c'est-à-dire d'exaltation de l'absorption, et d'autre part un effet hypsochrome, c'est-à-dire de déplacement des bandes d'absorption vers le rouge. Si ces deux groupements chromophores sont éloignés l'un de l'autre dans la molécule, l'effet hyperchrome prédomine; si au contraire ces groupements sont en position conjuguée, l'effet hypsochrome est intense et l'effet hyperchrome faible.

L'étude de l'oxyde de mésityle qui est analogue à la méthylisobutylcétone, mais qui est non saturé, ayant une liaison éthylénique en position conjuguée par rapport au carbonyle, montre que la bande d'absorption du carbonyle est déplacée vers le rouge environ de 400 Ångströms et que la

hauteur du maximum est doublée ($\epsilon_{\max.} = 58$ au lieu de 27). La liaison éthylénique en position conjuguée produit donc une diminution de la fréquence du maximum de $\Delta\nu = 120.10^{12}$ et l'effet hyperchrome est égal à 2.

En admettant que cette action de déplacement du spectre d'absorption et d'augmentation de l'absorption se produit pour le spectre tout entier et qu'elle est générale, on peut calculer le spectre d'absorption de tout autre corps dans lequel une liaison éthylénique se trouve en position conjuguée



par rapport à un carbonyle. En particulier, on peut calculer le spectre d'absorption de la phorone $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{C} - \text{CH} = \text{C} \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ en diminuant

les fréquences relatives au spectre d'absorption de l'oxyde de mésityle de $\Delta\nu = 120.10^{12}$ et en doublant les valeurs correspondantes de ϵ . La courbe ainsi calculée est très voisine de celle obtenue par la mesure directe, ainsi que le montre la figure.

En résumé, le spectre d'absorption d'un corps contenant deux chromophores peut être représenté par la formule générale

$$\varepsilon = p\alpha_1\nu e^{-\beta_1(\nu-\nu_1-\Delta\nu)^2} + p\alpha_2\nu e^{-\beta_2(\nu-\nu_2-\Delta\nu)^2},$$

dans laquelle α_1 , β_1 et ν_1 , α_2 , β_2 et ν_2 sont les constantes caractéristiques de chaque chromophore, p est l'effet hyperchrome et $\Delta\nu$ l'effet hypsochrome exercés par les deux groupements l'un sur l'autre. Si les deux chromophores sont voisins, p est petit et $\Delta\nu$ grand; si ces groupements sont éloignés dans la molécule, p est grand et $\Delta\nu$ petit.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur un nouveau néphélomètre pouvant servir en Chimie analytique. Note de M. F. DIENERT, présentée par M. E. Roux.

Dans un laboratoire de Chimie qui possède un colorimètre Duboscq et une lampe à projection (électrique, à gaz, à acétylène ou à alcool) il est possible de construire très simplement soi-même un néphélomètre permettant de mesurer avec suffisamment de précision les matières cristallisées ou colloïdales en suspension dans un liquide, une eau minérale, une eau potable. Ce néphélomètre peut encore servir à apprécier la quantité de bactéries en suspension dans une culture sur bouillon.

Pour cela on opère ainsi: On place la source lumineuse au foyer du condensateur de la lampe à projection. Sur le parcours du faisceau lumineux, formé de rayons parallèles, sortant de la lampe, on intercale une lentille convergente; aux environs du foyer de cette lentille, on place deux flacons (en verre tourné et bouchés émeri) contenant l'un la solution dont on veut mesurer le degré de limpidité, l'autre le liquide étalon contenant une quantité connue de matières en suspension.

En plaçant perpendiculairement à la direction du faisceau lumineux le dispositif de prisme et de lunette du colorimètre Duboscq, on observe la lumière réfractée par les particules en suspension dans chacun des deux flacons.

L'égalité des deux teintes s'observe dans la lunette si le flacon contenant le liquide à analyser contient la même quantité de matières en suspension que le flacon étalon.

Au moyen d'un jeu d'écrans suffisamment bien choisis on supprime les lumières parasites. D'autre part, la lumière réfractée traverse un verre vert avant de se rendre dans le prisme.