

existe un état d'équilibre variable, non seulement avec la nature de l'acide, mais également avec la concentration de la solution.

L'absorption des acides peut être très considérable; c'est ainsi que dans le cas de l'acide tribromacétique la quantité retenue par la peau correspond à 26,6 pour 100, quantité plus de dix fois plus élevée que celle absorbée par l'acide du poids moléculaire le plus faible, l'acide chlorhydrique.

En résumé, on voit que :

1° L'absorption des acides par la peau est un phénomène général et résulte d'une combinaison chimique, puisque, quel que soit l'acide employé, la quantité absorbée est sensiblement proportionnelle à l'équivalent chimique;

2° Cette quantité, tout en restant du même ordre de grandeur, est un peu plus faible avec les acides faiblement dissociés.

Une conséquence pratique qui découle de ces résultats, c'est que d'une façon générale dans une recherche comparative de l'action des acides sur la peau, pour l'étude du gonflement, par exemple, il est préférable d'avoir recours à des solutions équivalentes au lieu d'utiliser, comme on le fait généralement, des solutions renfermant poids égaux des différents acides.

PHOTOCHEMIE. — *Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les acides gras et leurs éthers isomères.* Note de MM. **JEAN BIELECKI** et **VICTOR HENRI**, présentée par M. Dastre.

Dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. 155, 5 août 1912, p. 456), nous avons indiqué les premiers résultats obtenus pour l'absorption des rayons ultraviolets par les alcools, acides, éthers, aldéhydes et cétones aliphatiques.

Dans le but de déterminer le rôle joué par la constitution moléculaire, nous avons repris avec plus de détails l'étude des éthers et de leurs acides.

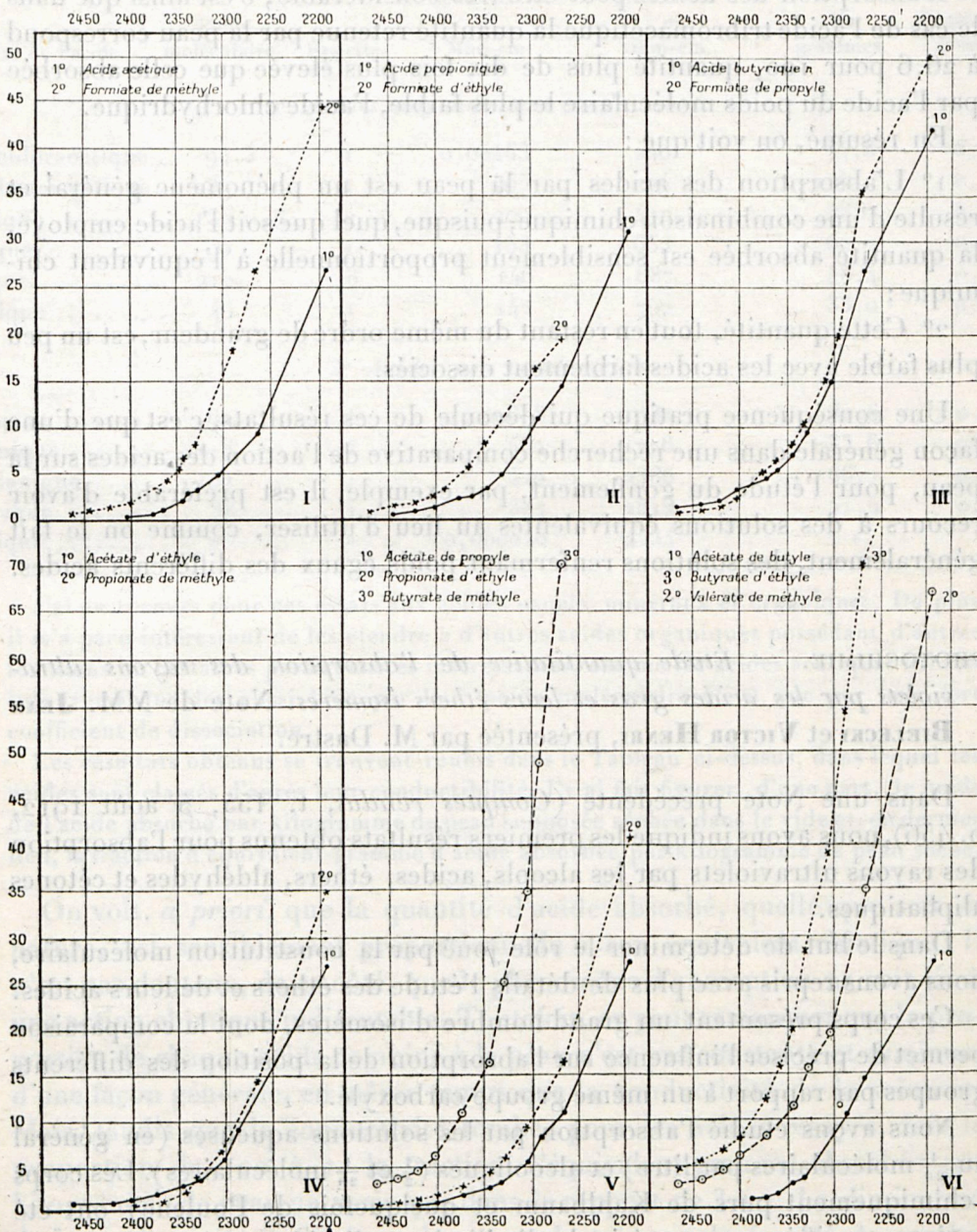
Ces corps présentent un grand nombre d'isomères, dont la comparaison permet de préciser l'influence sur l'absorption de la position des différents groupes par rapport à un même groupe carboxylé.

Nous avons étudié l'absorption par les solutions aqueuses (en général au  $\frac{1}{20}$  moléculaires par litre) et alcooliques ( $\frac{1}{2}$  et  $\frac{1}{20}$  moléculaires). Les corps (chimiquement purs de Kahlbaum et quelquefois de Poulenc) ont été toujours purifiés par une série de distillations; l'acide acétique l'a été en plus par cristallisation.

Nous résumons maintenant les résultats relatifs aux isomères suivants,



qui correspondent aux six groupes indiqués dans le Tableau et représentés par les courbes :



I. Acide acétique,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (P. d'éb.  $118^\circ$ ) et formiate de méthyle,  $\text{HCOO.CH}_3$  ( $32^\circ, 3-32^\circ, 4$ ).



II. Acide propionique,  $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{COOH}$  ( $140^\circ, 7$ ) et formiate d'éthyle,  $\text{HCOOCH}^2\text{CH}^3$  ( $54^\circ, 4-54^\circ, 5$ ).

III. Acide butyrique normal,  $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{COOH}$  ( $161^\circ, 5-162^\circ$ ) et formiate de propyle,  $\text{HCOOCH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3$  ( $81^\circ-81^\circ, 1$ ).

IV. Acétate d'éthyle,  $\text{CH}^3\text{COOCH}^2\text{CH}^3$  ( $77^\circ-77^\circ, 2$ ) et propionate de méthyle,  $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{COOCH}^3$  ( $79^\circ, 5-80^\circ$ ).

V. Acétate de propyle,  $\text{CH}^3\text{COOCH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3$  ( $101^\circ, 8-102^\circ, 2$ ), propionate d'éthyle,  $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{COOCH}^2\text{CH}^3$  ( $98^\circ, 8-99^\circ$ ), et *n*-butyrate de méthyle,

$\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{COOCH}^3$  ( $102^\circ-102^\circ, 5$ ).

VI. Acétate de butyle,  $\text{CH}^3\text{COCH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3$  ( $124^\circ, 4-124^\circ, 6$ ), *n*-butyrate d'éthyle,

$\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{COOCH}^2\text{CH}^3$

( $121^\circ-122^\circ$ ) et valérate de méthyle,  $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{COOCH}^3$  ( $117^\circ-118^\circ$ ).

Pour les solutions alcooliques, nous donnons seulement à titre d'exemple deux groupes :

I. Acide propionique et formiate d'éthyle ;

II. Acétate de butyle, propionate de propyle,  $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{COOCH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3$  ( $122^\circ, 4-123^\circ$ ), *n*-butyrate d'éthyle et valérate de méthyle.

Le Tableau contient, pour les longueurs d'onde indiquées, les valeurs des coefficients d'absorption moléculaire  $\mathcal{E}$ , calculées d'après la formule  $\mathcal{E}' = \mathcal{E} \cdot 10^{-\mathcal{E}dm}$ ,  $m$  étant la concentration moléculaire et  $d$  l'épaisseur de la solution en centimètres. Le rapport  $\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}'}$  a été déterminé par la photométrie de spectrogrammes.

2195. 2265. 2288. 2307. 2329. 2338. 2348. 2366. 2375. 2389. 2405. 2424. 2440. 2460.

#### SOLUTIONS AQUEUSES.

|                                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| I. Acide acétique.....           | 27   | 9,3  | -    | 4,8  | 3,2  | 2,8  | 2,16 | 1,62 | 1,4  | 0,95 | 0,54 | -    | -    | -    |
| Formiate de méthyle....          | 44,4 | 27   | 16,2 | 10,8 | 8,0  | 6,8  | 5,6  | -    | 4,2  | 3,2  | 2,16 | 1,4  | 1,08 | 0,54 |
| II. Acide propionique.....       | 31   | 14   | 10,8 | 7,8  | 4,2  | 3,8  | 3,4  | 2,8  | 2,4  | 1,6  | 1,2  | 0,8  | 0,54 | -    |
| Formiate d'éthyle.....           | -    | -    | 16,2 | 10,8 | -    | -    | 7,8  | 5,6  | -    | 3,2  | 2,5  | 1,6  | 1,4  | 0,7  |
| III. Acide butyrique normal.     | 42   | 27   | -    | 14   | 9,5  | 7,8  | 6,9  | 5,6  | 4,7  | 3,2  | 2,8  | 1,8  | 1,5  | 1,2  |
| Formiate de propyle....          | 49,2 | 35   | 19,4 | 14   | 10,4 | 8,8  | 7,8  | 5,9  | 4,8  | 3,6  | 2,6  | 1,62 | 1,4  | 0,7  |
| IV. Acétate d'éthyle.....        | 27   | -    | 7,8  | 5,6  | -    | 3,2  | 2,6  | 2,0  | 1,8  | 1,4  | 1,2  | 0,9  | -    | 0,54 |
| Propionate de méthyle...         | 35   | 14,4 | -    | 6,7  | 3,2  | 3,0  | 2,5  | 1,6  | 1,4  | 0,97 | 0,54 | -    | -    | -    |
| V. Acétate de propyle.....       | 27   | 10,8 | 7,8  | 5,6  | -    | 3,2  | 2,6  | 1,9  | 1,6  | 1,2  | 0,9  | 0,54 | -    | -    |
| Propionate d'éthyle.....         | 40,4 | 16,2 | -    | 9,3  | 5,9  | 4,7  | 4,0  | 3,2  | 2,8  | 2,3  | 1,7  | 1,08 | 0,7  | 0,54 |
| <i>n</i> -Butyrate de méthyle..  | -    | 70   | 48,4 | 35   | 25,4 | 21,7 | 16,8 | 12,7 | 10,8 | 7,8  | 6,5  | 4,9  | 4,0  | 3,2  |
| VI. Acétate de butyle.....       | 27   | 14   | 10,8 | 5,6  | -    | 3,3  | 2,6  | 1,6  | 1,4  | 1,08 | -    | -    | -    | -    |
| <i>n</i> -Butyrate d'éthyle..... | 151  | 70   | 54   | 39   | 28   | 24,5 | 19,9 | 14,6 | 12,5 | 10,4 | 8,4  | 6,4  | 5,3  | 4,3  |
| Valérate de méthyle....          | 67,5 | 35   | -    | 19,5 | 15,6 | 14   | 11,4 | 9,1  | 8,1  | 6,9  | 6,5  | 4,6  | 3,9  | 2,7  |

#### SOLUTIONS ALCOOLIQUES.

|                                  |       |      |      |      |      |      |      |      |      |     |     |     |     |      |
|----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| I. Acide propionique.....        | 40,4  | 24,6 | 19,4 | 16,2 | 10,8 | 10,1 | 9,2  | 7,8  | 5,6  | 4,6 | 3,3 | 2,4 | 1,5 | 0,9  |
| Formiate d'éthyle.....           | 40,4  | 27,4 | 23,5 | 20,4 | 16,2 | 15,1 | 14   | 10,2 | 9,2  | 7,8 | 5,6 | 4,5 | 3,4 | 2,1  |
| II. Acétate de butyle.....       | 40,4  | 27   | 21,2 | 16,2 | 10,8 | 9,8  | 8,3  | 6,2  | 5,1  | 3,8 | 2,8 | 1,8 | 1,3 | 0,5  |
| Propionate de propyle...         | 64,7  | 35   | 27   | 19,4 | 14,6 | 12,3 | 10,2 | 7,2  | 5,6  | 4,2 | 3,2 | 2,8 | 1,6 | 1,4  |
| <i>n</i> -Butyrate d'éthyle..... | > 113 | 68   | 48,4 | 35   | 24,6 | 21,6 | 17,8 | 13,6 | 12   | 9,8 | 7,8 | 5,9 | 4,8 | 3,5  |
| Valérate de méthyle....          | 81    | 48,4 | 44   | 35   | 24   | 21,6 | 17   | 12,2 | 10,4 | 8,5 | 6,7 | 4,4 | 3,2 | 2,16 |



*Résultats.* — 1° Le spectre d'absorption est différent pour les acides et éthers isomères.

2° Cette différence se manifeste indépendamment du solvant; elle est aussi nette en solution aqueuse qu'alcoolique.

3° L'absorption des rayons ultraviolets par les acides et éthers n'est pas déterminée par la formule empirique. Lorsque la molécule devient de plus en plus complexe par augmentation des groupements  $\text{CH}_2$ , l'absorption augmente, ainsi qu'on le voit en comparant entre eux les termes homologues correspondants des six groupes du Tableau.

4° L'absorption dépend de la constitution même de la molécule. Elle est différente aussi bien dans le cas des acides et éthers isomères (I, II, III) que dans celui des éthers isomères (IV, V, VI).

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Influence des sels alcalins sur l'élimination d'ammoniaque urinaire chez des chiens normaux.* Note de M. H. LABBÉ, présentée par M. Dastre.

Chez des chiens normaux, en équilibre de poids et équilibre azoté avec ration carnée uniforme, j'ai trouvé que l'ingestion de sels ammoniacaux, entre certaines limites, est suivie d'une exagération de l'élimination ammoniacale urinaire. L'ammoniaque urinaire est également influencée par le jeûne dans ses proportions. D'autre part, H. Labbé et L. Violle (*Comptes rendus*, t. 152, 1911) ont vu que, chez des chiens normaux, l'ingestion d'acide chlorhydrique provoquait l'augmentation de l'ammoniaque urinaire, dans des proportions telles que le rapport entre les quantités d'acide ingéré et d'ammoniaque excrétée était sensiblement le rapport moléculaire. Il m'a paru intéressant de rechercher si, chez des chiens soumis au régime carné, l'ingestion simultanée d'un alcalin et d'un sel ammoniacal est susceptible d'influencer l'élimination de l'ammoniaque urinaire.

Chien normal : poids 8<sup>kg</sup>,900 au début, en équilibre de poids pendant l'expérience, avec un régime uniforme de 350g de viande maigre.

Les sels sont offerts à l'animal en solution concentrée, dont on arrose la viande qui l'absorbe à peu près totalement. Un repas par 24 heures, complètement consommé en 5 minutes. Boisson à volonté. Le temps des périodes varie de 5 à 15 jours.

Les chiffres inscrits dans le Tableau représentent les moyennes d'ingestions et éliminations pour 24 heures :

I. Contrôle des effets de l'ingestion de sels ammoniacaux.