

un écran d'eau circulaire à température constante percé de l'orifice nécessaire au passage du faisceau à étudier.

Ce dispositif paraît être, sous une forme réduite, une des meilleures réalisations de la cavité isotherme jusqu'à 1600°, puisqu'il suffit de fermer le circuit électrique pour obtenir d'une façon instantanée une température choisie absolument constante.

PHOTOCIMIE. — *Contribution à l'étude de la tautométrie. Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les dicétones de la série grasse.*

Note de MM. JEAN BIELECKI et VICTOR HENRI, présentée par M. A. Dastre.

Le pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets est beaucoup plus sensible aux différences de constitution chimique que ne le sont le pouvoir réfringent, le pouvoir rotatoire magnétique et la susceptibilité magnétique; chaque liaison double provoque une absorption d'une région spectrale déterminée et la présence simultanée dans une molécule de deux ou trois groupes non saturés produit une exaltation de l'absorption qui est d'autant plus intense que ces groupes sont plus voisins (*Comptes rendus*, t. 157, p. 372; t. 158, p. 567 et 866). Nous possédons donc là une méthode qui permet de reconnaître si la constitution d'un corps reste fixe ou varie lorsqu'on change la nature du solvant, la concentration, la température et la réaction du milieu.

Nous avons donné dans une Note précédente une application de cette méthode à l'étude de la tautométrie de l'acétylacétate d'éthyle et de ses dérivés. Nous étudierons maintenant les cas de l'acétone et des dicétones suivantes : diacétyle $\text{CH}^3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^3$; dicétobutyrate d'éthyle (que

nous devons à l'obligeance de M. A. Meyer) $\text{CH}^3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OC}^2\text{H}^5$;

acétylacétone $\text{CH}^3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^3$; méthylacétylacétone

$\text{CH}^3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH} - \text{CH}^3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^3$;

et acétonylacétone $\text{CH}^3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}^3$.

Le Tableau suivant contient les valeurs de la constante d'absorption

moléculaire ϵ (calculée d'après $\epsilon = 3_0 \cdot 10^{-\epsilon_{cd}}$) pour l'acétone, les dicétones précédentes et les solutions alcooliques de l'oxyde de mésityle, de la méthylhepténone naturelle et de l'allylacétone, ces derniers corps servant de comparaison pour la discussion des formes de tautomérie.

Résultats. — 1° L'absorption de l'acétone augmente un peu en solution alcaline et diminue en milieu acide. Ces variations peuvent s'expliquer par la formation d'une très faible quantité de forme énolique $\text{CH}^3 - \text{C} = \text{CH}^2$,



qui serait l'alcool méthylvinyle; cette forme énolique se formerait comme toujours en plus grande proportion lorsque la réaction est alcaline.

2° La présence dans une molécule de deux carbonyles en position conjuguée (diacétyle et dicétobutyrate d'éthyle) provoque une bande d'absorption qui est déplacée de 150 à 200 U. A. vers le rouge par rapport à la bande caractéristique d'un seul carbonyle; il y a donc un effet *hypsochrome*.

3° La présence dans une molécule de deux carbonyles éloignés, en position γ (acétonylacétone) provoque une augmentation de la bande d'absorption caractéristique d'un carbonyle sans produire de déplacement; il y a donc ici seulement un effet *hyperchrome*. On voit que les effets sont identiques à ceux que nous avons décrits dans le cas où la molécule contient un carbonyle et une liaison éthylénique, soit en position conjuguée (effet hypsochrome), soit en position éloignée (effet hyperchrome) (voir *Comptes rendus*, t. 158, p. 567).

4° Les β -dicétones présentent un spectre d'absorption qui varie beaucoup avec la réaction du milieu et avec la nature du solvant. Ainsi, pour l'acétylacétone, la position de la bande étant à peu près la même que celle de l'acétone, la valeur de ϵ_{max} est dans l'eau 2000, dans l'alcool 5420 et dans l'hexane 14000; pour la méthylacétylacétone ϵ_{max} dans l'eau est 378 et dans l'alcool 2480. Pour l'acétone on a $\epsilon_{\text{max}} = 15,8$.

Tout se passe comme si l'on avait un mélange de deux formes dont les proportions varient suivant le solvant. On peut calculer approximativement dans quel rapport se trouve la deuxième forme de l'acétylacétone dans les différents milieux; on trouve ainsi $\frac{\text{alcool}}{\text{eau}} = 2,6$ et $\frac{\text{hexane}}{\text{eau}} = 7$; les rapports des proportions de la forme éthylénique de l'acétylacétone publiés par Kurt Meyer (*Ber.*, t. XLVII, 1914, p. 826) sont 4,4 et 5,1.

5° La constitution de la deuxième forme tautomère de l'acétylacétone admise actuellement $\text{CH}^3 - \text{C} - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}^3$ est incompatible avec les



spectres d'absorption; en effet, une telle forme devrait avoir un spectre comparable à celui de l'oxyde de mésityle avec une bande vers 2350 et une autre vers 3000. La courbe observée se rapproche plutôt de celles que donne la méthylhepténone et l'allylacétone, c'est-à-dire que la liaison éthylénique et le carbonyl doivent être plus éloignés que la position conjuguée. On est donc amené à supposer que la deuxième forme de l'acétylacétone a pour constitution $\text{CH}^3 - \text{C} = \text{CH}^2 - \text{C} = \text{CH}^2$ et de même pour

la méthylacétylacétone.

6° La méthylacétylacétone contient une proportion de la forme céto-éthylénique plus faible que l'acétylacétone.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibre de carburation des aciers dans les mélanges fondus de chlorure et de cyanure de potassium.* Note (1) de M. A. Portevin, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les bains de chlorure alcalins fondus sont très employés dans l'industrie pour le chauffage avant trempe des pièces en acier en raison de l'échauffement rapide, de l'exactitude de la température de chauffage et de la suppression de l'oxydation superficielle. Mais ils produisent néanmoins une décarburation superficielle qui devient très nette dans le cas de chauffages prolongés. Pour ne citer qu'un exemple, des échantillons de 20^{mm} de diamètre en acier, à 1,46 pour 100 de carbone (0,28 pour 100 Mn, 0,10 pour 100 Si), chauffés pendant des durées croissantes dans un bain de chlorure de potassium à 1000°, ont accusé au microscope les décarburations suivantes :

Durée de chauffage (en heures).	Épaisseur de la couche hypoeutectique.	Épaisseur de la couche eutectique.	Teneur en carbone maximum au bord (C pour 100).
	mm	mm	
0,15	0	0,18	0,9
2	0,48	1,00	0,4
5	0,84	1,50	0,2

Cette décarburation a une influence très nette sur la dureté superficielle après trempe; c'est ainsi que, dans les mêmes conditions de chauffage que celles qui viennent d'être indiquées et pour le même acier, on a noté une

(1) Présentée dans la séance du 30 mars 1914.