

p-Toluolsulfonsäure katalysiert. Das erhaltene Rohprodukt filtrierte man in Petrolätherlösung über eine kleine Säule Aluminiumoxyd der Akt. II, wobei 55 mg Kristalle resultierten, welche aus Aceton-Heptan umgelöst und im Hochvakuum bei 185° sublimiert wurden. Smp. 192–193°; $[\alpha]_D = -59^\circ$ ($c = 1,10$).

$C_{22}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,15% Gef. C 73,80 H 9,01%

Es liegt 3-Äthylendioxy-17 α -acetoxy- Δ^5 -androst-*(VIII)* vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Herrn R. DOHNER und Fr. V. KLOPFSTEIN aufgenommen.

SUMMARY

The influence of the environment of the hydroxyl group on the course of the oxidation of 20-hydroxy-steroids with lead tetraacetate has been investigated. It could be shown that, whenever the normal reaction – ether formation between C-18 and C-20 – is inhibited by steric factors, fragmentation processes occur, resulting in the formation of 17 α -acetoxy compounds and of saturated ring D unsubstituted compounds respectively.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

63. Sur une technique « différentielle » de prise des spectres d'absorption IR. et son application à l'étude des réactions suivies spectrographiquement I

par S. Fliszár et E. Briner

(16 I 61)

Dans plusieurs des travaux précédents¹⁾ une « méthode différentielle » de prise des spectres IR. a été utilisée avec succès pour suivre le progrès d'une réaction. Dans cette méthode, la compensation est effectuée non pas avec le dissolvant, comme on le fait d'habitude, mais avec la solution initiale; dès lors les bandes des corps produits par la réaction sont enregistrées *descendantes*, au-dessous de l'horizontale menée au point de départ du spectre (désignée dans la suite du nom de ligne de base), et celles des corps consommés se présentent *ascendantes*, au-dessus de cette ligne. Or pour rendre possible le développement des bandes ascendantes sur le papier d'enregistrement, il convient d'abaisser la ligne de base suffisamment en dessous de la transmission 100%.

Un des principaux avantages²⁾ de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet de distinguer, les unes des autres, les bandes répondant resp. aux corps formés (spectre inférieur, bandes descendantes) et aux corps consommés (spectre supérieur, bandes ascendantes).

¹⁾ E. BRINER, E. DALLWIGK & M. RICCA, *Helv.* **41**, 1390 (1958), où se trouve la première description du mode d'application de la méthode; E. BRINER & M. RICCA, *Helv.* **41**, 2178 (1958); E. BRINER & S. FLISZÁR, *Helv.* **42**, 2063 (1959); **43**, 1113 (1960); **43**, 1612 (1960).

²⁾ Il a déjà été relevé dans les travaux précédents; d'autres avantages seront encore signalés plus loin. Dans une étude ultérieure on montrera que la méthode permet aussi d'augmenter le pouvoir de résolution du spectrophotomètre.

Cependant dans certaines de nos mesures récentes sur l'ozonation de diverses oléfines, nous nous sommes trouvés embarrassés par des particularités, touchant plus spécialement les bandes ascendantes. C'est ainsi que, par ex., pour les spectres pris dans un stade proche du début de la réaction, la bande ascendante, à laquelle on doit s'attendre puisqu'elle se rapporte à un corps partiellement consommé, n'apparaît que très faible voire pas du tout. Dans d'autres cas, au contraire, qui répondent à des stades plus avancés de la réaction, la bande se manifeste avec un développement excessif.

De telles constatations pouvant conduire à des déductions erronées, nous avons soumis la méthode différentielle à une étude approfondie, qui nous a permis d'élucider les causes des complications mentionnées plus haut et de préciser les meilleures conditions d'application de la méthode.

1. – Pour les estimations et calculs auxquels donnent lieu les bandes resp. descendantes et ascendantes³⁾, nous avons pris en considération leur longueur et non pas leur surface. Comme seule cette dernière conduit à une mesure précise de l'intensité des bandes, des résultats exacts ne peuvent être atteints que si les bandes sont suffisamment longues et étroites pour permettre l'admission d'une relation de simple proportionnalité entre les longueurs et les surfaces. Toutefois les réserves qui seraient à faire sur ce point n'affectent pas les conclusions auxquelles nous aboutissons.

Les bandes descendantes, enregistrées dans les conditions habituelles de prise des spectres, soit ligne de base répondant à la transmission $T_0 = 100\%$, relèvent de la relation bien connue

$$D = \log I_0/I = \varepsilon l C,$$

où D désigne la densité optique; I_0/I , le rapport des lumières incidente et transmise; ε , l'extinction moléculaire; l , l'épaisseur de la couche de la solution et C , la concentration de la solution.

Considérons maintenant une bande ascendante. Son tracé nécessite un ajustement de la ligne de base au-dessous de la ligne de transmission 100%, de façon à permettre le développement de la bande. Cette manœuvre déclenche dans le spectrophotomètre le mécanisme suivant:

Dans l'appareil PERKIN-ELMER Mod. 21, que nous utilisons⁴⁾, les intensités des lumières transmises I' par la cellule «compensation» et I'' par la cellule «substance» arrivent alternativement sur un «détecteur» qui réagit à une différence d'intensité en actionnant un organe, le «peigne», placé dans le faisceau de lumière «compensation», dont il réduit l'intensité jusqu'à ce qu'elle soit égale dans les deux faisceaux. La transmission T enregistrée résultera donc de la position du «peigne», et sa valeur sera alors $T = I''/I'$.

Or, en ajustant au moyen du réglage «balance» la ligne de base au-dessous de la transmission 100%, on place dès le début le «peigne» dans le faisceau «compensation» dont l'intensité est ainsi réduite⁵⁾.

³⁾ Au sujet des bandes ascendantes, signalons que nous n'avons trouvé qu'un seul mémoire où il en est fait mention, et il s'agit là de résultats obtenus à l'aide d'un dispositif spectrographique assez spécial, comportant, outre les cellules «substance» et «compensation», une troisième cellule: T. ELDER & W. BENESCH, *J. opt. Soc. America* 44, 279 (1954), cité par W. BRÜGEL, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, 2^e éd. 1957, p. 259.

⁴⁾ Voir: Instruction Manual de la Maison PERKIN-ELMER, vol. 3B, notamment p. 2 et 3.

⁵⁾ L'effet est le même que si l'on réduit la lumière incidente dans la cellule «substance»; ce que l'on peut d'ailleurs vérifier en remplaçant le réglage «balance» par l'introduction d'un dispositif absorbant (corps plus ou moins opaque, grille ou autre) dans le faisceau de lumière arrivant sur la cellule «substance». En effet, d'après la loi de LAMBERT-BEER, $I \propto I_0$; donc, en réduisant – par le réglage «balance» – l'intensité de la lumière transmise à une fraction donnée de celle-ci, tout se passe comme si l'on avait soumis l'intensité de la lumière incidente à cette même réduction.

Pour fixer les idées sur l'effet produit, prenons comme exemple une réaction suivie spectrographiquement; c'est d'ailleurs dans l'étude de ce genre de problème que la méthode différentielle est particulièrement efficace.

Au départ le corps réagissant se trouve à la même concentration dans les deux cellules; après la réaction, du fait de la consommation partielle ou totale de ce corps, sa concentration a diminué dans la solution contenue dans la cellule «substance»; la transparence de la solution a donc augmenté (dans le domaine d'absorption que possède le corps) et il en résulte un accroissement de l'intensité de lumière dans le faisceau «substance». Le «peigne» va donc se retirer afin d'égaliser les intensités de lumière parvenant au «détecteur», déterminant ainsi l'enregistrement d'une bande ascendante au-dessus de la ligne de base.

Le même effet intervient, mais naturellement en sens inverse, pour la bande d'absorption d'un corps, lorsqu'il est produit, ou que sa concentration s'accroît, par la réaction chimique.

Les bandes ascendantes, qui impliquent un gain de transmission, se comportent d'une façon inverse de celle des bandes d'absorption (bandes descendantes). A ce titre nous pouvons considérer les bandes ascendantes comme des *bandes de transmission*, et les représenter aussi par leur longueur, comme nous le faisons pour les *bandes d'absorption*.

2. – Dans les travaux précédents on avait appliqué la méthode différentielle aux produits de la réaction parvenue déjà à un degré modéré de son avancement. Or c'est dans les premiers stades des réactions que se manifeste principalement l'une des particularités signalées plus haut. Nous avons tenu compte de cette indication dans l'étude présente de la méthode différentielle en considérant deux réactions bien différentes l'une de l'autre. Les réactions qui ont fait l'objet des travaux mentionnés¹⁾ appartiennent à ces deux types: A – l'ozonation de solutions de fumarate d'éthyle; B – l'autoxydation, accélérée par l'ozone, de l'aldéhyde vératricue.

A. Dans l'ozonation du fumarate d'éthyle, nous suivrons spectrographiquement uniquement l'évolution de la bande relative à la vibration de valence du groupe carbonyle (bande désignée, dans la suite, par bande «carbonyle»). Aux degrés croissants d'ozonation⁶⁾ cette bande subit un dédoublement du fait de la suppression d'un effet de conjugaison entre les doubles liaisons carbonyle et éthylénique, cette dernière disparaissant dans les molécules du fumarate transformées en ozonide. Or, cette suppression entraîne un fort déplacement⁷⁾ (environ 40–50 cm^{-1}), dans le sens des fréquences croissantes. Dès lors, quand on passe de l'ester à son ozonide, la bande «carbonyle» des molécules ozonées se renforce en même temps que s'affaiblit celle des molécules non encore ozonées; ceci au fur et à mesure de la croissance de l'ozonation⁸⁾.

La fig. 1 représente les spectres de la bande «carbonyle» pris par la méthode habituelle (*m. h.*) et par la méthode différentielle (*m. d.*).

Conditions expérimentales: solution de départ, fumarate d'éthyle 0,05 M dans CCl_4 ; ozonation, température 20–22°; débit du courant $\text{O}_2\text{-O}_3$, 6 l/h; concentration de l'ozone 1,3–1,4% v/v.

⁶⁾ Le degré d'ozonation est le rapport des moles d'ozone consommé aux moles du composé soumis à l'ozonation; le degré d'ozonation est donc une mesure de l'avancement de la réaction.

⁷⁾ Ce déplacement a été constaté par S. M. GOODWIN, N. M. JOHNSON & B. WITKOP, J. Amer. chem. Soc. 75, 4273 (1953), dans les comparaisons qu'ils ont faites entre les spectres des solutions des esters méthyl-, éthyl- et phényl-maléiques et -fumariques et ceux des solutions de leurs ozonides; ceux-ci avaient été obtenus, très purs, à l'état cristallisé.

⁸⁾ Cette formation d'une nouvelle bande a été établie, et l'évolution de la bande étudiée, en suivant spectrographiquement l'ozonation des maléate, fumarate et cinnamate d'éthyle. E. DALLWIGK & E. BRINER, Helv. 41, 1030 (1958); E. BRINER & E. DALLWIGK, Helv. 40, 2466 (1957).

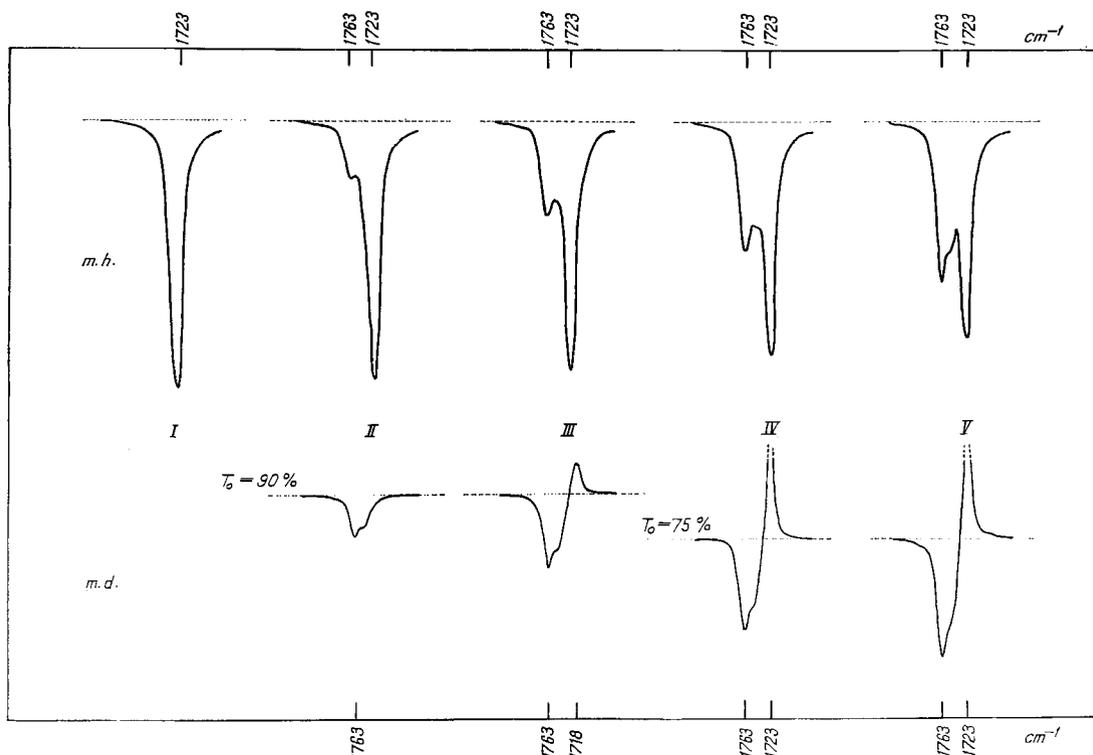


Fig. 1. Spectres d'absorption: méthode habituelle et méthode différentielle

- Sp. I: solution avant l'ozonation
 Sp. II: $t = 5'$; $d. oz. = 12\%$; $T_0 = 90\%$
 Sp. III: $t = 10'$; $d. oz. = 20\%$; $T_0 = 90\%$
 Sp. IV: $t = 15'$; $d. oz. = 33\%$; $T_0 = 75\%$
 Sp. V: $t = 20'$; $d. oz. = 44\%$; $T_0 = 75\%$

Sont indiqués dans la légende: la durée t en min; le degré d'ozonation $d. oz.$ en % et la position T_0 de la ligne de base sur l'échelle des transmissions, en %; cette dernière mention concerne uniquement les spectres différentiels.

Pour les spectres pris par la méthode habituelle on vérifie bien qu'avec la croissance du degré d'ozonation la bande «carbonyle», à $1760-65\text{ cm}^{-1}$, des molécules ozonées prend naissance et s'allonge, tandis que celle, à $1722-24\text{ cm}^{-1}$, des molécules non ozonées se raccourcit; le déplacement d'une bande à l'autre correspond bien à 40 cm^{-1} environ. De plus, l'abaissement des densités optiques relevées sur le papier d'enregistrement «logarithmique» pour la bande, longue et étroite, relative aux molécules non ozonées, rend compte assez exactement des diminutions de concentration du fumarate, d'un stade à l'autre de l'ozonation.

D'autre part, en ce qui concerne les spectres pris par la méthode différentielle, on constate qu'au degré d'ozonation le plus faible, $d. oz. = 12\%$, la bande «carbonyle» à 1762 cm^{-1} environ, *descendante*, qui se rapporte aux molécules ozonées, n'est pas accompagnée par la bande, *ascendante*, prévue, répondant à la diminution de la concentration des molécules non ozonées, révélée par le sp. II, *m. h.*

La bande ascendante se manifeste au $d. oz. = 20\%$ (sp. III, *m. d.*), et à ce point elle est encore relativement faible et comme tronquée. Mais ensuite elle se développe de façon excessive, comme le montrent les spectres IV et V; et même sur ces spectres, l'abaissement de T_0 de 90% à 75%

n'a pas été suffisant pour contenir le sommet de ces bandes dans le cadre du papier d'enregistrement.

B. Dans l'étude de l'autoxydation, accélérée par l'ozone, de l'aldéhyde véraltrique, on ne peut naturellement pas suivre la réaction en se basant, comme on l'a fait en A, sur le dosage de l'ozone consommé; car les atomes O fixés sur l'aldéhyde proviennent non seulement des molécules O_3 , mais aussi des molécules O_2 , accompagnant O_3 dans le gaz d'ozonation et entraînées dans l'oxydation⁹). Nous nous sommes bornés à rapporter les résultats spectraux aux durées progressives de la réaction.

Lors de l'autoxydation de l'aldéhyde véraltrique, il se forme aux dépens de l'aldéhyde un peracide, l'acide pervéraltrique. Les deux bandes «carbonyle», seules prises en considération, sont donc celle à $1686-1688\text{ cm}^{-1}$ de l'aldéhyde véraltrique (corps consommé, *bande ascendante*) et celle à $1720-1725\text{ cm}^{-1}$ du peracide (corps formé, *bande descendante*)¹⁰).

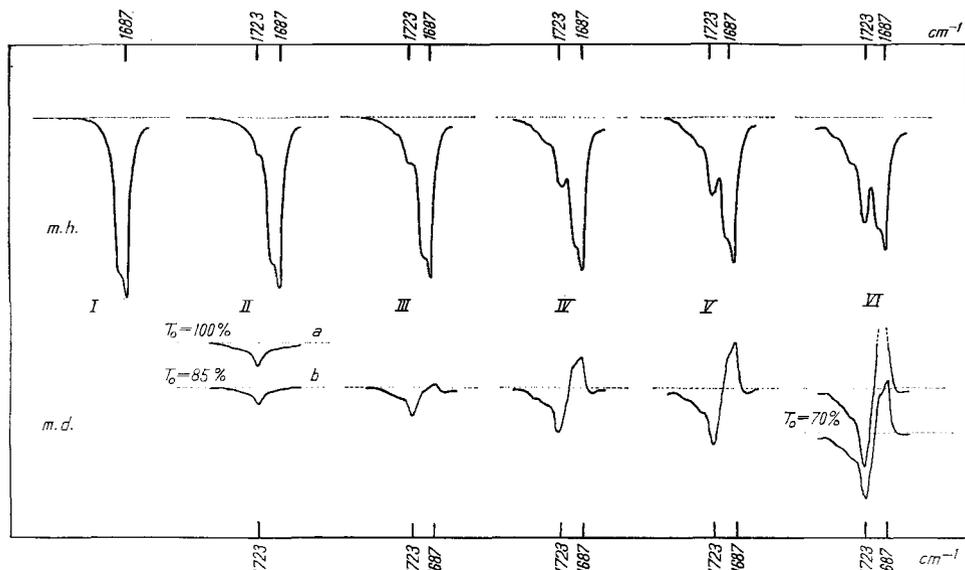


Fig. 2. Spectres d'absorption: méthode habituelle et méthode différentielle

- Sp. I: solution de départ
 Sp. II: $t = 30''$; $T_0 = 85\%$ et 100%
 Sp. III: $t = 1'$; $T_0 = 85\%$
 Sp. IV: $t = 2'$; $T_0 = 85\%$
 Sp. V: $t = 3'$; $T_0 = 85\%$
 Sp. VI: $t = 5'$; $T_0 = 85\%$ et 70%

La fig. 2 représente les spectres des bandes «carbonyles» pris par la méthode habituelle (*m.h.*) et par la méthode différentielle (*m.d.*).

Solution de départ: aldéhyde véraltrique $0,05\text{ M}$ dans CCl_4 . Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour la fig. 1, de même que les abréviations utilisées dans la légende.

Ces spectres confirment en tous points les constatations faites à propos de la réaction A.

Dans les spectres pris par la méthode habituelle, la bande «carbonyle» des molécules du peracide apparaît à $1720-25\text{ cm}^{-1}$, et sa longueur s'accroît avec la durée de la réaction, en même

⁹) Sur l'autoxydation, accélérée par l'ozone, des aldéhydes voir p. ex.: E. BRINER, Bull. Soc. chim. France, 1948, 6; Ozone Chemistry and Technology (de la Collection Advances in Chemistry Series) 1959, 184.

¹⁰) Une étude chimique quantitative de l'autoxydation de l'aldéhyde a été faite précédemment [E. BRINER & S. FLISZÁR, Helv. 42, 2753 (1959)].

temps que diminue celle de la bande de l'aldéhyde, à $1686\text{--}1688\text{ cm}^{-1}$. La détermination des densités optiques, enregistrées sur du papier «logarithmique», pour la bande «carbonyle» de l'aldéhyde permet d'apprécier la diminution de la concentration de l'aldéhyde et aussi la production du peracide, au fur et à mesure de la progression de la réaction.

Quant aux spectres pris par la méthode différentielle, il a fallu commencer les mesures déjà à $30''$ pour constater l'absence de la bande ascendante de l'aldéhyde vératrique, corps consommé. Or, à cette durée la bande, descendante, du peracide, sp. II, *m. d.*, est très nette et la diminution de la bande «carbonyle» de l'aldéhyde est bien marquée (sp. II, *m. h.*). Remarquons encore que sur ce dernier spectre la production du peracide ne se manifeste que par un faible épaulement à 1723 cm^{-1} .

La bande ascendante apparaît très faiblement après l'(sp. III, *m. d.*); puis elle s'accroît de façon excessive dans les sp. IV, V et VI.

On remarque que la sensibilité dépend beaucoup de la position T_0 de la ligne de base. En comparant les sp. IIb, *m. d.*, pour $T_0 = 85\%$ avec le sp. IIa pour $T_0 = 100\%$ on voit le gain réalisé dans la longueur de la bande lorsqu'on élève la valeur de T_0 ; comparaison que l'on ne peut faire naturellement que dans la mesure où le permet le tracé des bandes ascendantes dans le cadre du papier d'enregistrement.

3. – Afin d'interpréter ces particularités gênantes dans l'emploi de la méthode différentielle, il faut préciser l'effet de la position de la ligne de base sur la longueur des bandes descendantes (d'absorption) et ascendantes (de transmission).

Rapportant les longueurs des bandes à une variation donnée ΔC de la concentration d'un corps formé ou d'un corps consommé, dans les stades successifs de la réaction considérée lors de la formation d'un corps (bande d'absorption descendante), on peut dire qu'à un même accroissement ΔC correspondent des allongements de plus en plus faibles de la bande, au fur et à mesure que l'on progresse dans le domaine des fortes absorptions. C'est ce que montre notamment l'enregistrement de la bande sur le papier logarithmique gradué en densité optique, cette dernière étant directement proportionnelle aux concentrations.

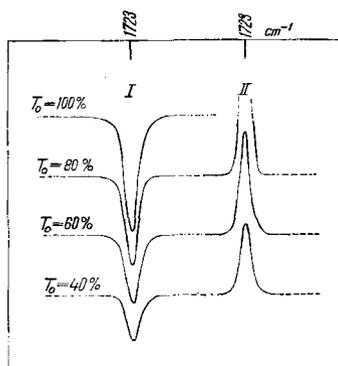


Fig. 3. Bande «carbonyle» à 1723 cm^{-1} d'une sol. $0,0125\text{ M}$ de maléate d'éthyle dans CCl_4

En sens inverse, lors de la consommation d'un corps (bande de transmission ascendante) on aura, pour une même diminution ΔC de sa concentration, des allongements d'autant plus marqués que l'on aura progressé davantage dans le domaine des fortes transmissions.

Ainsi, selon ce qui découle du § 1, un abaissement de la ligne de base aboutit à une diminution de la longueur des bandes, tant ascendantes que descendantes; et l'in-

verse a lieu lorsqu'on élève la ligne de base¹¹⁾; c'est bien ce que montre, entre autres, la fig. 3.

Les Sp. I mettent en évidence le raccourcissement des bandes d'absorption avec l'abaissement de la position T_0 de la ligne de base. Ce même raccourcissement se vérifie sur les bandes de transmission (sp. II); celles-ci sont obtenues par inversion des cuves.

Bien entendu, l'abaissement de la ligne de base comporte une limitation de son effet sur la longueur de la bande d'absorption; car lorsqu'on parvient dans la région des très fortes absorptions, un même accroissement ΔC de la concentration ne se manifeste plus sur la longueur des bandes, la lumière incidente étant alors totalement absorbée dans la cellule « substance ».

Cette entrée en jeu de l'absorption de lumière est responsable de l'absence de bandes de transmission ascendantes dans les premiers stades des réactions d'ozonation et d'autoxydation auxquelles se rapportent les fig. 1 et 2. Dans ces stades, en effet, ces bandes ne peuvent apparaître et se développer, car aux fréquences de ces bandes il y a une forte absorption de lumière dans les deux cellules, comme l'attestent les sp. *m. h.* I dans les deux figures.

Nous reportant à ces figures, on voit que dans les deux spectres *m. d.* II, répondant au premier stade des deux réactions, les bandes ascendantes sont absentes; puis elles apparaissent d'abord faibles et tronquées dans les proches stades suivants¹²⁾.

La Fig. 4 montre une de ces bandes tronquées, qui ainsi ne permet pas de situer exactement la fréquence; celle-ci cependant est approximativement fixée par le prolongement (en pointillé) de la bande.

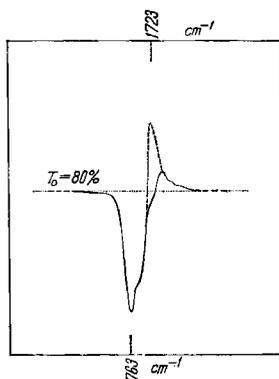


Fig. 4. Bande tronquée (*m. d.*)
Fumarate d'éthyle 0,1M dans CCl_4 , *d. oz.* 28%

Aux degrés supérieurs d'ozonation (Fig. 1) et à des durées plus longues de l'autoxydation (Fig. 2), les bandes ascendantes prennent un développement excessif.

¹¹⁾ Dans le mémoire suivant on trouvera la démonstration d'une relation entre la longueur d'une bande descendante ou ascendante, la position T_0 de la ligne de base et la différence de concentration d'un même corps dans les deux cellules.

¹²⁾ D'une analyse plus complète de ces manifestations résulte qu'elles sont dues aux intensités de lumière parvenant des deux cellules au « détecteur ». Ces intensités sont d'abord très faibles (début de la réaction), et cela au point que leur différence est insuffisante au déclenchement du dispositif qui aurait enregistré une bande ascendante.

Cet effet résulte de deux causes contribuant à l'allongement de la bande ascendante: l'une est la consommation grandissante du corps absorbant, avec l'avancement de la réaction, d'où accroissement de la transparence de la solution; l'autre est la progression de la bande dans le sens des transmissions croissantes.

Dans le cas de l'absence d'une bande ascendante attendue, on peut admettre que cette absence est due à l'effet d'absorption mentionné plus haut, si la bande apparaît à un stade plus avancé de la réaction (voir p. ex. les fig. 1 et 2).

On voit alors qu'avec la méthode différentielle on risque de laisser échapper une particularité intéressante, se produisant dans les *stades de début* de la réaction et que devrait révéler précisément une bande ascendante. On peut toutefois parer à cet inconvénient et faire apparaître la bande attendue en recourant à une dilution des deux solutions dans les cellules par une addition égale du dissolvant: si le gain de lumière ainsi réalisé fait plus que compenser la perte de sensibilité due à la dilution, la bande attendue apparaîtra.

La fig. 5 se rapporte à l'un de ces cas.

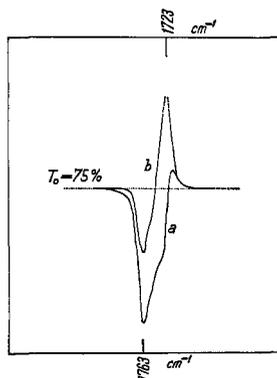


Fig. 5. *Effet de dilution (m. d.)*

Maléate d'éthyle 0,1 M dans CCl_4 ; *d. oz.* 24%

Sp. a: sol. 0,1 M; Sp. b: après dilution au double avec CCl_4

Comme on le voit, à la concentration 0,1 M la bande ascendante apparaît faible et tronquée; après la dilution indiquée elle se manifeste longue et relativement étroite, à la fréquence voulue.

RÉSUMÉ

Dans la méthode «différentielle» d'enregistrement des spectres, dont le principe est exposé, l'abaissement nécessaire de la ligne de base aboutit à une diminution de la longueur des bandes, tant descendantes (corps formés) qu'ascendantes (corps consommés).

Dans les stades de début de la réaction la bande ascendante attendue n'apparaît pas, par suite de la forte absorption de lumière, dans le domaine spectral de la bande, par les solutions.

Avec l'avancement de la réaction, la bande ascendante apparaît et se développe de façon excessive par suite de la diminution de l'absorption et de la progression de la bande vers les fortes transmissions.

Un accroissement de la dilution peut favoriser l'apparition de la bande ascendante, en diminuant suffisamment l'absorption.

Ces diverses manifestations se sont montrées utiles pour la mise en évidence spectrographique des particularités d'une réaction.

Nous remercions M. le Professeur B. Susz, directeur du Laboratoire de Chimie Physique, des grandes facilités qu'il nous accorde dans nos travaux expérimentaux; nous sommes reconnaissants aussi à M. Ch. HERSCHMANN, ancien chef de travaux de chimie technique, de son aide qui nous est précieuse.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève

64. Sur une technique «différentielle» de prise des spectres IR. et son application à l'étude des réactions suivies spectrographiquement

II. Sur le calcul de la longueur d'une bande

par S. Fliszár

(18 I 61)

Introduction. Dans un travail précédent¹⁾ nous avons examiné quelques particularités concernant la prise de spectres IR. suivant la méthode dite différentielle.

Dans la prise de spectres selon la méthode habituelle (ligne de base correspondant à la transmission 100%) on n'enregistre que des bandes descendantes, dont on peut lire directement les densités optiques lorsqu'on utilise, pour l'enregistrement, du papier logarithmique.

Par contre, dans le cas des spectres différentiels on choisit une ligne de base qui correspond à une transmission $< 100\%$, pour pouvoir enregistrer, à côté des bandes d'absorption (descendantes), des bandes de transmission (ascendantes)²⁾. Il convient alors de se référer, dans la lecture des spectres, à la grandeur la plus simple à observer, soit la longueur des bandes, et on utilisera avec avantage des papiers d'enregistrement gradués en transmission.

La longueur des bandes tant descendantes qu'ascendantes dépend des différences des concentrations des corps dans les deux cellules et de la ligne de base T_0 ($< 100\%$) choisie.

En cherchant une relation reliant les longueurs des bandes tant ascendantes que descendantes à ces deux variables, nous ne nous proposons pas d'obtenir des résultats analytiques quantitatifs précis, ce qui pourra, en général³⁾, se faire plus aisément suivant la méthode habituelle par la mesure des densités optiques; il s'agit en premier lieu de se rendre compte des longueurs des bandes dont la production peut être attendue. On évite ainsi des erreurs d'interprétation auxquelles on pourrait être conduit

¹⁾ S. FLISZÁR & E. BRINER, *Helv.* 44, 528 (1961).

²⁾ Rappelons que les bandes descendantes et ascendantes répondent, respectivement, aux corps formés et aux corps consommés par la réaction.

³⁾ Dans certains cas, une méthode du type différentiel peut comporter de grands avantages du point de vue analytique; D. Z. ROBINSON, *Analyt. Chemistry* 24, 619 (1952).