

Température.	Gaz dégagés pendant le chauffage.			
	Volume par gramme de Ca (à 0° et 760 ^{mm}).	Composition pour 100.		
		NH ³ .	C ² H ² .	H ² .
De 150° à 400°.....	137 ^{cm³}	11	18	71
De 150° à 500°.....	371 ^{cm³}	5	20	75

Cet abondant dégagement gazeux obtenu par simple chauffage démontre une fois de plus que le produit préparé à 150° n'est pas du C²Ca pur et qu'il est fort éloigné de cette composition.

Il a paru intéressant de publier les expériences qui viennent d'être décrites pour éviter à d'autres la perte de temps que nous avons subie. Il importe que l'on sache que la décomposition par la chaleur du carbure de calcium acétylénique ammoniacal préparé avec des produits purs ne fournit qu'un carbure de calcium très impur contenant en particulier de la cyanamide, du cyanure de calcium et du carbone libre.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Une nouvelle réaction de l'ammoniaque.*

Note de M. **CONST. D. ZENGHELIS**, présentée par M. Charles Moureu.

Différents procédés, surtout microchimiques, pour la recherche de l'ammoniac gazeux ont paru ces derniers temps.

Notons parmi ceux-ci deux procédés de Denigès (1). L'un par l'acide iodique, lequel se trouvant dans une atmosphère ammoniacale forme des cristaux quadratiques d'iodure d'ammonium; et l'autre par le formol additionné d'eau bromée acidulée par l'acide acétique qui fournit un dérivé de l'hexaméthyle tétramine.

Ces procédés ne se distinguent pourtant pas par une très grande sensibilité.

Killo et Theodorescu (2) se servent d'un réactif qu'ils ont appelé *réactif picroaldéhydique sensibilisé*, composé d'une solution de formol saturée à froid, par l'acide picrique, et le picrate d'hexaméthylène tétramine. Ce réactif ainsi sensibilisé ne permet que la constatation des quantités d'ammoniac fourni par 1^{mg} de chlorure d'ammonium.

Ocupé ces derniers temps avec des recherches sur la synthèse de l'am-

(1) *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 177.

(2) *Bull. Soc. de Chim. Roumanie*, 1921, p. 100.

moniac, je suis parvenu à trouver une réaction de l'ammoniac beaucoup plus sensible et nette.

Cette réaction s'appuie sur la réduction bien connue d'une solution de nitrate d'argent additionnée d'ammoniaque, par le formol. Mais au lieu d'ajouter le formol à la solution ammoniacale, je prépare une solution concentrée de nitrate d'argent dans le formol, laquelle, attaquée par des traces d'ammoniac gazeux fait aussitôt apparaître sur ladite solution une couche très mince d'argent métallique formant un miroir très réfléchissant.

Le réactif se compose d'une solution à 20 pour 100 de nitrate d'argent et de 3 parties de formol de commerce. J'ai travaillé avec du formol à 33 pour 100 et à 37 pour 100. Tous les deux m'ont donné le même résultat satisfaisant.

Le mélange doit être fait chaque fois avant la réaction. Soigneusement préparé, il se conserve à l'ombre, inaltéré, pendant 1 à 2 heures.

Mais son altération même, consistant en un dépôt d'argent en poudre très fine, ne nuit pas, si elle n'est pas naturellement très avancée, à la réaction, parce que celle-ci consiste en l'apparition d'un miroir très net, ou, dans le cas d'une quantité extrêmement petite, par exemple $0^{\text{e}},000001$ à $0^{\text{e}},000002$ d'ammoniac, en une brillante couronne d'argent formée aux bords du réactif.

Si l'on met quelques gouttes du réactif dans un petit verre de montre et à côté $0^{\text{cm}^3},5$ de solution normale d'ammoniaque et que l'on couvre les deux verres avec un petit cristalliseur, une brillante couronne d'argent se forme autour du réactif en 30 secondes et, peu à peu, dans l'intervalle de 2 minutes elle s'étend sur toute la surface du réactif en formant un miroir.

Si la solution ammoniacale est dix fois moins concentrée, ce n'est guère qu'après deux ou trois minutes que cette couronne, très nette, apparaît.

La réaction est naturellement beaucoup plus sensible si l'on chauffe. Dans ce cas-là, on travaille comme il suit :

Après l'addition de quelques gouttes de solution de soude caustique ou de carbonate de soude dans la solution contenant l'ammoniaque, à l'état libre, ou un sel ammoniacal, jusqu'à réaction fortement alcaline, on met $0^{\text{cm}^3},5$ à 1^{cm^3} de la solution dans un tube d'essai pas très haut, par exemple de 12^{cm} , et l'on place sur l'ouverture du tube un petit verre de montre avec la partie convexe en bas, en ayant soin de laisser un passage aux vapeurs qui pourraient se produire. Au milieu de cette partie, on pose par une baguette de verre une petite goutte du réactif. On met aussi sur l'autre côté concave, et juste au-dessus de la goutte du réactif, une goutte d'eau servant comme réfrigérant, et l'on chauffe dans un bain de sable.

Après avoir chauffé pendant quelques minutes, des petites gouttelettes d'eau se

concentrent autour du réactif. On met alors la flamme un peu de côté et bientôt une couronne d'argent apparaît qui selon la contenance en ammoniac se transforme dans quelques secondes ou minutes en miroir; la réaction est très claire et très distincte, pour $1\text{ cm}^3 \frac{1}{10000}$ N ammoniac et bien nette encore avec $1\text{ cm}^3 \frac{1}{30000}$ N qui contient $05,00000034$ d'ammoniac gazeux.

On peut constater la même quantité d'ammoniac dans une quantité plus grande d'eau. Pour cela, on ajoute une goutte d'acide sulfurique diluée dans la solution qu'on laisse évaporer doucement jusqu'à un volume de $0\text{ cm}^3,5$ à 1 cm^3 , on ajoute du carbonate de soude jusqu'à réaction fortement alcaline et l'on procède comme il a été indiqué. La sensibilité reste la même.

Par ce procédé, j'ai pu constater la présence de traces d'ammoniac dans l'eau potable, dans des cas où le réactif Nessler avait échoué ou donné des résultats douteux. Il s'ensuit que c'est la plus sensible réaction connue de l'ammoniac.

Je m'en suis servi également pour la recherche de l'azote organique par l'ancien procédé Faraday.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau procédé de préparation des dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais.* Note (1) de M. Picon, présentée par M. A. Haller.

Un certain nombre de dérivés organométalliques des métaux alcalins ont été préparés à partir de l'amidure de sodium. Toutefois on n'a pas encore signalé que la formation des dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais était possible en partant de ce dérivé alcalin.

Les carbures acétyléniques sodés se préparent, en effet, d'une façon générale, en utilisant le sodium, soit en présence d'éther, soit en présence d'ammoniac liquide. Mais les réactions faites avec ce métal ont le défaut d'employer un élément qui, non seulement donne un dérivé sodé avec la molécule organique, mais est aussi capable de fournir des dérivés d'hydrogénation.

L'emploi de l'amidure de sodium, qui possède la propriété de soder mais non d'hydrogéner les molécules organiques, devait conduire à de meilleurs rendements pour l'obtention des dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais.

(1) Séance du 11 juillet 1921.