

Ce sel perd sa base par ébullition prolongée avec SO^4H^2 et se transforme en sulfate vanadeux anhydre. Ces réactions semblent susceptibles d'être utilisées pour la séparation du vanadium des éléments dont les sulfates sont solubles dans l'eau.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Recherche de l'azote dans les composés organiques.*

Note de M. CONSTANTIN D. ZENGHELIS, présentée par M. Georges Lemoine.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾, j'ai indiqué un réactif très sensible pour l'identification de l'ammoniac; une solution concentrée de nitrate d'argent avec du formol qui, attaquée par des traces d'ammoniac gazeux, forme un miroir. Je me suis servi de ce réactif pour identifier l'azote dans les composés organiques.

Deux procédés sont généralement appliqués à cet effet : 1° celui de Lassaigne par la transformation de l'azote en cyanure et formation du bleu de Prusse; 2° la transformation de l'azote en ammoniaque par le chauffage du corps organique avec la chaux sodée.

Le premier procédé, beaucoup moins commode et rapide, est presque le seul dont on se sert aujourd'hui, parce que beaucoup de corps organiques, notamment ceux chez lesquels l'azote se trouve directement combiné à l'oxygène, ne laissent que très difficilement leur azote se dégager sous forme d'ammoniac. Je suis parvenu à remédier à cet inconvénient.

En ce qui concerne ce rôle de la chaux sodée, dans la transformation de l'azote en ammoniaque, la première explication qu'on a donné de ce procédé introduit par Faraday (1825) est que l'eau de l'hydrate alcalin décomposée par le carbone de la matière organique fournit l'hydrogène naissant qui s'unit à l'azote.

Quantin ⁽²⁾ admet que le rôle réel de la chaux sodée est de transformer l'azote, en présence du carbone, en cyanure de sodium; décomposé à son tour par l'eau dégagée par le chauffage de la chaux; ce cyanure forme de l'ammoniac. C'est cet azote que l'on trouve parfois à la fin combiné avec le carbone.

Je crois pourtant que l'essentiel dans la réaction consiste en ce que l'oxygène intramoléculaire de la substance organique se dépense surtout

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 153.

⁽²⁾ QUANTIN, *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. 50, 1888, p. 198.

à l'oxydation du carbone et pas de l'hydrogène, de façon qu'il reste assez d'hydrogène libre (naissant) pour se combiner directement à l'azote. La chaux sodée réalise très bien cette condition; éliminant le bioxyde de carbone aussitôt formé, elle déplace l'équilibre de l'oxydation du carbone et de l'hydrogène du corps organique par l'oxygène intramoléculaire dans le sens d'une formation continue de bioxyde de carbone.

D'ailleurs, l'eau provenant du chauffage de la chaux sodée contribue à la formation de l'ammoniac par l'attaque des cyanures qui peuvent se former.

Procédé proposé. — Pour augmenter autant que possible la proportion de l'azote transformée en ammoniac, même dans le cas où l'azote se trouve combiné avec l'oxygène, j'ajoute à la chaux sodée du cuivre en poudre préparé électrolytiquement. Le cuivre agit, d'une part, par l'hydrogène provenant de son oxydation par la vapeur d'eau dégagée de la chaux sodée et, d'autre part, par la décomposition des oxydes d'azote.

Des essais faits sur une longue série de composés contenant différents groupes azotés ont confirmé que, par l'addition du cuivre, la presque totalité de l'azote se transforme en ammoniac, même celui qui est combiné immédiatement avec l'oxygène.

Par l'addition du cuivre, j'ai évité encore un autre inconvénient provenant de l'attaque de notre réactif par l'hydrogène arsénié ou l'hydrogène sulfuré, qui pourraient se former dans quelques cas rares, avec des substances contenant de l'arsenic ou du soufre, leurs combinaisons hydrogénées dans ces cas étant totalement retenues par le cuivre, comme une série d'expériences me l'a démontré.

Pour la recherche de l'azote organique, on procède comme il suit :

Dans un creuset de porcelaine, on mélange une petite quantité de la substance organique avec le mélange chaux sodée-cuivre (deux parties de chaux sodée bien desséchée et une partie de cuivre, le tout finement divisé); on ajoute une couche de ce dernier mélange et l'on couvre le creuset par un verre de montre avec la surface convexe en bas, portant au milieu une goutte de notre réactif (formol, nitrate d'argent), tandis que sur la surface supérieure on met une goutte d'eau servant de réfrigérant.

On met alors le creuset sur un bain de sable, ou mieux sur une plaque de quartz déjà fortement chauffée et l'on soutient le chauffage par une très petite flamme. Après une ou deux minutes, des gouttelettes d'eau se condensent autour du réactif. On retire alors la flamme en la gardant un peu de côté. Bientôt une couronne argentée se forme autour du réactif qui se transforme bientôt en miroir, si la substance azotée n'est pas en quantité tout à fait minime.

Voici quelques chiffres représentant la limite de l'apparition nette de la réaction.

Substance essayée.	Limite appréciable de l'azote contenu (en grammes).
Caféine.....	0,000001
Brucine.....	0,000002
Sulfate de brucine.....	0,000003
Diphénylamine.....	0,000002
Acide thianilique.....	0,000001
Urée.....	0,000001
Benzidine.....	0,000001
Glycocolle.....	0,000001
Nitrophénol.....	0,000001
Acétoxime.....	0,000005
Nitrosonaphtol.....	0,000005
Acide picrique.....	0,000005
Paranitrophénol.....	0,000001
Caséine.....	0,000001
Blanc d'œuf.....	0,000001

Également très sensible fut la réaction avec : aniline, naphtylamine, sulfate de phénylhydrazine, diazipipérazine, leucine, nitrate d'éthyle, cyanure de sodium et de calcium, etc.

J'ai déterminé la sensibilité de la réaction en diluant des petites quantités pesées du composé organique dans une quantité convenable d'amidon exempt d'azote; je prenais chaque fois quelques centigrammes.

Quand il s'agit d'une substance distillant ou se décomposant à une température relativement basse, par exemple 100° à 150°, on prend un tube de verre long de 20^{cm} fermé d'un côté. Ce tube contient au côté fermé un peu de sucre, puis une petite couche du mélange chaux sodée-cuivre, puis le même mélange avec la substance azotée et à la fin une couche de quelques centimètres du mélange exempt de substances organiques. Le tube se ferme par un bouchon portant un petit tube de verre courbé à angle droit. Juste au-dessus de l'ouverture de ce tube est placé le verre de montre portant au-dessous la goutte du réactif. On chauffe le tube dans une position horizontale en commençant par le mélange qui ne contient pas de substances organiques. Après la fin du chauffage, on chauffe aussi le sucre dont les produits de décomposition chassent l'ammoniac formé, lequel attaque le réactif.

Ce procédé de recherche de l'azote organique par sa transformation en ammoniac présente des avantages sérieux sur le procédé en usage par la formation de cyanures et du bleu de Prusse.

1° Il est beaucoup plus simple et plus rapide et la réaction incomparablement plus sensible.

2° Il s'applique à toutes les substances organiques azotées.

3° Il n'exige que des quantités minimales de substances, tandis que par l'autre procédé il faut toujours de 10^{mg} à 20^{mg}.