

Bibliothèque numérique

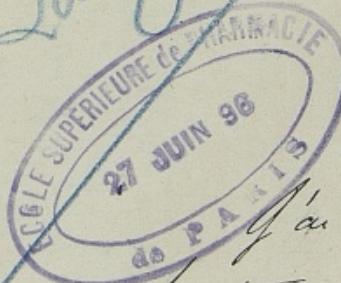
medic@

Delépine, Marcel. - Mémoire sur quelques points d'analyse, relatifs aux méthylamines, à l'ammoniaque, au dosage de l'azote, de celui du mercure et de l'iode dans les combinaisons iodomercurammoniées

1896.

Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Laroze 1896-2

Prix Laroze



Monsieur le Directeur,

J'ai l'honneur de solliciter de votre haute bienveillance l'autorisation de concourir pour le prix Laroze et à cet effet j'ai déposé un mémoire intitulé : Sur quelques points d'analyse relatifs aux méthylamines, à l'ammoniaque au dosage de l'azote dans les chlorophthalimides d'aminés et à celui de l'iode dans mercurale dans les combinaisons iodomercureuses.

Veuillez agréer, Monsieur le Directeur, l'expression de mes respectueuses salutations.

Delphin

pharmacien de 1^{re} Classe
11^{me} boulevard Monceau

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Prix Laroye 1896⁽²⁾

Délépine



18/

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5



Mémoire sur quelques points d'analyse, relatifs
aux méthylamines, à l'ammoniaque, à l'azote
et à celui du mercure et de l'iode dans les combinaisons iodomé-
raammoniacées - Présenté au Prix Lavoisier par Marcel Delépine.

En chimie organique, il est en général difficile de caractériser un corps par un petit nombre de réactions caractéristiques qu'il peut donner avec les réactifs sur lesquels on le fait agir; on n'arrive pas à des résultats décisifs comme en chimie minérale, et ce n'est que par l'analyse élémentaire, le plus souvent, que l'on y pourra arriver. Encore, le résultat ne sera-t-il pas absolu, les nombreux cas d'isomérie de divers ordres pouvant venir compliquer les résultats. L'identification en chimie organique est donc toujours une opération longue et demande souvent une main exercée.

Les propriétés physiques, sontant de peu d'importance, en chimie minérale prennent, au contraire, une place prépondérante en chimie organique: les points de fusion surtout, les points d'ébullition, les cristallisations, les solubilités etc. Dernièrement de plus bons auxiliaires et c'est très-souvent sur ces points que portent les identifications, car c'est une autre propriété des corps organiques que des corps isomères ont des propriétés souvent différents.

Toute contribution à l'établissement de quelques-unes de ces propriétés et à l'identification des produits organiques par des méthodes simples, dispensant de l'analyse élémentaire peuvent donc rendre service et c'est dans ce but que je me suis proposé de séparer les méthylamines et d'en trouver des réactions différencielles.

Même que ces corps soient connus depuis long temps et aient été l'objet d'une foule de travaux on ne trouve nulle part des constantes commodes à vérifier. C'est seulement il y a quelques années, que Hofmann a donné les points d'ébullition des trois méthylamines, rectifiant ainsi certes qui avaient cours (1).

Mais ces points d'ébullition qui avoisinent 0° sont des points difficile à prendre et exigent beaucoup de matière; enfin, l'odeur même des substances rend la manipulation désagréable. On ne trouve pas davantage de points de fusion de leurs sels; on trouve bien les notoires rayets; corps déliquescents, launes, aiguillettes, sel en écailles, en octaèdres etc., mais aucun caractère

(1) Bull Soc Chim 3^e Série t 2. p 504.

défini.

J'ai donc cru utile de reprendre la question, de l'amener à un résultat pratique. C'est ce travail qui constitue l'objet principal de ce mémoire. J'y joins des observations analytiques sur quelques corps qui me sont venus entre les mains et ces observations font la suite naturelle du travail sur les méthylamines.

Le plan de ce mémoire sera le suivant.

- 1^o Après un historique très écourté des méthodes de séparation des méthylamines, exposition ~~théorique~~ et pratique d'une nouvelle méthode.
- 2^o Propriétés particulières de chacune des trois méthylamines, caractères distinctifs. Marche à suivre pour une séparation rapide dans un but analytique.
- 3^o Observations sur la méthode de Kjeldahl, pour l'analyse des chloroplatinales.
- 4^o Méthode d'analyse des combinaisons renfermant de l'iode-mercure ou formées à partir de ces corps.

I. Sur une nouvelle méthode de Séparation des méthylamines (1).

Pour séparer les méthylamines on employait les procédés suivants qui s'appliquent aux amines de Barrasie, d'ammoniaque, par l'alcool absolu ou concentré jusqu'à 145° (2).

1^o Méthode d'Hofmann (3), par l'ether analytique, modifiée elle permet à M^{me} Guillemin & Baudin (4) d'étudier la composition du chlorhydrate de triméthylamine commercial. M. Müller (5), apporta encore dans la suite quelques modifications au procédé suivi par M^{me} Guillemin et Baudin.

2^o Méthode de Hantz (6) par l'acide nitrique. L'auteur l'essaya sur les méthylamines; J. Bode (7) l'ayant appliquée aux méthylamines du chlorhydrate commercial obtint la triméthylamine souillée d'ammoniaque, même

(1) Bull. Soc. Chim., t. 27, p. 148. 1877
(2) Rep. de Chimie pure, t. 5, p. 44

(3) Ann. Chim. & Physique, t. 23, p. 289. 5^{me} Série

(4) Bull. Soc. Chim., t. 42, p. 202. 1884

(5) Lieb. Ann. Chem. t. 138, p. 319

(6) Ibid. t. 207, p. 294 et suiv. 1892

(7) Bull. Soc. Ch. 3^{me} Série t. 15, p. 701; 1896 par M^{me} Delaplace

C. Rendus ac. Sciences t. 136, p. 1896 ibid.

Thèse de Pharmacie. Paris. 21 Mai 1896 ibid.

quand on l'applique à un mélange ne contenant pas cette dernière.

Outre ces deux méthodes générales, on peut citer encore les procédés suivants, destinés seulement à l'obtention de la triméthylamine pure :

Precipitation par le chlorure de platine de l'addition de chlorhydrates dans l'alcool absolu (M. Eisenberg) (1),

Distillation de l'iodure de tétraméthylammonium avec l'oxyde de plomb (J. Weiss) (2), ou de l'hydrate seul (A. Parshew) (3).

Precipitation par l'iode iodé (4) (J. Weiss).

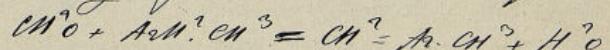
On peut reprocher à ces trois derniers procédés, outre leur application restreinte à l'obtention de la triméthylamine, d'être coûteux et difficilement applicables en grand.

Le procédé de Heintz, on peut reprocher la destruction irréparable de la monoamine et, par suite, l'impossibilité de l'appliquer avantageusement aux mélanges qui en sont riches, enfin, elle donne de mauvais résultats avec les méthylamines.

Quant à la méthode d'Hoffmann, simple en apparence, elle demande beaucoup de soin dans son application et ne donne exacte qu'en suivant les observations de Wallachs. Elle a donné, modifiée, d'excellents résultats à M. Duvalier & Guérine (loc. cit.)

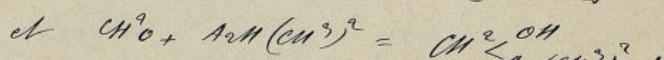
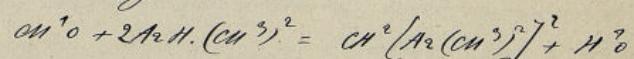
La nouvelle méthode que je propose ~~me a été~~ et que j'ai appliquée à la séparation des méthylamines m'a été suggérée par les faits suivants :

M. Henry (5) a montré que la méthylamine s'unît à l'aldéhyde formique selon l'équation :



Pour donner le complexe $\text{CH}_2 = \text{Ac.} \text{CH}_2$ bouillant à 166° .

Que la diméthylamine forme avec le même agent.



Suivant que l'aldéhyde est employé en quantité suffisante.

(1) Bull. Soc. Ch. t 36 p 77; Dcts. G. 1880 t 13, p. 1667

(2) (3) (4) Liebig Ann. Ch. 1892, t 267 p 894 & suiv.

(5) Bull. Acad. royale de Belgique (3^e série) t 26 p 200; Bull. Soc. Chim., 3^e série, t 11, p. 415. 1894.

ou en excès, ces corps bouillent tous deux vers $80-85^{\circ}$ (1).
Enfin, j'ai supposé que la triméthylamine n'ayant plus d'hydrogène typique, ne réagirait pas, M. Kolotoff (2) ayant démontré il y a longtemps, que la triméthylamine ne s'unisait pas à l'aldéhyde formique.

Les points d'ébullition des nouveaux composés sont donc notablement écartés, et au lieu de la suite de températures,

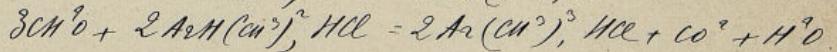
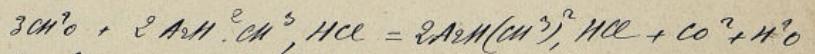
-3° $+8^{\circ}$ $+9^{\circ}$,
correspondant respectivement à la mono, à la di, et à la triméthylamine, on a

166° $80-85^{\circ}$ $+9^{\circ}$

c'est-à-dire des intervalles permettant la distillation fractionnée.
II. M. Kolotoff (loc. cit.) a trouvé que les combinaisons des méthylamines avec l'aldéhyde formique régèneraient l'aldéhyde et un sel d'ammonium. Sans l'influence des acides. Il y aurait lieu de croire qu'il en serait de même avec les dérivés des méthylamines.

Le problème paraissait donc résolu : il n'y avait qu'à séparer le sel formé de l'aldéhyde régénéré, en faisant bouillir, pour chasser l'aldéhyde volatil.

Au moment où je commençais l'exécution de ces idées M. Prochet et Chambier (3) dans une étude sur l'action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux, reproduisent d'anciennes expériences de Flöchl (4) et confirmèrent que l'aldéhyde formique réagit, à chaud, sur les chlorhydrates de mono- et diméthylamine pour les transformer en amines plus méthylées :



On ne peut donc songer, pratiquement, à faire bouillir la combinaison méthylaminique, obtenue, avec un excès d'acide car l'aldéhyde formique, en solution, est difficile à chasser. Toujours il convient de dire qu'avec un excès d'acide suffisant, on la volatilise assez rapidement pour que l'action méthylante soit fort restreinte, ce que démontre l'analyse des sels formés.

(1) Bull. Acad. R. de Belgique 3^e Série t 28, Bull. Soc. Ch. 3^e Série, t 13, p. 58, 1893.

(2) Bull. Soc. Ch. 2^e Série t 46, p. 293. 1886.

(3) ibid 3^e Série t 13, p. 392. 1893

(4) ibid 3^e Série t 1, p. 370. 1889. Dch. 3 t 21 p. 217

On peut tourner la difficulté en faisant sortir l'ammine dans une combinaison insoluble, d'où il sera facile de la régénérer ou en utilisant des corps qui se combinent rapidement à l'aldehyde formique et permettent son élimination rapide. L'alcool peut servir dans ce dernier cas, l'acide picrique, le réactif bismuthique dans le premier.

Préparation des combinaisons méthyléniques des amines et Séparation d'avec la triméthylamine.

Après avoir transformé les amines en chlorhydrates et séparé le plus exactement possible le sel ammoniac, suivant les indications antérieures données par M. Vincent, on verse la solution préparée des amines sur de la soude ou de la potasse en morceaux et on dirige les gaz dans de l'aldehyde formique commerciale, contenue dans deux flacons de Woulf, rapprochés soigneusement. La dégénération s'effectue avec un dégagement de chaleur, une augmentation de volume et une diminution de densité considérables. Quand il ne se dégage plus de gaz à froid, on chauffe doucement pour chasser les restes gazeux. les dernières portions qui dans le cas d'un chlorhydrate commercial, sont des humectages supérieurs, peuvent davantage être recueillies à part.

Le liquide obtenu dans le premier flacon de Woulf (ce flacon servant seulement de témoins) contient, d'après nos suppositions, la triméthylamine non condensée, les combinaisons méthyléniques des amines primaires & secondaires et d'un peu d'ammoniaque avec l'aldehyde formique et, en outre, l'excès d'aldehyde formique ajouté intentionnellement et de l'eau provenant à la fois de l'aldehyde formique et des rapports d'aminés qui en entraînent.

Ce liquide est soumis à une première distillation sur son point de potasse caustique dans un ballon relié à un réfrigérant descendant. Un long tube descendant relié à l'extérieure haute de ce réfrigérant, sert à conduire les gaz qui se dégagent dans l'eau d'un flacon de Woulf.

On moyen d'un tube à brome, traversant le bouchon du ballon, on fait arriver le liquide à déshydrater. Au contact de la potasse, celui-ci s'échauffe et se met à bouillonner légèrement; c'est la triméthylamine qui se dégage, entraînant quelques rapports qui le réfrigèrent, maintenu à 10-11° fait refroidir. Il va se débarrasser dans le flacon de Woulf. En

même temps, le liquide du ballon se sépare en deux couches, dont la supérieure est ensuite décantée dans un flacon sur son poids de potasse caustique destinée à compléter la distillation. On agite de temps en temps et, quand la couche inférieure n'a augmenté plus de volume, on procède à la distillation fractionnée du liquide.

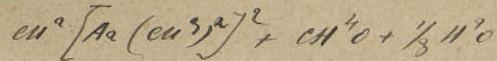
À cause de la triméthylamine que contient encore le liquide, il faut faire suivre l'extremité du réfrigérant (descendant) de deux matras successifs refroidis vers 15° et reliés enfin à un flacon de Woulf contenant une dissolvant. On commence la distillation vers $12^{\circ} 15^{\circ}$, ce qui provoque le départ de la partie totale de la triméthylamine. Elle se dégasse dans les flacons refroidis des vapeurs condensables qui l'accompagnent, s'y condense elle-même en partie, le reste atteint le flacon de Woulf et s'y distille. On distille jusqu'à 20° .

Le premier matras refroidi, sorti du réfrigérant, laisse distiller la triméthylamine dans le second matras. Ce résidu, généralement peu abondant, est joint au résidu de la distillation jusqu'à 20° . Le second matras contient de la triméthylamine pure qu'on peut faire passer dans le flacon de Woulf ou recueillir au syphon, si on intercale un tube à potasse ou à chaux mise sur le parcours du gaz.

La distillation est alors reprise de 20 à 30° en utilisant les mêmes matras refroidis, la portion qui se condense encore riche en triméthylamine est peu abondante et peut être traitée comme précédemment.

À partir de 30° , on distille comme à l'ordinaire. Après deux rectifications au moyen d'un tube Lebel & Heusinger à 3-4 boules, on a deux portions de beaucoup plus abondantes que les portions intermédiaires, l'une bouillant à 67° et l'autre à 166° . Ce dernier point fixe est le point d'ébullition de la combinaison méthylénique de la méthylamine. Quant à la fraction $80-88^{\circ}$ correspondant aux combinaisons méthyléniques de la diméthylamine, elle manque ; par contre, une portion en attente vers 57° s'est montrée abondante : elle correspond à la diméthyl-

mine et constitue une sorte de combinaison moléculaire



où, comme je l'ai montré, il existe à la fois le bisulfure de méthylaminométhane, de l'alcool méthylique provenant de la solution commerciale de l'aldéhyde formique et un peu d'eau (1). Ceci nous fait voir qu'il n'est pas absolument nécessaire de recueillir ce qui passe au point 67° pour avoir la diine'méthylamine ; tout ce qui passe entre 67 et 75° constitue évidemment le corps $cu^2 [As (C_6H_5)_2]^2$ accompagné de quantités variables d'alcool méthylique ou d'eau qui par leurs proportions plus ou moins grandes vont varier le point d'ébullition.

Dans le cas où l'on applique ces opérations au chlorhydrate de triméthylamine brut commercial, on obtient une portion bouillant au-delà de 170°, ce sont les combinaisons méthyléniques des homologues de la méthylamine dont M. Purillier et Baudin ont signalé l'existence (loc. cit.).

On a donc séparé les trois bases sous les formes suivantes. Il reste à les régénérer.

Triméthylamine - Nous avons vu que cette base se séparait dès le début des manipulations relatives à la déshydratation, de la solution des bases dans l'aldéhyde formique. Elle ne peut être bouillie que par un peu du composé diine'méthylamine bouillant à 67° et si l'on a observé les faibles précautions que j'ai indiquées on peut réduire presque à néant l'autostérilisation des rapports de ce composé. En tous cas, il suffit de transformer la solution de triméthylamine obtenue ou la triméthylamine analysée obtenue en chlorhydrate qui on concentre au ~~à~~ ^à ~~Marie~~ jusqu'à pellicule, pour obtenir par réhydratation un chlorhydrate de triméthylamine tout à fait pur. On le puit des eaux-mères par la troupe, l'arage à l'alcool absolu ; on le séche dans le vide.

Les chiffres suivants montrent le taux de pureté

Bull. Soc. Chimique. t. 15, p. 708, 1896.

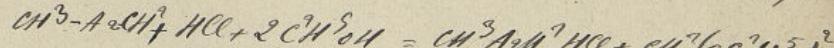
attaque :

	Vraie	Calculé
% Carbone	37.77	37.99
Hydrogène	11.07	10.48
Chlore	35.67 à 37.10	37.17

Diisotyramine & monométhylamine. — On peut les obtenir à l'état de picrates en saturant les combinaisons méthéniques respectives par l'acide picrique. Par évaporation spontanée les picrates de diisotyramine et de mono-méthylamine cristallisent, l'aldéhyde formique se déshydratant peu à peu. On a obtenu des chiffres satisfaisants.

	Picrate de diisotyramine (CH ₃) ₂ ArH ₂ C ₆ H ₃ O ²⁻	Picrate de Monométhylamine CH ₃ ArH ₂ C ₆ H ₃ O ²⁻
% Carbone	Vraie 35.47; 35.56	Vraie 31.87
Hydrogène	Calculé 38.04	Calculé 32.30
	Hydrogène 4.28; 4.17	Hydrogène 3.73
		3.52
		3.08.

On peut les obtenir à l'état de chlorhydrate en ajoutant aux bases méthéniques un excès d'acide chlorhydrique et d'alcool, il suffit de faire bouillir, l'aldéhyde formique disparaît à l'état de formal diisotylaque $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$ qui s'élimine facilement et empêche l'action méthyante de l'acide hydrochlorique. L'équation est la suivante, par exemple :



On peut répéter deux fois l'attaque. On concentre, on repère par l'alcool absolu bouillant, les chlorhydrates cristallisent par le refroidissement. Les analyses ont donné :

	Chlorhydrate de diisotyramine Vraie	Chlorhydrate de Monométhylamine Vraie
% Carbone	29.04	29.44
Hydrogène	10.42	9.81
Chlore	43.32; 43.19	43.56

On peut aussi pour régénérer la méthylamine, au cas où il serait resté du sel ammoniacal transformé ultérieurement en hexaméthylène-amine entraînable déjà à 166°, employer le réactif Cismuquinique suffisamment acide. L'acide protoque l'hydratation de CH_3ArCH_3 et le sel de méthylamine résultant se transforment en iodobismuthate $(\text{CH}_3\text{ArCH}_3\text{I})_2\text{Bi}_2\text{O}_2$ insoluble, tandis que le sel ammoniacal résultant de l'hydratation de l'hexaméthylène-amine ne donne pas de

précipité. Pour régénérer la méthylamine, il suffit de chauffer le bisulfate avec une solution alcaline.

On voit par les chiffres ci-dessus que l'on effectue par cette nouvelle méthode une séparation rigoureuse, quant à la pureté des produits obtenus.

2^e Caractères des amines. Distinction (1).

Depuis peu des amines purifiées, j'ai cherché à obtenir des caractères distinctifs faciles à exécuter. Je les résume sous forme de tableaux et j'y joins les propriétés de l'aminométhylque. Ces caractères nouveaux sont en lettres droites que j'ai fait connaître tout en lettres obliques.

(1) Bull. Soc. Chim. t 15 1701 1896. Delphine
Comptes Rendus Juin 1896
Thèse de Pharmacie

Ammoniaque	Macrométhylamine	Diméthylamine	Triméthylamine
Poids de sucre	Vol. sans sucre	141°	jaune citron pâle
Solubilité eau	37 %	Déliquescence	216°
(à froid) Alcool	très soluble	Extremement soluble	Non déliquescant
Acide sulfurique	lame macré	Prismes longs	1.30
Acide chlorhydrique	lame cristalline		Prismes délici
Picrales	Couleur	Jaune orange	Jaune intermédiaire
	Poudre d'atros	204°	156°
	Solubilité	Déliquescence	Non déliquescant
	dans l'eau	sol. % eau	1.79
	Acide cristalline	grat piment et poivre	Jaune lotusquel
Action du réactif de Nettler.	Précipité rouge orangé	Précipité blanc soluble par l'addition d'eau, pas de précipité si la liquide est dilué	Précipité jaune feuille à 65°
Actions de l'iode	Sur la base bleue iodée, iodure	Selure d'agot Sur la base salifée	Précipité bleu en cristaux (cristaux de l'iode cristallisé) Rien (iode bleu n'est pas cristallisé)
			{ cristaux fusillés à 65°
Action du réactif Grignard	Rien	Rien	Cristaux de soufre hexagonale sur l'iode bleue
Acide nitrique			Cristaux en pyramide
			à la sensibilité du réactif croît de la moins à la triméthylamine
			fusion à 260°

Les propriétés inscrites sur ce tableau permettent immédiatement d'identifier une méthylamine. On peut suivre la marche suivante.

	Pppte	Monoc.
Action du réactif de Nessler sur le chlorhydrate un peu de lue'	Pppte	Oui
On emploie 1+10	Ppde ppte' Ppde fus. à 65° Pas de pte	Oui Oui

On pourra en outre vérifier pour la diméthylamine le bas point de fusion de son picrate (plus de 50° au-dessus des deux autres) et aussi la forme de ce picrate.

Il devient donc facile grâce aux caractères que j'ai établis d'identifier une des méthylamines et de s'assurer même de sa pureté, si l'on prend le point de fusion du picrate. La non déliquescence des picrates et leur peu de solubilité rend d'ailleurs ces opérations faciles.

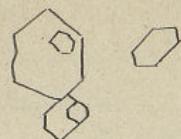


S'il s'agit d'un mélange on pourra opérer comme s'il y avait lieu de les séparer. Ce qui passera au-dessous de 30°, contiendra presque toute la triméthylamine qui s'y caractérisera par son action sur le réactif iodé-iodure à l'état caustique ou salifié et par son absence de réaction sur le Nessler. Le picrate donnera encore une utile indication - Ce qui passera entre 60 et 90° présentera une odeur piquante extrêmement vive; on pourra par l'addition d'une solution alcoolique d'acide picrique en précipiter immédiatement des écaillles brillantes longues de picrate de diméthylamine fusible à 17-18°; il n'y aura, avec le chlorhydrate obtenu par l'action de l'acide et de l'alcool, aucune réaction sur le réactif de Nessler ou l'iodé-iodure. On chauffera ensuite jusqu'à 100°, et qui chassera le reste de la combinaison, diméthylaminée et le résidu de la distillation traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique donnera les réactions des sels de monométhylamine: ppte' avec le réactif de Nessler, pas de ppte' avec l'iodé-iodure; picrate jaune-orange fusible à 20°.

La particularité que présente la monométhylamine de précipiter par le réactif de Nessler la rapproche donc de l'ammoniaque et dans le cas de mélange de la première avec la seconde on pourrait considérer comme due à l'ammoniaque ~~est~~ un mélange des deux corps.

Le réactif de Nessler perd dans ce cas la propriété regardée comme spécifique de l'ammoniaque.

On peut d'ailleurs séparer la mésométhylamine et l'ammoniaque par le réactif de Dragendorff : iodure de bismuth et de potassium. L'ammoniaque ne donne aucun précipité, la mésométhylamine donne un précipité rouge en écaillles hexagonales d'une grande régularité surtout si l'on chauffe un peu. Le phtalimide obtenu ne



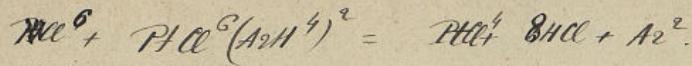
contient plus trace d'ammoniaque. C'est là d'ailleurs une propriété que j'ai antérieurement signalée et dont je me suis servi pour séparer la triméthylamine dans l'hydrogénéation de l'hexaméthylène-amine (Bull. Soc. Ch. t. 13 p. 187, 1895) ainsi que la méthylamine et l'amylamine formées par hydrolyse des combinaisons iodalcyclées de l'hexaméthylène-amine (Bull. Soc. Ch. t. 13 p. 358, 1895). Le réactif bismuthique est précieux pour séparer les amines d'avec l'ammoniaque

(Bull. Soc. Ch. t. 13 p. 187, 1895) ainsi que la méthylamine et l'amylamine formées par hydrolyse des combinaisons iodalcyclées de l'hexaméthylène-amine (Bull. Soc. Ch. t. 13 p. 358, 1895). Le réactif bismuthique est précieux pour séparer les amines d'avec l'ammoniaque

III. Observations sur la méthode de Kjeldahl, pour doser l'azote des chloroplatinates.

Antérieurement à la publication du travail précédent sur la séparation et les caractères distinctifs des méthylamines, j'avais eu à affaire à ces bases. En particulier l'hydrogénéation ^{épargnant} de l'hexaméthylène-amine m'avait fourni de la triméthylamine (dans cet) au lieu de la méthylamine signalée par M. Villat et Falgat. Dans l'hydrogénéation rapide à chaud, j'avais fait le dérivé iodé correspondant à l'amine obtenue, il soudait à 65° (ce qui m'a ultérieurement entraîné tout doute sur mon assertion primitive). J'avais aussi fait le chloroplatinate qui, quoiqu'ayant donné d'excellents chiffres de platine, donna de mauvais chiffres d'azote par la méthode de Kjeldahl (Bull. Soc. Ch. t. 13 p. 222, 1895). Je trouvai 388% d'azote au lieu de 5,15. Afin de m'assurer si cette erreur était systématique je préparai express du chloroplatinate d'ammoniaque

et y ai dosé l'azote comme dans un dosage halitique par la méthode de Kjeldahl (oxydant: MnO_4^-). Le résultat fut encore exagéré: on trouva 1.89% d'azote au lieu de 6,26. Je signalai ce fait en en donnant comme cause l'action du chlore du chlorure de platine sur l'hydrogène de l'ammoniaque à la température d'ébullition de l'acide sulfurique:



C'est peut-être à une action de ce genre, ajoutai-je, action fournitant du gaz azote qui il faut attribuer l'erreur constatée, et peut-être est-elle générale.

Sur la demande du professeur Hoogenwerf, M. Van Daan du laboratoire de l'École Polytechnique de Delft reprit ces expériences (1) et eut l'obligeance de m'enoyer son travail.

Au lieu d'employer, comme je l'avais fait, la méthode originale de Kjeldahl, M. Van Daan se servit de la méthode Guinier: SO_4^{2-} additionnée de SO_4^{2-} . Non seulement il confirma le déficit d'azote signalé, mais en chauffant une heure à $\frac{1}{2}$, il constata que le chloroplatinate d'ammoniaque et celui de méthylamine n'en donnaient plus du tout à la distillation.

Il étudia un assez grand nombre de chloroplatinates et eut toujours un déficit. Voici les chiffres.

	Trouvé	Calculé
Ammoniaque	0	6.32
Méthylamine	0	5.94
Diéthylamine	1.03	5.04
Triéthylamine	3.38	4.58
Butylamine	4.33	5.87
Benzylamine	1.88	4.49
Isoprénolamine	0.30	4.20

Enfin, l'action du chlore que j'aurais signalée comme devant être la cause de ce déficit a suggéré à M. Van Daan l'emploi des réducteurs: addition de poussière de zinc ou d'une gouttelette de mercure (modification Wijkhuis). Dans ces conditions il obtint d'excellents résultats.

(1) Recueil des Trav. Chimiques des Pays-Bas t 14, p 817
Bull Soc Chim t 15 p 623. 1896.

sauf toutefois avec le chloroplatinate d'ammoniaque qui nécessite absolument la poudre de zinc, le mercure ne suffisant pas.

M. Van Dain a fait enfin plus. Après avoir résolu la question au point de me analytique, il a montré que, réellement, il se dégageait de l'azote dans la réaction : avec le chloroplatinate d'ammoniaque on obtient le volume théorique. Ceci vient donc justifier l'interprétation que j'avais donnée pour expliquer le phénomène.

III. Analyse des combinaisons iodomercuriques monées.

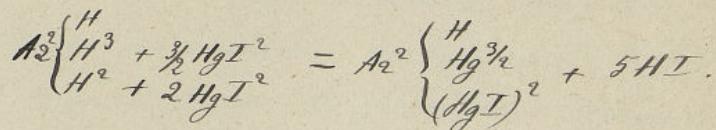
J'ai indiqué plus haut que le réactif de Nessler donne avec la mono méthylamine un précipité jaune pâle. J'ai voulu en déterminer la formule.

L'analyse de ces sortes de composés n'est pas facile, tant à cause de ce fait qu'elles sont généralement insolubles, que parce qu'on n'y peut doser le mercure par les méthodes habituelles : distillation dans tube, dans la chaux vive ou la chaux sodée, car il s'y trouve en partie sous forme de combinaisons iodées. On sait, en effet, que la chaux sodée ne détruit qu'imparfaitement l'iodure de mercure. Des auteurs ont proposé de remplacer alors la chaux sodée par la linaïlle de cuivre : si le procédé est excellent théoriquement, il est toutefois difficile de l'appliquer à cause de la grande quantité d'impuretés que contiennent les linaïilles commerciales : bois, graines, poussière &c ; en même temps que le mercure, il distille de très grosses qui s'émulsionnent et ne permettent pas sa réunion en globules brillants.

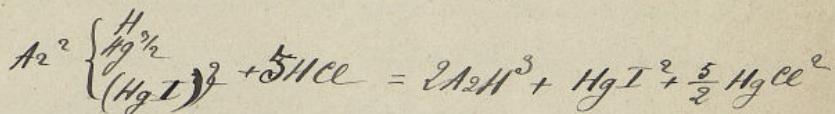
D'autre part, l'iode y est également très difficile à doser, car la chaux vive, généralement employée,

moins encore que la chaux sodée ne peut décomposer l'iodeur de mercure.

Il me semble donc utile d'indiquer la marche que j'ai suivie pour analyser la combinaison formée par l'action du réactif de Bessler sur la méthylamine. Voici d'ailleurs les principes qui m'ont conduit à cette méthode. Supposons un composé iodo-mercuroammonique répondant à la formule $A_2^2 \cdot H \cdot Hg^{\frac{3}{2}} (HgI)^2$ satisfaisant à la valence de l'azote, par exemple. Un tel composé se forme par élimination d'acide iodhydrique entre l'ammoniaque et le bividure de mercure mis en présence :



La cause déterminante de la réaction est la soustraction des éléments d'un hydrosolide par la potasse qui se trouve en grand excès dans la liqueur. Inversement, nous pourrons détruire ce composé par l'action d'un hydrosolide. Ainsi l'acide chlorhydrique donnera :



L'ammoniaque se combineras à l'hydrosolide en excès. Si en même temps que HCl, on ajoute un sel susceptible de dissoudre le bividure reformé on aura une solution limpide : c'est un résultat que l'on obtient facilement en employant à la fois le chlorure de potassium en solution à 20% environ, et l'acide chlorhydrique.

C'est cette dissolution qui m'a permis d'étudier le composé que donne la méthylamine par le réactif de Neuler.

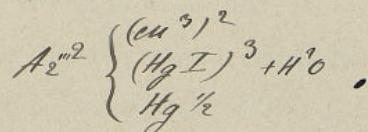
Il suffit, en effet, pour y faire le mercure de faire passer un courant prolongé de gaz Hydrogène sul-

puré et de peser le sulfure de mercure obtenu.
 Le filtrat et les eaux de lavage du sulfure contiennent alors à côté de l'hydrogène sulfure dissous, de l'excès d'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium, l'acide iodhydrique et l'ammine. Il serait inconvenable d'y doser l'iode par les tels d'argent, à cause du restant d'hydrogène sulfure et du grand excès de chlorure de potassium. Mais il est très facile d'y doser par la méthode de Dufflos : action du perchlorure de fer. Si on n'a pas chassé l'hydrogène sulfure par le vide ou une douce chaleur, il est décomposé par le perchlorure de fer que l'on a le bon de mettre en excès et on n'a qu'à distiller de façon à recueillir l'iode qu'on évaluera au moyen de l'hyposulfite. Il n'y a qu'à prendre les précautions recommandées dans un dosage ordinarie par cette méthode.

La solution privée de mercure et d'iode transvasée dans un ballon et additionnée d'un alcali fixe, peut être distillée dans l'appareil de Schlesinger ou d'aulne, déda pour y doser l'azote acide nitrliquement (si l'ammine formatrice est gazeuse, bien entendu).

On voit donc qu'une seule prise d'essai permet d'effectuer les trois dosages.

On peut d'ailleurs doser directement l'iode en dissolvant la substance dans le chlorure de potassium acidulé par HCl et additionné ensuite de perchlorure de fer. C'est en opérant ainsi que j'ai été conduit à donner au produit résultant de l'action de la méthylamine sur le vautif de Néphler la formule :



Il ne m'a pas semblé inutile, par une communication personnelle, de justifier ce procédé en opérant directement sur de l'iodeure métallique cristallisé

Comme c'est ce corps qui se trouve réticé dans les expériences précédentes, cela était une bonne justification. Une distillation directe m'a donné 85,88 et 85,47 % d'iode au lieu de 85,94, chiffre théorique. Le résultat est donc bon. Le poids de sulfure mercurique que l'on recueille est rigoureux si l'on fait passer le courant assez longtemps de façon à décomposer complètement les iodo ou chlorosulfures mercuriques qui se forment d'abord. Le filtrat traité par l'acide HCl est rapidement pris de son iode par distillation, plus vite que lorsqu'on opère avec l'iode mercurique directement, sans doute parce qu'il se forme des combinaisons doubles $HgI_2 \cdot nKCl$ plus difficiles à détruire que l'iode prisé de mercure.

Résumé - On voit par ce qui précède que je me suis proposé une étude des méthylamines qui m'a conduit à les séparer d'une façon simple et facile et m'a permis de leur ~~trouver~~ des caractères ~~assez~~ tranchés manifestés principalement au moyen de quelques réactifs fort usuels : l'acide picrique, le réactif de Nessler, l'iode ioduré. Ces réactions permettent de les différencier aussi facilement qu'on le fait en chimie minérale pour les métaux. J'ai indiqué aussi qu'il y aurait à se mettre en garde, de prendre pour ammoniacque, le précipité que donne le Nessler avec la méthylamine, aussi qu'un moyen de séparer ces deux bases, par le réactif bismuthique. (L'alcool fort ou absolu diluant, d'après M. Brochet & Cambier, assez facilement le chlorhydrate d'ammoniacque, quand il est en présence des sels des méthylamines).

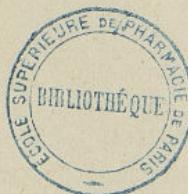
Eusfin, roulant étudier quelques corps rencontrés au cours de mon travail, j'ai été amené à dégager l'inadéquation de la méthode de Kjeldahl pour doser l'azote dans les chloroplatinates. Mes expériences, aussi que mes théories sur ce point, ont été pleinement confirmées par H. Van Den et l'ont conduit à trouver le remède.

Enfin, le besoin d'analyser le précipité de la méthylamine par le réactif de Nessler, m'a conduit à une méthode nouvelle d'analyse des composés iodométhéniques permettant dans le cas examiné de doser les trois éléments : iodé, mercure, azote sur une seule prise d'étau. Cette méthode est peut-être susceptible d'être généralisée et étendue aux corps dits iodomécurales du type :

Base, HI , HgI^2 ou Base, HgI^2

ou Base, $\text{HgI}^2 - \text{nHI}$

qui forme l'iodeur de mercure avec les sels des bases ou les bases, suivants que le milieu est neutre ou alcalin. En particulier ces analyses échappent aux méthodes générales et dernièrement difficiles si le corps est insoluble, comme c'est le cas fréquent pour les deux dernières espèces de combinaison. J'ai donné les raisons théoriques qui m'ont guidé dans cette question.



Delpire

