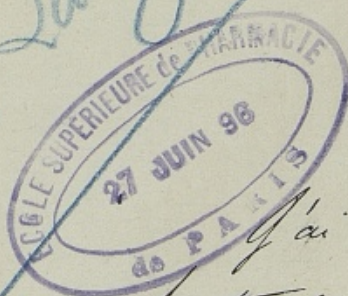


Delépine, Marcel. - Mémoire sur quelques points d'analyse, relatifd aux méthylamines, à l'ammoniaque, au dosage de l'azote, de celui du mercure et de l'iode dans les combinaisons iodomercurammoniées

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 chloroplastonates d'ammoniac et à celui de l'iode et du mercure dans les combinaisons iodo-mercuriques ».

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

Delapin

pharmacien de 1^{re} classe
151 bis Boulevard Montparnasse.

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

Prix Laroze 1896⁽²⁾

Délefine



18 p.





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

En chimie organique, il est en général difficile de caractériser
un corps par un petit nombre de réactions consécutives qu'il
peut donner avec les réactifs sur lesquels on le fait agir; on
n'arrive pas à des résultats décisifs comme en chimie miné-
rale, et ce n'est que par l'analyse élémentaire, la 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
surtout une main exercée.

Les propriétés physiques, ~~surtout~~ 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. deviennent de
puissants 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
différentes.

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
différentielles.

Pien que ces corps soient connus depuis long temps et aient été
l'objet d'une foule de travaux on ne trouve nulle part des con-
stantes commodes à vérifier. C'est seulement il y a quelques
années, que Hofmann a donné les points d'ébullition, des trois
méthylamines, rectifiant ainsi ceux 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 notions vagues: corps déliquescents, lames nacrées,
aiguilles, sel en écailles, en octaèdres etc, mais aucun caractère

(1) Bull. Soc. chim. 3^{ème} Série t. 2. p. 504.

défini.

J'ai donc cru utile de reprendre la question, et 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~~ ^{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 Observation sur la méthode de Kjeldahl, pour l'analyse des chloroplatinates.
- 4.^o Méthode d'analyse des combinaisons renfermant de l'iode mercurique ou formées à partir de ce 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 Carrazzi, d'ammoniaque, par l'alcool absolu ou concentration jus qu'à 145° (2).

1.^o Méthode d'Hofmann (3) par l'éther oxalique; modifiée elle permit à MM. Dutilleul & Buisson (4) d'étudier la composition du chlorhydrate de triméthylamine commerciale. H. Müller (5) apporta encore dans la suite quelques modifications au procédé suivi par MM Dutilleul et Buisson.

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

2 Bull. Soc Chim, t. 27 p 148. 1877

3 Rep de Chimie pure, t. 5, p. 44

4 Ann. Chimie & Physique t. 23 p. 289. 5^{ème} Série

5 Bull. Soc chim, t. 42, p. 202. 1884

6 Lieb. Ann Chem. t. 138 p 319

7 Ibid t. 287 p 254 et suiv. 1892

(1) Bull. Soc Ch. 3^{ème} série t. 15, p. 701, 1896 par M^{el} Delépine

C Rendus ac Sciences t p. 1896

Thèse de Pharmacie. Paris. 21 mai 1896

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 :

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

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

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

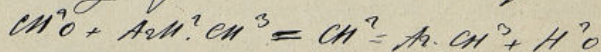
On peut reprocher à ces trois derniers procédés, outre leur application restreinte à l'obtention de la triméthylamine, d'être coûteux et difficilement applicables en grand.

On procède 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 Wallach. Elle a donné, modifiée, d'excellents résultats à M. Duvalier & Pissin (loc. cit.)

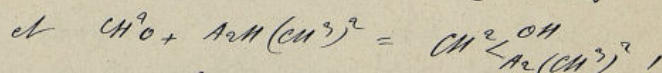
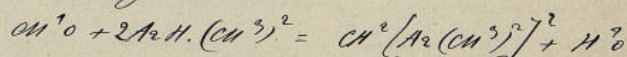
La nouvelle méthode que je propose ~~m'a été~~ et que j'ai appliquée à la séparation des méthylamines m'a été soumise par les faits suivants :

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



pour donner le composé $\text{CH}^{\text{O}} - \text{Ar} \cdot \text{CH}^{\text{O}}$ bouillant à 166°.

Que la diméthylamine donne avec le même agent :



suivant que l'aldéhyde est employé en quantité stœchiométrique

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

(2) (3) (4) Liebig Ann. Ch. 1892, t. 267 p. 24 & suiv.

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

ou en excès, ces corps bouillent tous deux vers $78^{\circ}-85^{\circ}$ (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'unissant 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° + 9° ,

correspondant respectivement à la mono, à la di, et à la triméthylamine, on a

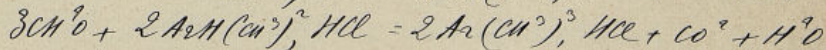
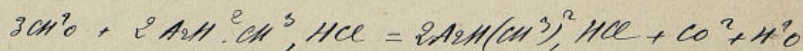
- 166° - $80-85^{\circ}$ + 9°

c'est-à-dire des intervalles permettant la distillation fractionnée.

II. M. Kolotoff (loc cit) a trouvé que les combinaisons des éthylamines avec l'aldéhyde formique régénèrent l'aldéhyde et un sel d'ammonium sans l'influence des acides. Il y avait 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 volatile.

Au moment où je commençais l'exécution de ces idées MM. Brochet et Cambrier (3) dans une étude sur l'action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux, reprenant d'anciennes expériences de Flöckl (4) et confirmèrent que l'aldéhyde formique réagit, à chaud, sur les chlorures d'ate de mono-méthylamine et de diméthylamine pour les transformer en amines plus méthylées:



On ne peut donc songer, pratiquement, à faire bouillir la combinaison méthylénique, obtenue, avec un excès d'acide car l'aldéhyde formique, en solution, est difficile à chasser. Toutefois 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^{ème} série t. 28; Bull. Soc. Ch. 3^{ème} série, t. 13, p. 58, 1888.

(2) Bull. Soc. Ch. 3^{ème} série t. 45, p. 253. 1886

(3) Ibid 3^{ème} série t. 13, p. 292. 1898

(4) Ibid 3^{ème} série t. 1, p. 370. 1889. Dch. 5 t. 21 p. 217

On peut tourner la difficulté en faisant entrer l'amine dans une combinaison insoluble, d'où il est facile de la régénérer ou en utilisant des corps qui se combinent rapidement à l'aldéhyde formique et permettent son élimination rapide. L'alcool peut servir dans ce dernier cas, l'acide picrique, le réactif biuretique 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 sirupeuse des amines sur de la soude ou de la potasse en morceaux et on dirige les gaz dans de l'aldéhyde formique commerciale, contenue dans deux flacons de Woulf, refroidis soigneusement. La déshydratation 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 bases gazeuses. Les dernières portions qui, dans le cas d'un chlorhydrate commercial, sont des homologues supérieurs, peuvent avantageusement recueillir à part.

Le liquide obtenu dans le premier flacon de Woulf (le second servant seulement de témoin) contient, d'après nos suppositions, la triméthylamine non combinée, les combinaisons méthyléniques des amines primaire et secondaire et d'un peu d'amine primaire avec l'aldéhyde formique et, en outre, l'excès d'aldéhyde formique ajouté intentionnellement et de l'eau provenant à la fois de l'aldéhyde formique et des vapeurs d'amine qui en entraînent.

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

Au 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 bouillir légèrement; c'est la triméthylamine qui se dégage, entraînant quelques vapeurs du réfrigérant, maintenant à 10-11°, fait refluer. Elle se dissout dans le flacon de Woulf. En

Bull. Soc. Chim. 1877, t. 27, p. 168.

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

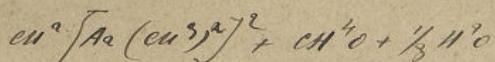
A cause de la triméthylamine que contient encore le liquide, il faut faire suivre l'extrémité du réfrigérant (descendant) de deux matras successifs refroidis vers 5° et reliés enfin à un flacon de Woulf contenant une dissolvant. On commence la distillation vers $12-15^{\circ}$, ce qui provoque le départ de la presque totalité de la triméthylamine. Elle se dégage 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 dissout. On distille jusqu'à 20° .

Le premier matras refroidi, sorti du réfrigérant, laisse distiller la triméthylamine dans le second matras. Le 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 pycnomètre, si on intercale un tube à potasse ou à chaux vive 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.

A partir de 30° , on distille comme à l'ordinaire. Après deux rectifications au moyen d'un tube Le Pal & Neuninger à 3-4 boules, on a deux portions de beaucoup plus abondantes que les portions intermédiaires, l'une bouillant à $67,5^{\circ}$ 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 $80-85^{\circ}$ correspondant aux combinaisons méthyléniques de la diméthylamine, elle manque; par contre, une portion inattendue vers $67,5^{\circ}$ 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 bisdiméthylamino méthane, de l'alcool méthylique provenant de la solution commerciale ~~de~~ d'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 diméthylamine; tout ce qui passe entre 67 et 69° constitue évidemment le corps $\text{Cu}^2 [\text{As}(\text{Cu}^3)]^2$ accompagné de quantités variables d'alcool méthylique ou d'eau qui par leurs proportions plus ou moins grandes font varier le point d'ébullition.

Dans le cas où l'on applique les 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 Puidica ont signalé l'existence (loc. cit.).

On a donc séparé les trois bases sous les formes roules. 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 souillée que par un peu du composé diméthylamine bouillant à 67° et si l'on a observé les faciles précautions que j'ai indiquées, on peut réduire presque à néant ~~et~~ l'entraînement des vapeurs de ce composé. En tous cas, il suffit de transformer la solution de triméthylamine ~~obtenue~~ ou la triméthylamine analysée obtenue en chlorhydrate qu'on concentre au ^{B. Marie} ~~point~~ jusqu'à pellicule, pour obtenir par refroidissement un chlorhydrate de triméthylamine tout à fait pur. On le prive des eaux-mères par la trompe, lavage à l'alcool absolu; on le sèche dans le vide.

Les chiffres suivants montrent le haut degré de pureté

Bull. Soc. Chimique. t. 13, p. 708, 1896.

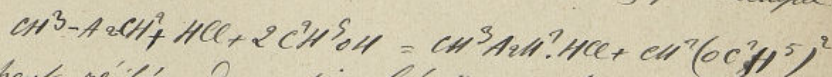
attent :

	Donné	Calculé
% Carbone	37.77	37.59
Hydrogène	11.07	10.48
Chlore	35.67 & 37.18	37.17

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

Picrate de di-méthylamine (CH ³) ₂ ArH. C ⁶ H ³ Ar ³ O ⁷			Picrate de Mono-méthylamine CH ³ ArH. C ⁶ H ³ Ar ³ O ⁷		
% Carbone	Donné	Calculé	Donné	Calculé	
	35.47; 35.56	35.04	31.87	32.30	
Hydrogène	4.28; 4.17	3.73	3.52	3.08	

On peut les obtenir à l'état de chlorhydrates en ajoutant aux bases méthyléniques un excès d'acide chlorhydrique et d'alcool il suffit de faire bouillir, l'aldéhyde formique disparaît à l'état de formal diéthylé CH³(OC²H⁵)² qui s'élimine facilement et empêche l'action méthylante de l'aldéhyde chlorhydrique. L'équation est la suivante, par exemple :



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

Chlorhydrate de di-méthylamine			Chlorhydrate de Mono-méthylamine		
% Carbone	Donné	Calculé	Donné	Calculé	
	29.04	29.44	18.50	17.77	
Hydrogène	10.42	9.81	9.48	8.88	
Chlore	43.32; 43.19	43.56	51.93	52.59	

On peut aussi pour régénérer la méthylamine, au cas où il serait resté du sel ammoniacal transformé ultérieurement en hexaméthylène amine ~~caractéristique~~ déjà à 166°, employer le réactif bisummulé suffisamment acide. L'acide proto-que l'hydratation de CH³Ar-CH³ et le sel de méthylamine résultant se transforme en iodobisumthate (CH³ArH³IM)₂(P₂I₄)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 bismuthate 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).

Partant de des amines pures, 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'ammoniaque. Les caractères nouveaux sont en lettres droites que j'ai fait connaître sont en lettres écrites.

(1) Bull. Soc. chim. t. 15 p. 701 1896. Delépine
Comptes Rendus Juin 1896. ibid.
Thèse de Pharmacie. ibid.

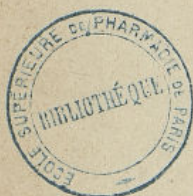
Ammoniaque		Méthylamine	Diméthylamine	Triméthylamine
Chlorures	Poids de fusion	210-220°	171°	241-245°
	Solubilité dans l'eau	Déliquescence	Déliquescence	Déliquescence
	(à froid) Alcool	Très soluble	Extrêmement soluble	Très soluble
Picrates	Forme cristalline	Lames nacrées	Prismes longs	Prismes
	Couleur	Jaune orangé	Jaune intermédiaire	Jaune citrin pâle
	Poids de fusion	207°	156°	216°
Action du réactif de Newber.	Solubilité dans l'eau	Non déliquescence	Non déliquescence	Non déliquescence
	(à 9° Eau)	1.33	1.79	1.30
	Forme cristalline	Gros prismes orthorhombes	Lames losangiques	Prismes déliés
Action de l'iode ioduré	Precipité rouge brigue	Precipité jaune pâle persistant et de formation très sensible	Precipité blanc redissoluble par l'addition d'eau, pas de précipité si la liqueur est diluée	Precipité jaune fusible à 35°
	Solure d'azote	Sol. méthylamine	Sol. diméthylamine	Precipité bleu en cristaux
	Rien	Rien (à moins de liquors propres)	Rien (si la solution n'est pas concentrée)	Cristaux fusibles à 65°
Action du réactif Oragnaud	Rien	Cristaux de forme hexagonale en liqueur chaude	Cristaux en prismes à froid	
			La solubilité du réactif croît de la mono à la triméthylamine	
				fusible à 260°

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

Action du réactif de Nessler sur le chlorhydrate un peu dilué	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ppte} \\ \text{Pas de ppte} \\ \text{On emploie I+KI} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pte fus. à } 60^\circ \\ \text{Pas de pte} \end{array} \right.$	Mono
			Oui
			Di

On pourra en outre vérifier pour la diméthylamine le bas point de fusion de son picrate (plus de 50° au-dessous 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.

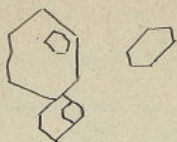


S'il s'agit d'un mélange on pourra opérer comme s'il y avait lieu de les séparer. Ce qui passera au-dessous de 30° , contient presque toute la triméthylamine qu'on caractérisera par son action sur le réactif iodo-ioduré à l'état caustique ou salifié et par son absence de réaction sur le réactif de Nessler. 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 écailles brillantes, lous giques de picrate de diméthylamine fusible à $157-156^\circ$; 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'iode ioduré. On chauffera ensuite jusqu'à 100° , ce 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'iode ioduré; picrate jaune orange fusible à 207° .

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 dues à l'ammoniaque ~~et~~ un mélange des deux corps.

Le réactif de Messler prend dans ce cas la propriété regardée comme spécifique de ^{précipiter} l'ammoniaque.

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



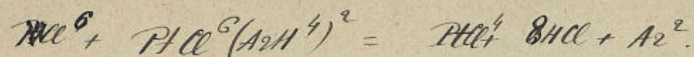
contient plus trace d'ammoniaque. C'est là d'ailleurs, une propriété que j'ai antérieurement signalée et dont je me suis servi pour séparer la triméthylamine ^{formée} dans l'hydrogénation de l'hexa-

méthylène-amine (Bull. Soc. ch. t. 13 p. 188, 1895) ainsi que la méthylamine et l'amyamine formées par hydrolyse des combinaisons isodécylées 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. Observation sur la méthode de Kjeldahl, pour doser l'azote des chloroplatinates.

Antérieurement à la publication du travail précité, j'avais eu l'occasion de m'occuper de la séparation et les caractères distinctifs des méthylamines, j'avais eu l'occasion de m'occuper de ces bases. En particulier l'hydrogénation ^{rapide} de l'hexaméthylène-amine m'avait fourni de la triméthylamine (loc. cit.) au lieu de la méthylamine signalée par M. Collat & Follat dans l'hydrogénation rapide à chaud. J'avais fait le dérivé iode correspondant à la base obtenue, il fondait à 65° (ce qui m'a ultérieurement éclairé 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 exprès du chloroplatinate d'ammoniaque

et y ai dosé l'azote comme dans un dosage habituel par la méthode de Kjeldahl (oxydant: MnO_4^-). Le résultat fut encore erroné: 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 fournissant du gaz azote qu'il faut attribuer l'erreur constatée, et peut être est-elle générale.

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

Au lieu d'employer, comme je l'avais fait, la méthode originale de Kjeldahl, M. Van Dam se servit de la méthode Gunning: SO_4H^2 additionné de SO_4K^2 . Non seulement il confirma le déficit d'azote signalé, mais en chauffant une heure $\frac{1}{2}$, il constata que le chloroplatinate d'ammoniaque et celui de triéthylamine n'en donnaient plus du tout à la distillation.

Il trouva un assez grand nombre de chloroplatinates et eut toujours un déficit. Voici ses chiffres.

	Trouvé	Calculé
Ammoniaque	0	6.32
Méthylamine	0	5.94
Diéthylamine	1.03	5.64
Triéthylamine	3.38	4.58
Quaternaire	4.33	5.87
Benzylamine	1.88	4.49
Loquicoïne	0.30	4.20

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

(1) Recueil des Trar. Chimiques de Bayt Bas t 14, p 217
 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 Dam a fait enfin plus. Après avoir résolu la question au point de vue 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 iodo-mercure-ammoniacales.

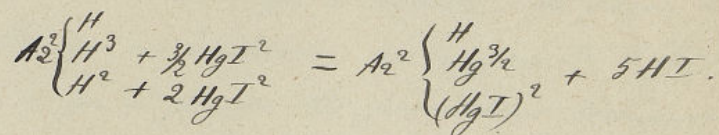
J'ai indiqué plus haut que le réactif de Nessler donnait avec la monométhylamine un précipité jaune pâle. J'ai voulu en déterminer la formule.

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, sur 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'iode de mercure. Des auteurs ont proposé de remplacer alors la chaux sodée par la limaille de cuivre : si le procédé est excellent théoriquement, il est souvent difficile de l'appliquer à cause de la grande quantité d'impuretés que contiennent les limailles commerciales : bois, graisses, poussière de ; en même temps que le mercure, il distille de vrais goudrons qui l'émulsionnent et ne permettent pas sa réunion en globules brillants.

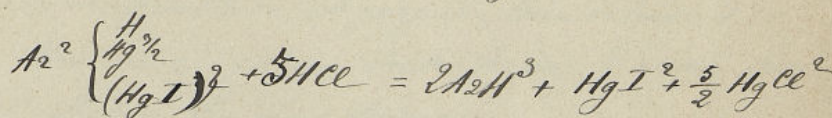
D'autre part, l'iode y est également très-difficile à doser, car la chaux vive, généralement employée,

moins encore que la chaux sodée ne peut décomposer l'iodure 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 Neuber sur la méthylamine. Voici d'ailleurs les principes qui m'ont conduit à cette méthode. Supposons un composé iodo-mercuro-ammoniacal répondant à la formule $\text{Az}^2 \cdot \text{H} \cdot \text{Hg}^{3/2} (\text{HgI})^2$ satisfaisant à la valence de l'azote, par exemple. Un tel composé se forme par élimination d'acide iodhydrique entre l'ammoniaque et le triiodure de mercure mis en présence :



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



L'ammoniaque se combinerait à l'hydropside en excès. Si en même temps que HCl, on ajoute un sel susceptible de dissoudre le triiodure 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 Neuber.

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

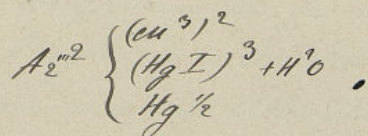
puré et de peser le sulfure de mercure obtenu.

Le filtrat et les eaux de lavage du sulfure contiennent alors à côté de l'hydrogène sulfuré dissout, de l'excès d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium, l'acide iodhydrique et l'amine. Il serait incommode d'y doser l'iode par les sels d'argent, à cause du restant d'hydrogène sulfuré et du grand excès de chlorure de potassium. Mais il est très facile d'y doser par la méthode de Dumas : action du perchlorure de fer. Si on n'a pas chassé l'hydrogène sulfuré par le vide ou une douce chaleur, il est décomposé par le perchlorure de fer que l'on a le soin de mettre en excès et on n'a qu'à distiller de façon à recueillir l'iode qu'on évaluera au moyen de l'hypophosphite. Il n'y a qu'à prendre les précautions recommandées dans un dosage ordinaire par cette méthode.

La solution purifiée de mercure et d'iode transvasée dans un ballon et additionnée d'un alcali fixe, peut être distillée dans l'appareil de Schilling ou d'Aubier, et dans pour y doser l'iode acidimétriquement (si l'amine 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 résidu de Nessler la formule :



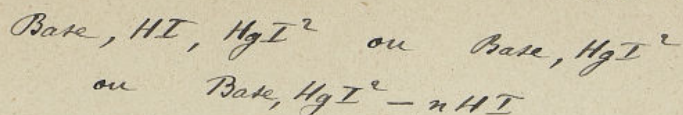
Il ne m'a pas semblé inutile, pour ma correction personnelle, de justifier ce procédé en opérant directement sur de l'iode mercurique cristallisé

Comme c'est ce corps qui se trouve vite dans les expériences précédentes, cela serait une bonne justification. Une distillation directe m'a donné 88,88 et 88,47 % d'iode au lieu de 88,94, 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 FeCl_3 est rapidement privé d'iode par distillation, plus vite que lorsqu'on opère avec l'iode mercurique directement, sans doute parce qu'il se forme des combinaisons doubles $\text{HgI}_2 \cdot n \text{HCl}$ plus difficiles à détruire que l'iode privé 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~~^{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 avait à se mettre en garde, de prendre pour ammoniac, le précipité que donne le Nessler avec la méthylamine, ainsi qu'un moyen de séparer ces deux bases, par le réactif bi-murétique. (L'alcool fort ou absolu dissout, d'après M. Brochet & Cambier, assez facilement le chlorhydrate d'ammoniac, quand il est en présence des sels des méthylamines).

Enfin, voulant étudier quelques corps rencontrés au cours de mon travail, j'ai été amené à signaler l'insuffisance de la méthode de Kjeldahl pour doser l'azote dans les chloroplatinates. Mes expériences, ainsi que mes vues théoriques sur ce point, ont été pleinement confirmées par H. Van Dorp et l'ont conduit à trouver le remède.

Enfin, le besoin d'analyser le précipité de la
méthylamine par le réactif de Wessler, m'a conduit
à une méthode nouvelle d'analyse des composés
iodo-mercureux permettant dans le cas examiné
de donner les trois éléments : iode, mercure, azote
sur une seule prise d'essai. Cette méthode
est peut-être susceptible d'être généralisée et
étendue aux corps d'iodomercures du type :



que forme l'iodure de mercure avec les sels des bases
ou les bases, suivant que le milieu est neutre ou
alcalin. En particulier ces analyses échappent
aux méthodes générales et deviennent 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.



Delépine

