

ACADÉMIE DE DOUAI.



FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.



MM.

DOYEN. VIOLLETTE, professeur de Chimie industrielle.

PROFESSEUR HONORAIRE. HANRIOT.

PROFESSEURS.	}	GOSSELET.....	Géologie et Minéralogie.
		TERQUEM.....	Physique.
		SOUILLART.....	Mécanique.
		GIARD.....	Zoologie.
		BERTRAND.....	Botanique.
		WILLM.....	Chimie générale.
		DEMARTRES.....	Mathématiques pures.

PROFESSEUR ADJOINT. . DAMIEN.... Physique.

MAITRES DE CONFÉRENCES	}	CH. BARROIS.....	Minéralogie.
		HALLEZ.....	Zoologie.

SECRÉTAIRE ROULLIER.

PREMIÈRE THÈSE.

THERMOCHIMIE.

ÉTUDE SUR LES AMINES

COMPOSANT LA MÉTHYLAMINE COMMERCIALE

Par J.-AUGUSTE MÜLLER.

INTRODUCTION.

I.

Les vinasses, c'est-à-dire les résidus provenant de la distillation des mélasses fermentées, évaporées à sec et soumises en vase clos à une température voisine du rouge sombre, dégagent des matières volatiles et laissent un résidu charbonneux riche en sels potassiques (carbonate, chlorure, sulfate).

Le résidu charbonneux lessivé et la lessive obtenue soumise à des cristallisations méthodiques, fournit du carbonate de potasse raffiné, un carbonate de potasse riche en carbonate de soude, du chlorure et du sulfate de potassium.

Les matières volatiles, provenant de la distillation en vase clos des vinasses de betteraves, ont été étudiées par M. C.

Vincent⁽¹⁾ qui y a trouvé tous les acides de la série grasse $n H^{2n} O^2$ jusqu'à l'acide valérianique ainsi que les nitriles⁽²⁾ correspondant à ces acides ; M. Vincent a trouvé, en outre, dans ces produits pyrogénés, les acides sulfhydrique, carbonique, caproïque et phénique ; de l'hydrogène, des hydrocarbures, de l'ammoniaque, de la triméthylamine.

M. Vincent, se basant sur le peu de solubilité du chlorhydrate d'ammoniaque dans une solution concentrée de chlorhydrate de triméthylamine, fonda sur cette propriété un procédé de fabrication d'un produit qu'il nomma *triméthylamine commerciale*.

Ce procédé est exploité, sur une assez grande échelle, par la maison Tilloy-Delaune et C^{ie} à Courrières (Pas-de-Calais). MM. Du villier et Buisine⁽³⁾ reprirent l'étude complète du produit fabriqué par cette maison. Ces chimistes, après avoir constaté que le chlorhydrate correspondant à la triméthylamine commerciale était complètement soluble dans l'alcool (ce qui excluait la présence de l'ammoniaque), reconnurent que le chloroplatinate, correspondant à ce chlorhydrate, renfermait 38,98 % de platine, tandis que celui qui correspond au chlorhydrate de triméthylamine en renferme⁽⁴⁾ 7,22 % ; en outre, la cristallisation de ce chloroplatinate présentait différentes sortes de cristaux. Enfin, cette méthylamine précipitait abondamment par l'éther oxalique.

Ayant ainsi reconnu que la triméthylamine commerciale n'est pas un produit pur, MM. Du villier et Buisine appliquèrent à ce produit leur méthode de séparation des amines, méthode dont j'indiquerai plus loin le principe. Ces chimistes trouvèrent alors que le produit annoncé par M. Vincent comme étant de la triméthylamine pure⁽⁵⁾, renfermait, au contraire, une série d'amines dont ils ont isolé les trois amines du méthyle et, en outre, la monoéthyla-

Bulletin de la Société chimique de Paris, t. 27, p. 148.

²⁾ *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 31, p. 156.

³⁾ *Sur la séparation des ammoniaques composées*, p. 10 (Lille, 1880).

⁴⁾ *Même opuscule*, p. 11.

⁵⁾ *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 27, p. 15.

mine, la monopropylamine, la monobutylamine. Ces analyses montrèrent que la diméthylamine constituait l'amine principale du produit brut qui ne renfermait que 5 à 10 % de triméthylamine.

MM. Duvillier et Buisine⁽¹⁾, pour expliquer la présence d'un si grand nombre d'amines dans la méthylamine commerciale, observent fort judicieusement que dans la calcination d'une matière organique l'on obtient ordinairement une ou plusieurs séries de corps homologues ; ainsi la distillation du bois fournit les homologues de l'acide acétique jusqu'à l'acide caproïque ; la distillation de la houille fournit les homologues de la benzine, etc.

M. Vincent, dans une réponse² à une note³ que MM Duvillier et Buisine avaient présentée à l'Académie et dans laquelle ils avaient fait connaître les premiers résultats de leurs recherches sur la triméthylamine commerciale, explique le désaccord entre son travail et le leur en disant qu'à l'époque où il fit son travail, il calcinait des vinasses à 35-36° Baumé et que depuis lors il calcine des vinasses plus concentrées ; d'un autre côté, dit M. Vincent, la composition des vinasses varie d'une campagne à l'autre et cette variation de composition peut avoir une influence sur la nature des produits pyrogénés formés dans la calcination de ces vinasses.

MM. Duvillier et Buisine observent qu'il est extraordinaire que de tels changements de conditions puissent amener une perturbation aussi complète dans la nature des produits pyrogénés et que, d'ailleurs, les vinasses étant évaporées à sec avant d'être calcinées, le degré de concentration de celles-ci n'intervient plus⁴.

Il est rationnel d'attribuer la nature complexe de la méthylamine brute à la décomposition pyrogénée progressive des corps amidés (acide aspartique, acide glutamique,

¹ *Sur la séparation des ammoniacques composées*, p. 30.

⁽²⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 89, p. 238.

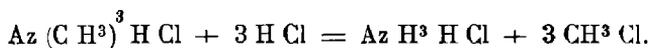
⁽³⁾ *Même recueil*, p. 48.

⁴ *Sur la séparation des ammoniacques composées*, p. 31.

l'étaine, etc.) contenus dans les mélasses et qui doivent passer, en partie du moins, dans les vinasses. L'on conçoit, en effet, que la chaleur, en agissant progressivement — comme cela a lieu dans les cornues à calciner les vinasses — sur un corps solide, provoque des réactions qui changent pendant le cours de la calcination à cause de l'élévation de la température de la masse et par suite du changement continu de la composition de celle-ci. Il est même probable, dans ce cas, qu'un même corps amidé puisse donner naissance à plusieurs amines.

II.

En fait d'applications industrielles de la méthylamine commerciale, il faut d'abord citer la fabrication du chlorure de méthyle. Cette fabrication repose, en principe, sur l'observation suivante, due à M. Vincent ⁽¹⁾ : quand on fait passer dans un tube chauffé vers 300° un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate de triméthylamine, la réaction qui se produit est exprimée par l'équation :



Ainsi, dans cette réaction, il se forme à la fois du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure de méthyle ; les chlorhydrates des deux autres méthylamines donnent des réactions analogues.

Antérieurement aux recherches de M. Vincent sur la réparation du chlorure de méthyle, M. Hofmann ⁽²⁾ avait déjà observé que les chlorhydrates des trois éthylamines se décomposaient partiellement, sous l'influence de la chaleur, en donnant du chlorure d'éthyle et une amine moins éthylée ; avec le chlorhydrate de monoéthylamine il se formait, dans ce cas, du chlorure d'éthyle et de l'ammoniaque.

Le chlorure de méthyle est employé, soit comme agent frigorifique, soit dans l'industrie des couleurs d'aniline.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 84, p. 1199.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, 3, p. 156 (1861).

M. Ortlieb et moi avons trouvé deux autres applications à la méthylamine commerciale.

La première de ces applications a trait à la transformation directe des chlorures alcalins en bicarbonates correspondants.

M. Ortlieb et moi avions d'abord observé qu'en faisant passer à refus de l'acide carbonique dans un mélange de méthylamine commerciale et de chlorure de potassium, une partie ou la totalité du chlorure était transformée en bicarbonate de potasse; nous avons également trouvé que le coefficient de réaction dépendait du rapport entre les quantités d'amine et de chlorure de potassium employés, et, de plus, que le bicarbonate de potasse formé ne se dissolvait qu'en petites quantités dans le liquide mère où il a pris naissance.

Après ces expériences préliminaires, nous avons entrepris, dès 1878, une série de recherches qui se trouvent résumées dans le *Bulletin scientifique du département du Nord* ⁽¹⁾ ainsi que dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* ⁽²⁾. Ces recherches montrèrent que les chlorures de potassium et de sodium ainsi que le sulfate de soude pouvaient être transformés en bicarbonates correspondants; mais nous n'avons pas réussi à transformer en bicarbonate, le sulfate de potasse.

Au point de vue industriel, l'absence d'action du carbonate de méthylamine commerciale sur le sulfate de potasse avait le grave inconvénient d'empêcher la transformation complète des chlorures de la localité ³, chlorures qui renferment toujours environ 15 % de sulfate de potasse. La Société Anonyme de Croix (Nord) (à laquelle nous étions attachés en qualité de chimistes) qui exploitait notre procédé de transformation des chlorures en bicarbonates, fut donc obligée de recourir aux chlorures des mines de Stassfurt

¹ *Bulletin scientifique du département du Nord*, n^o 7 et 9.

⁽²⁾ *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 37 p. 45 (1882).

⁽³⁾ Chlorures provenant du traitement des salins de betteraves.

(Allemagne), chlorures qui sont, comme on sait, exempts de sulfates. Les frais de transport de ce chlorure, le renchérissement de la méthylamine, l'imperfection relative des appareils employés à la transformation du chlorure et à la régénération de la méthylamine, la nécessité d'employer de l'acide carbonique pur pour finir la réaction, furent autant de causes qui décidèrent MM. les actionnaires de la Société anonyme de Croix à renoncer au procédé. Cependant, d'après des expériences que j'ai entreprises en 1884, en vue d'étudier l'influence, sur la réaction, de la température et de la pression de l'acide carbonique dilué ¹⁾ employé à la transformation industrielle des chlorures alcalins, il résulte que cette réaction peut se terminer sans qu'il soit nécessaire de recourir à l'acide carbonique pur.

M. Ortlieb et moi avons également cherché à appliquer la méthylamine commerciale à la fabrication de l'acide cyanhydrique et de ses dérivés ²⁾, en nous basant sur la décomposition pyrogénée de la méthylamine, qui, d'après Wurtz ³⁾, se décompose, pendant son passage dans un tube hauffé au rouge, en acide cyanhydrique, cyanhydrate d'ammoniaque et gaz des marais.

L'application industrielle de ce mode de production de l'acide cyanhydrique, très simple en théorie, présente cependant certaines difficultés pratiques parmi lesquelles il faut citer la température relativement basse ⁴⁾ qui règne dans les cornues, pendant le passage des vapeurs alcalines, et qu'on ne réussit pas à élever suffisamment même en poussant fortement les feux ; cette basse température relative qui règne dans l'intérieur des cornues et qui a pour effet de diminuer le rendement en acide cyanhydrique et d'augmenter les pertes d'azote, se comprend du reste aisément si l'on songe que les vapeurs qui traversent ces cor-

(1) Gaz de fours à chaux renfermant environ 25 % d'acide carbonique.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. 41, p. 449.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. 30 (3^e série), p. 454.

4) Ainsi que je m'en suis assuré par des expériences directes.

nues absorbent de la chaleur qui n'est restituée que lentement, à cause de l'épaisseur et de la faible conductibilité de la matière de ces cornues.

Si, après avoir débarrassé les gaz sortant des cornues, des vapeurs alcalines (ammoniaque, amines indécomposées, etc...) qu'ils contiennent, en leur faisant traverser un barboteur renfermant de l'acide sulfurique étendu, on reçoit ces gaz dans des absorbeurs contenant un mélange, agité mécaniquement, de potasse caustique et d'oxyde ferreux précipité, il se forme du cyanoferrure de potassium.

Ce procédé de fabrication du prussiate de potasse a également été appliqué à l'Usine des produits chimiques de Croix ; cependant, l'élévation du prix de la méthylamine et, dans ces derniers temps (1885), la grande teneur en ammoniaque de celle-ci (15 % environ de l'azote total) ainsi que le bas prix relatif du prussiate de potasse, ont dû y faire renoncer.

III.

La méthylamine commerciale étant un mélange de différentes amines, il est évident que les résultats obtenus dans une application quelconque de ce produit, doivent être fonction de la nature et de la quantité des amines qui le composent.

Je me propose, dans le présent travail, d'étudier les réactions fondamentales des deux derniers procédés¹⁾ cités plus haut, en opérant avec les amines pures contenues dans la méthylamine brute.

Dans la première partie de mon travail je cherche une méthode simple qui permette de concentrer certaines amines dans des groupes d'où leur extraction soit ensuite facilitée. Je me base, pour opérer cette extraction, sur les travaux de M. Hofmann, sur ceux de MM. Duvillier et Buisine et sur mes propres expériences.

(1) Les procédés de fabrication du carbonate et du prussiate de potasse.

Dans la seconde partie je détermine les chaleurs de formation des chlorhydrates et des carbonates des amines principales composant la méthylamine du commerce, et étudie l'action du chlorure de potassium sur ces carbonates d'amines en présence d'un excès⁽¹⁾ d'acide carbonique. Dans un appendice, je compare les résultats obtenus à ceux que donnent les carbonates de tétraméthylammonium.

Enfin, dans la troisième partie, je détermine la chaleur de combustion des amines du méthyle, de la diéthylamine, de la triéthylamine et de la monoisoamylamine et en déduis la chaleur de formation de ces amines depuis les éléments; je me sers ensuite de ces déterminations calorimétriques pour discuter les résultats obtenus dans la décomposition pyrogénée des amines, décompositions également étudiées dans cette dernière partie de mon travail.

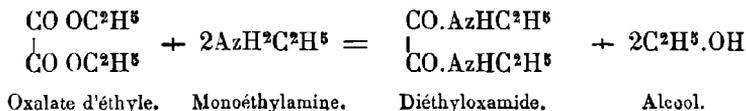
(1) Dans quelques expériences j'ai fait réagir sur le chlorure de potassium des carbonates moins riches en acide carbonique.

PREMIÈRE PARTIE.

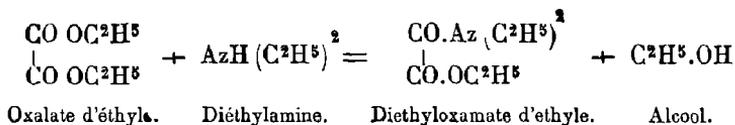
HISTORIQUE.

Avant d'exposer les expériences que j'ai faites dans le but de concentrer certaines amines de la méthylamine commerciale dans des groupes d'où leur extraction soit ensuite facilitée, je crois devoir exposer succinctement les différents travaux ayant trait à la séparation des amines.

M. Hofmann ⁽¹⁾ est le premier qui se soit occupé de la séparation des amines dérivant d'un même radical alcoolique. Il montra d'abord que la séparation des trois éthylamines par distillation fractionnée n'était pas possible, bien que leurs points d'ébullition fussent notablement différents; la monoéthylamine, en effet, bout à 18°, la diéthylamine à 57° et la triéthylamine à 91°. M. Hofmann, pour séparer ces trois bases les unes des autres, traita leur mélange anhydre par de l'éther oxalique sec. Dans ces conditions, il reconnut que la monoéthylamine donnait une oxamide, la diéthylamine, corps solide;



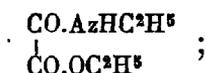
que la diéthylamine fournissait un éther, le diéthylloxamate d'éthyle, corps liquide,



⁽¹⁾ *Proceedings of the Royal Society*, t. 9, p. 66, et *Répertoire de chimie pure*, 3 p. 281 1861).

et que la triéthylamine ne réagissait pas. En distillant au bain-marie et en recueillant les vapeurs, M. Hofmann obtint la triéthylamine (mélangée d'alcool). Le résidu laissa déposer la diéthylxamide par refroidissement ; cette oxamide fut séparée par pression et purifiée par des cristallisations dans l'eau : décomposée par la potasse, elle fournit la monoéthylamine. Quant au liquide huileux, séparé par filtration du précipité de diéthylxamide, il fut refroidi à 0° pour laisser déposer les dernières portions de ce corps, puis distillé en recueillant séparément ce qui passait à 260°, point d'ébullition de l'éther diéthylxamique ; la décomposition de ce corps par la potasse fournit la diéthylamine. M. Hofmann reconnut plus tard ⁽¹⁾ que pour obtenir la triéthylamine complètement débarrassée de diéthylamine, il fallait chauffer, en vase clos, le mélange des trois amines avec l'éther oxalique.

En même temps que la diéthylxamide, il se forme aussi, en traitant le mélange des trois amines par l'éther oxalique, de l'éther monoéthylxamique



ce liquide étant soluble dans l'eau tandis que l'éther diéthylxamique y est insoluble, MM. Wallach et West ⁽²⁾ proposèrent, pour séparer les deux éthers, de traiter leur mélange par de l'eau froide qui laisse l'éther diéthylxamique sous forme d'un liquide huileux insoluble dans l'eau. D'après M. Heintz ⁽³⁾, ces deux éthers peuvent également se séparer en formant leurs sels de chaux, le monoéthylxamate de chaux étant très peu soluble dans l'eau tandis que le diéthylxamate de chaux est, au contraire, très soluble dans ce liquide.

MM. Duvillier et Buisine ⁽⁴⁾, pour effectuer la séparation

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 3, p. 778.

(2) *Annalen der Chemie*, t. 184, p. 64 (1876).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, 1. p. 31 (1864).

(4) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 89, p. 48

des amines, même quand on se trouve en présence d'un mélange de plusieurs séries de bases, opèrent de la façon suivante : la *solution aqueuse* des bases est traitée par l'éther oxalique ; dans ces conditions, toutes les monamines primaires sont précipitées à l'état d'oxamides. La partie qui n'est pas précipitée est décomposée par la soude, les bases mises en liberté sont desséchées et reçues dans de l'alcool absolu. Cette *solution alcoolique des bases* est traitée par l'éther oxalique qui transforme les monamines secondaires et les traces de monamines primaires qui peuvent rester, en éthers oxamiques. Les monamines tertiaires restent inattaquées.

Voici comment, d'après MM. Duvillier et Buisine, il convient d'appliquer cette méthode à l'analyse de la méthylamine commerciale.

La méthylamine est saturée par l'acide sulfurique et le liquide concentré à consistance sirupeuse ; la masse obtenue est reprise par plusieurs fois son volume d'alcool absolu, et, après un jour de repos, le liquide est filtré : le précipité renferme le sulfate d'*ammoniaque* et la majeure partie du sulfate de *monométhylamine*⁽¹⁾. Le liquide alcoolique est distillé pour séparer l'alcool et les sulfates sont décomposés par la soude ; les amines, qui se dégagent dans ce traitement, sont reçues dans l'eau ; le liquide alcalin est titré afin de pouvoir calculer (en supposant que l'alcalinité soit uniquement due à des monamines primaires) la quantité d'éther oxalique à ajouter pour former des oxamides ; après addition d'éther oxalique, le vase contenant le mélange est refroidi à 0° et abandonné un jour dans la glace ; le dépôt formé est ensuite séparé en pressant la masse dans une toile ; le liquide filtré est soumis à des cristallisations successives dont les cristaux sont ajoutés à ceux restés dans le linge : précipité, produit A ; liquide, produit B.

Produit A. — Le précipité d'oxamides est traité par

Pour séparer l'ammoniaque des méthylamines, M. Carey Lea propose (*Répertoire de chimie pure*, t. 4, p. 445) de traiter les oxalates de ces bases par l'alcool ordinaire : l'oxalate d'ammoniaque reste à l'état insoluble.

l'eau chaude : une partie de la masse entre en solution (a) ; une autre partie reste insoluble sous forme d'un gâteau cireux (b).

La solution (a) est concentrée et le précipité obtenu par refroidissement est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau , puis dans l'alcool ordinaire ; on obtient ainsi une masse formée de petites aiguilles très fines, nacrées, grasses au toucher qui, après dessiccation, fondent à 110° : c'est la *dipropylloxamide*.

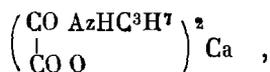
Le gâteau cireux (b) est lavé plusieurs fois à l'eau chaude et finalement on le fait cristalliser dans l'alcool ; l'on obtient ainsi une masse cristalline qui, à l'état sec, fond un peu avant 100° : c'est la *dibutylloxamide*.

Produit B. — Le liquide séparé du précipité d'oxamides (produit A) est décomposé par la soude et les vapeurs alcalines, après passage dans une allonge contenant de la potasse en morceaux, sont reçues dans de l'alcool absolu. La solution alcoolique est titrée pour calculer l'éther oxalique à ajouter (en supposant des monamines secondaires) puis, le vase contenant l'éther oxalique étant placé dans la glace, on ajoute lentement et en agitant la solution alcoolique des bases. Le lendemain on distille au bain-marie : liquide distillé, produit C ; liquide resté dans la cornue, produit D.

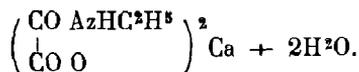
Produit C. — Ce produit est formé par la solution alcoolique des monamines tertiaires contenues dans le mélange analysé. Dans la triméthylamine commerciale on n'a trouvé que la triméthylamine dont le chloroplatinate cristallise en gros cristaux octaédriques d'une couleur rouge orange.

Produit D. — Ce produit est constitué par les éthers oxamiques formés par les monamines secondaires et par des traces de monamines primaires. Ce produit est étendu d'eau et le mélange, chauffé vers 50°, est additionné d'un fait de chaux jusqu'à légère alcalinité persistante. Les éthers oxamiques étant ainsi saponifiés par la chaux, la solu-

tion des oxamates est filtrée et concentrée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Par refroidissement on obtient une cristallisation formée de fines aiguilles rayonnées qu'on sépare. Ces cristaux sont repris par l'eau ; il se dépose un sel en fines aiguilles brillantes, légères, ayant l'aspect de l'amiante courte : c'est le *monopropyloxamate de chaux*.

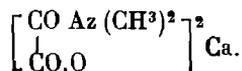


que l'on purifie par quelques cristallisations dans l'eau. Les eaux-mères de ce sel fournissent, par concentration, de nouveaux cristaux, un peu plus solubles, en aiguilles plus grosses, brillantes, dures : c'est le *monoéthylloxamate de chaux*



La liqueur sirupeuse, d'où s'est déposé le mélange des deux sels précédents, est additionnée de son volume d'alcool ordinaire et le mélange est filtré après un jour de repos. Dans le dépôt, formé après addition d'alcool, se trouve une petite quantité de monométhylloxamate de chaux.

La liqueur alcoolique filtrée, est distillée pour chasser l'alcool et évaporée presque à sec au bain-marie ; il se dépose une poudre cristalline qu'on lave à l'alcool absolu bouillant ; ce corps est du *diméthylloxamate de chaux*



Le chloroplatinate correspondant à la diméthylamine est cristallisé en petites aiguilles d'un rouge orange.

Une fois qu'on se trouve en possession d'une oxamide ou d'un oxamate calcique pur, rien n'est plus facile que d'obtenir l'amine correspondante : il suffit, pour cela, de décomposer les oxamides par la potasse ou la soude ; quant aux oxamates de chaux, il vaut mieux d'abord précipiter la chaux par l'acide oxalique et décomposer par la

potasse le liquide filtré : on évite ainsi la présence gênante du précipité de chaux pendant la distillation.

J'ai souvent eu occasion, dans le cours de mes recherches, d'appliquer la méthode précédente. Les corps que l'on obtient le plus facilement purs, sont la diméthylamine et la triméthylamine ; la préparation des monamines primaires, au contraire, offre de sérieuses difficultés⁽¹⁾.

CHAPITRE I.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES.

La méthylamine commerciale renfermant surtout de la diméthylamine et les autres amines ne s'y rencontrant, en général, qu'en petites quantités relativement à celle-ci, il était donc utile de concentrer certaines de ces amines dans des groupes d'où leur extraction fût ensuite facilitée : c'est le but des expériences suivantes.

A. *Neutralisation fractionnée de la méthylamine brute.*
— De la méthylamine brute, préalablement carbonatée, a été neutralisée à 80 % par de l'acide chlorhydrique et le liquide soumis à la distillation. L'analyse de la partie distillée, faite en suivant la méthode de MM. Duvillier et Buisine, a montré que ce dernier liquide était notablement plus riche en amines élevées que le produit brut. La monoéthylamine et la triméthylamine s'y rencontraient aussi en plus grandes quantités. L'analyse de ce liquide distillé a donné lieu à une observation importante : après avoir séparé, de la solution sirupeuse des sulfates, les sulfates insolubles dans l'alcool absolu, il s'est formé, après l'évaporation de la presque totalité de l'alcool de la solution alcoolique, une cristallisation abondante de cristaux en

(1) Du moins ai-je fait cette observation sur la méthylamine actuelle qui renferme de l'amylamine parmi les monamines primaires.

écailles ; ces cristaux exprimés, purifiés par une seconde cristallisation et séchés à 100°, ont donné, pour un poids de 0^{gr.},405, 0^{gr.},350 de sulfate de baryte ; on en a déduit :

$$\text{SO}^4\text{H}^2 \% = 36,3 ;$$

le calcul, pour le sulfate d'amylamine $(\text{A}_2\text{H}^2\text{C}^5\text{H}^{11})^2\text{SO}^4\text{H}^2$, donne 36,1 % SO^4H^2 .

En chauffant graduellement une partie de ces cristaux jusqu'à commencement de carbonisation, on n'a pas observé de dégagement d'eau : ils étaient donc bien anhydres.

Le liquide sirupeux, d'où l'on a séparé les cristaux précédents, a été traité par une solution de potasse et les amines, dégagées par distillation, reçues dans de l'eau. Après avoir neutralisé, par l'acide chlorhydrique, le quart des amines en solution, on a soumis le liquide obtenu à la distillation ; le liquide distillée a encore été neutralisé à moitié par l'acide chlorhydrique et distillé une seconde fois : cette série d'opérations est rendue plus claire par le tableau suivant :

Solution alcaline neutralisée au quart et distillée	}	Liquide distillé, neu- tralisé à moitié et distillé de nouveau	}	3) Liquide distillé.
				2) Liquide resté dans la cornue.
				1) Liquide resté dans la cornue.

L'analyse qualitative ⁽¹⁾ des liquides 1 et 3 montra que la composition de ces liquides ne s'écartait pas de beaucoup de celle du produit brut ; comme ce dernier, ces liquides renfermaient surtout de la diméthylamine. La solution aqueuse des amines, extraites du liquide 2, donna avec l'éther oxalique un précipité cireux rappelant la butyloxamide ou l'amyloxamide ; après séparation du précipité d'oxamides, le liquide filtré fut traité par un lait de chaux, filtré une

¹ Faite d'après la méthode de MM. Du villier et Buisine, p. 13.

seconde fois et concentré : par refroidissement il se forma une belle cristallisation de longues aiguilles, ayant tous les caractères ⁽¹⁾ du monoéthylloxamate de chaux.

Cette première série d'expériences semble indiquer que les amines dont la proportion dans le mélange brut est minime, sont celles qui se concentrent en grande partie dans les 20 % des amines non neutralisées, dans la neutralisation à 80 % par l'acide chlorhydrique, des amines composant le carbonate brut.

B. *Distillation fractionnée du mélange des amines composant la méthylamine brute.* — Les amines, préparées en décomposant par la potasse une solution assez concentrée du mélange des chlorhydrates obtenus en neutralisant la méthylamine brute par l'acide chlorhydrique, ont été reçues, après passage sur de la potasse en morceaux, dans un tube à essais placé dans un mélange réfrigérant. Le liquide condensé a été soumis à la distillation et l'on a repéré les volumes restant à différentes températures d'ébullition. Ce liquide commençait à bouillir vers 2°; à 26°, les 84 % des amines condensées étaient déjà volatilisées; entre 26° et 48° il s'est volatilisé 6 % d'amines; entre 48° et 74°, 2 %; entre 78° et 100°, 6 %; il restait environ 2 % d'amines bouillant au-dessus de 100°. L'expérience a été faite sur 20^{cc},7 de liquide.

Il y avait lieu de chercher si la distillation fractionnée, appliquée à la partie des 20 % d'amines non neutralisées dans la neutralisation à 80 % du carbonate brut, ne permettrait pas un groupement assez net des amines lourdes. A cet effet, la solution de ces 20 % d'amines non neutralisées a été traitée par l'acide chlorhydrique, la solution des chlorhydrates a été concentrée jusqu'à un point d'ébullition de

(1) Dans les expériences de ce chapitre, j'ai admis que la composition de la méthylamine brute dont j'ai fait usage était voisine de celles analysées par MM. Duvillier et Buisine, c'est-à-dire que cette méthylamine était formée par un mélange renfermant les trois amines du méthyle et une série de monamines supérieures. Les amines pures dont jeme suis servi dans ce travail et dont la préparation sera indiquée dans le chapitre suivant, ont été analysées avec soin.

150-155°, dans le but d'éliminer le chlorhydrate d'ammoniaque et une certaine quantité de chlorhydrate de monométhylamine ; l'eau-mère, séparée par filtration du précipité formé par le mélange de ces deux chlorhydrates, a été décomposée par la potasse et les vapeurs reçues, après dessiccation, dans un vase refroidi par un mélange réfrigérant.

Les amines condensées commençaient à bouillir vers 12° ; elles ont été soumises à la distillation fractionnée.

Fraction 15-23°. — Le liquide qui distillait entre ces limites a été reçu dans de l'alcool absolu ; une addition d'éther oxalique le faisait prendre en masse ; le mélange des chlorhydrates secs, correspondant aux amines de cette fraction, renfermait 47, 2 % H Cl.

Fraction 23-30°. — La dissolution dans l'alcool des amines passant entre ces limites, donnait avec l'éther oxalique un précipité notablement moins fort que celui du liquide précédent ; le mélange des chlorhydrates secs, correspondant aux amines de cette fraction, renfermait 44,6 % H Cl.

Après addition d'éther oxalique, en excès, aux amines anhydres des fractions suivantes, l'on a fait les observations que voici :

Le mélange fortement odorant dans la fraction 30-35°, le devenait de moins en moins dans les fractions suivantes, jusqu'à devenir inappréciable dans la fraction 81°-95° ; les précipités d'oxamides suivaient une marche inverse : très faibles dans la fraction 30°-35° et nulle dans la suivante,⁽¹⁾ ils devenaient assez abondants dans la fraction 50-70° et 70-81° (dans ce dernier cas, après chauffage du mélange et refroidissement, le précipité se séparait sous forme d'une masse cireuse qui venait nager à la surface du liquide) ; enfin, avec le liquide constituant la fraction 81-95°, le mélange d'éther oxalique avec ce liquide se prenait en masse et la nature du précipité était semblable à celle du précipité obtenu avec la fraction précédente.

Le mélange des chlorhydrates secs correspondant aux

(1) Fraction 35-50°

amines de la fraction 35-50°, renfermait 41,9 % H Cl ; celui de la fraction 50-70°, 38,8 % H Cl ; celui de la fraction 81-95°, 30,8 % H Cl. Le chlorhydrate de monoamylamine $A_2 H^2 C^5 H^{11} H Cl$, renferme 29,5 % d'acide chlorhydrique.

Les résultats qui précèdent prouvent que la distillation fractionnée pourra être appliquée, avec avantage, à la partie des 20 % d'amines non neutralisées dans la neutralisation à 80 % du carbonate brut, pour obtenir le groupe des amines lourdes, c'est-à-dire celles dont le poids moléculaire est élevé.

Pour obtenir le groupe des amines légères, il est inutile de passer par les amines anhydres ; j'ai trouvé, en effet, qu'il suffisait de traiter la méthylamine brute, titrant de 20 à 22^{cc} alcalimétriques sur 5^{cc}, par un volume et demi d'une lessive de potasse à 50° Baumé, pour volatiliser les 80 % des amines contenues dans cette méthylamine ; cette volatilisation se fait à une température voisine de 20°.

Cette volatilisation des amines paraît due au peu de solubilité de celles-ci dans une solution concentrée de potasse. En effet, on ne peut pas invoquer, pour l'expliquer, la différence des chaleurs de formation des hydrates des amines et de ceux de potasse caustique, car l'expérience m'a démontré qu'une molécule de potasse — à l'état de lessive à 50° B^é. — étendue d'environ 100 molécules d'eau, dégage sensiblement le tiers de la chaleur dégagée, dans les mêmes conditions, par la quantité équivalente (d'après le titre alcalimétrique) des amines anhydres contenues dans la méthylamine brute.

C. — *Cristallisation fractionnée des chlorhydrates.* — Les chlorhydrates d'amines ont, sur les sulfates, l'avantage de ne se décomposer que fort peu quand on en chauffe à l'ébullition une solution concentrée ; de plus, ces chlorhydrates sont, en général, beaucoup mieux cristallisés que les sulfates correspondants : il était donc rationnel de faire les essais avec les chlorhydrates

En neutralisant par l'acide chlorhydrique une méthylamine brute ne renfermant qu'une petite quantité d'ammoniaque et en concentrant la solution obtenue, j'ai observé que la cristallisation du liquide concentré et refroidi à la température ordinaire ne commençait que si la concentration a été poussée à un point d'ébullition supérieur à 140° ; en concentrant à 145°, l'on a obtenu des cristaux qui, à l'état sec, renfermaient 55,8 % H Cl ; la concentration de l'eau-mère précédente à 150°, a permis d'obtenir des cristaux renfermant 53,1 % H Cl : dans l'un et l'autre cas, la forme dominante des cristaux était celle de paillettes carrées ressemblant à des cristaux de chlorhydrate de monométhylamine, lequel renferme 54,07 % d'acide chlorhydrique.

Au-dessus de 150°, le précipité paraissait surtout formé de chlorhydrate de diméthylamine qui cristallise en aiguilles.

Enfin, l'eau-mère séparée des cristaux de l'opération précédente (150°), a été concentrée jusque vers un point d'ébullition de 180°, et le précipité, formé par refroidissement, a été séparé de son eau-mère ; cette eau-mère fut ensuite décomposée par la potasse et les amines, dégagées par distillation, furent reçues dans de l'eau. En appliquant, à ce liquide aqueux, la méthode d'analyse de MM. Du villier et Buisine, j'ai trouvé qu'il était plus riche en triméthylamine que la méthylamine brute carbonatée qui a servi à préparer les chlorhydrates de la série qui nous occupe ; ce liquide était également plus riche en monoéthylamine que le produit brut, ainsi que l'attestait une belle cristallisation en longues aiguilles rectangulaires obtenues dans la concentration des oxamates calciques ; ces aiguilles, déjà observées dans une analyse de la série A, ont donné à l'analyse

	Trouvé.	Calculé, pour
		$\left(\begin{array}{c} \text{CO. AzHC}^2\text{H}^5 \\ \text{CO. O} \end{array} \right)^2 \text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$
Ca	13,05	12,98
H ² O	11,30	11,68

Puisque la triméthylamine était plus abondante dans cette dernière eau-mère que dans le produit brut, il était utile

de connaître le résultat qu'on obtiendrait en concentrant les chlorhydrates correspondant au groupe des amines légères (obtenu comme il a été dit à la fin de la deuxième série d'expériences B).

En concentrant donc ces chlorhydrates, d'abord à 150°, puis séparant le précipité formés par refroidissement et concentrant l'eau-mère à 180°, j'ai obtenu, après refroidissement et séparation des cristaux formés, un liquide dont les 27 % de l'azote total étaient à l'état de chlorhydrate de triméthylamine ; cette dernière eau-mère bouillait à 170° ; en la concentrant de nouveau à 180° et séparant les cristaux formés par refroidissement, j'ai obtenu une seconde eau-mère contenant 26 % d'azote à l'état de chlorhydrate de triméthylamine : il est donc inutile de faire une seconde concentration.

La concentration du chlorhydrate de triméthylamine dans les dernières eaux-mères est assez curieuse, car une solution aqueuse concentrée de ce sel pur, cristallise assez facilement ¹.

Cette troisième série d'expériences nous apprend que la monométhylamine — quand le mélange des chlorhydrates bruts en renferme une quantité notable — paraît surtout se concentrer dans les cristaux formés à 150°, tandis que la triméthylamine se trouve en quantité maxima dans l'eau-mère séparés des cristaux formés à 180°.

D. *Formation de différents sels.* — Dans l'intention de grouper les amines contenues dans la méthylamine commerciale, j'ai fait une dernière série d'expérience : j'ai neutralisé le produit brut par les acides oxalique, tartrique et citrique et évaporé le liquide neutre vers 65° (afin d'éviter toute décomposition). Après deux à trois jours, les oxalates avaient donné un abondant précipité, les tartrates et citrates formaient des sirops consistants. Les oxalates ont été traités par l'alcool absolu et le précipité insoluble repris par l'alcool à 80 % : le mélange des chlorhydrates correspondant aux amines des oxalates solubles dans l'alcool à 80° renfer-

¹ Il n'est pas impossible qu'à 180° le chlorhydrate de diméthylamine se décompose partiellement en chlorhydrates de tri et de monométhylamine.

maît 51,0 % H Cl, tandis que celui qui correspondait à la partie insoluble, était du chlorhydrate d'ammoniaque presque pur.

On fit ensuite, sur les sels formés, les essais suivants :

1° Ces sels furent traités par l'éther ordinaire : aucun des trois genres de sels ne s'y est dissous.

2° Les solutions alcooliques de ces sels furent soumises à une température inférieure à 0° : il n'y eut que la solution des tartrates qui se troubla.

3° Aux solutions alcooliques précédentes l'on ajouta les acides correspondants, également en solution alcoolique, jusqu'à cessation de précipité et l'on observa les faits suivants :

a) *Acide oxalique*. — Il se forma un abondant précipité ; le mélange des chlorhydrates correspondant aux amines des oxalates non précipités renfermait 40,7 % H Cl ; environ 16 % de l'azote de ce liquide étaient à l'état d'oxalate de triméthylamine.

b) *Acide tartrique*. — Il se forma un précipité laiteux qui se prit, au bout d'un moment, surtout par agitation, en une masse poisseuse ; le mélange des chlorhydrates correspondant aux amines des tartrates précipités, renfermait 47,8 % H Cl : ce précipité paraît donc renfermer toutes les amines dans les proportions où elles se trouvent dans le produit brut dont le mélange des chlorhydrates renferme 47 à 48 % H Cl.

c) *Acide citrique*. — Le précipité formé était analogue au précédent ; son chlorhydrate correspondant renfermait 47,3 % d'acide chlorhydrique.

En soumettant les solutions alcooliques précédentes (séparées de leurs précipités) à un froid de — 5°, il n'y eut que la solution des oxalates qui donna encore quelques cristaux.

Il résulte de cette dernière série d'expériences, qu'au point de vue du groupement des amines, les différents sels

qui ont été expérimentés donnent des résultats moins bons que ceux obtenus dans les trois premières séries d'expériences.

Comme la propylamine et la butylamine ne paraissent se trouver qu'en petites quantités dans la méthylamine brute actuelle, j'ai essayé de préparer ces deux bases synthétiquement.

Pour préparer la première, j'ai suivi la méthode de MM. Lieben et Rossi ¹⁾. J'ai chauffé en tubes scellés, pendant 85 heures à 100°, un mélange composé de: chlorure d'isobutyle ⁽²⁾ 24^{gr}, cyanate de potasse 24^{gr}, alcool à 85 % 100^{gr}. L'amine a été obtenue en décomposant par la potasse le cyanate de butyle formé dans la réaction, et en recevant les vapeurs alcalines dans de l'acide chlorhydrique étendu. En évaporant à sec la solution des chlorhydrates et reprenant le mélange des chlorhydrates secs par l'alcool absolu, j'ai obtenu 7^{gr},6 de chlorhydrate d'ammoniaque et 6^{gr},6 de chlorures solubles; les amines correspondant à ces derniers ont été traitées, en solution aqueuse, par l'éther oxalique; le précipité, fortement exprimé, a été repris par l'alcool absolu bouillant et le liquide filtré fut évaporé à sec; ce produit sec (dibutyloxamide) a été décomposé par de la potasse en poudre et le liquide distillé fut rectifié sur de la potasse solide. J'ai ainsi obtenu un liquide bouillant vers 63° à 745^{mm}; le chloroplatinate de cette amine se présentait sous forme d'écaillés jaunes claires renfermant 35,9% de platine: le chloroplatinate de butylamine en exige 35,07. Le sulfate de l'amine obtenue était très peu soluble dans l'alcool absolu.

Pour préparer la propylamine, j'ai employé le procédé de M. Mendius ³⁾. Une solution alcoolique de cyanure d'éthyle, contenue dans un flacon dont le volume apparent était rempli par des morceaux de zinc, fut traitée par une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, ajoutée peu à peu;

¹⁾ *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 158, p. 172.

²⁾ Prépare avec l'alcool butylique de fermentation.

³⁾ *Répertoire de Chimie pure*, 4, p. 318 1862).

après quatre jours de réaction, on a traité le mélange par de la potasse et reçu les vapeurs alcalines, dégagées par ébullition, dans une solution étendue d'acide chlorhydrique ; la solution des chlorhydrates formés a été évaporée à sec, le résidu sec repris par de l'alcool absolu et le chlorhydrate soluble (chlorhydrate de propylamine) a été décomposé, après évaporation de l'alcool, par de la potasse en poudre, afin d'en libérer l'amine. Le rendement en amine pure a été moins bon encore que celui de l'expérience précédente (butylamine).

Le sulfate de propylamine est également peu soluble dans l'alcool absolu.

CHAPITRE II.

EXTRACTION DES AMINES CONTENUES DANS LA MÉTHYLAMINE COMMERCIALE.

1. — *Amines légères.*

La méthylamine caustique brute, titrant, sur 5^{cc}, 20 à 22^{cc} d'acide sulfurique titré (1^{cc} = 0^{gr} 1 SO⁴ H²), est additionnée, à l'aide d'un tube à entonnoir plongeant jusqu'au fond du ballon qui la renferme, de une fois et demie son volume de lessive de potasse caustique à 50^o Baumé ; l'on agite très doucement et l'on reçoit les gaz qui se dégagent dans une solution étendue d'acide chlorhydrique. Quand le dégagement gazeux se ralentit (par suite du refroidissement occasionné par la vaporisation des amines), l'on agite plus fort et l'on chauffe un peu le ballon. Enfin, l'opération est terminée, quand, malgré l'agitation, le dégagement n'est plus que très lent à la température de 20-21^o.

La solution des chlorhydrates est évaporée jusqu'à un point d'ébullition de 150°, puis refroidie à la température ordinaire et le magma formé est exprimé dans une toile. L'eau-mère est ensuite concentrée à 180° et, après refroidissement, le liquide est séparé du précipité comme plus haut.

Monométhylamine. — Le précipité, formé dans la solution des chlorhydrates concentrée à 150°, est exprimé à la presse entre des doubles de papier buvard, lavé à l'alcool absolu froid et exprimé dans une toile; ce dernier traitement est repris trois à quatre fois. Le précipité insoluble est repris par l'alcool absolu bouillant et filtré à chaud sur une toile assez serrée. Par refroidissement de la liqueur alcoolique, il cristallise du chlorhydrate de monométhylamine en belles paillettes carrées. Les cristaux formés sont exprimés dans une toile, lavés à plusieurs reprises avec de l'alcool absolu froid, puis exprimés entre des doubles de papier buvard.

0^{gr}.380 de ce chlorhydrate sec ont exigé, 20^{cc}.95 de liqueur titrée d'azote d'argent (45^{gr}.48 Ag Az O³ par litre) correspondant à 0^{gr} 205 HCl, soit, en pour cent,

HCl %	53,95
Calculé, pour AzH ² CH ³ HCl,	54,07

0^{gr}.497 du chloroplatinate correspondant, cristallisé en belles paillettes hexagonales jaune d'or, m'ont donné 0^{gr}.206 de platine. Une autre détermination m'a donné 0^{gr}.289 de platine sur 0^{gr}.701 de chloroplatinate. 0^{gr}.825 du même corps m'ont donné 44^{cc}.3 d'azote à la température de 21°,7 et à la pression (réduite à 0°) de 753^{mm}.5. Enfin, 0^{gr}.589 du même chloroplatinate m'ont fourni 0^{gr}.1375 d'eau et 0^{gr}.1115 d'acide carbonique: ces nombres conduisent à la composition suivante :

	I.	II.	Calculé, pour (AzH ² CH ³ HCl) ² PtCl ⁴ .
Platine	41,45	41,2	41,31
Azote	6,02		5,95
Carbone	5,16		5,08
Hydrogène ..	2,59		2,54

Triméthylamine ⁽¹⁾. — Dans l'eau-mère séparée des cristaux formés dans la solution des chlorhydrates concentrée à 180°, l'on fait arriver lentement un filet de lessive concentrée de potasse et les gaz formés dans la réaction, après avoir traversé une allonge remplie de petits morceaux de potasse, sont reçus dans l'alcool absolu. Pour commencer, l'on ne chauffe pas le mélange, puis on augmente peu à peu la température en se guidant sur le dégagement gazeux. Pour 1^l,4 d'eau mère l'on emploie, pour faire cette préparation, 1^l,5 d'alcool distribué dans quatre flacons de Woulf et environ 1^l,5 de lessive de potasse à 50° B, pour produire la décomposition des chlorhydrates; dans ces conditions, l'on obtient environ 2^l,5 de liquide alcalin que l'on traite, après refroidissement dans la glace et titrage ⁽²⁾, par une mol. d'éther oxalique. Le jour suivant l'on ajoute encore près d'une molécule d'éther oxalique à la solution alcoolique; on abandonne alors le mélange à lui-même pendant quelques jours, puis on le chauffe environ deux jours à 80°, soit au réfrigérant ascendant, soit dans une fiole à parois résistantes; enfin, le liquide est soumis à la distillation.

En suivant cette méthode, on peut être assuré qu'il ne reste pas de diméthylamine libre.

0^{gr},475 du chloroplatinate, correspondant à l'amine obtenue, ont donné 0^{gr},175 de platine; 0^{gr},986 du même sel (cristallisé en cristaux assez gros d'un rouge orange) ont donné 0^{gr},364 de platine, dans une seconde détermination; 0^{gr},620 du même chloroplatinate ont fourni 28^{cc}0 d'azote à la température de 20°9 et à la pression (réduite à 0°) de 764^{mm}; 0^{gr},4477 du même sel m'ont fourni 0^{gr},157 d'eau et 0^{gr},221 d'acide carbonique; des

(1) J'ai observé, pendant la préparation d'une solution aqueuse concentrée de cette amine, la formation d'un hydrate fusible à 5°,5.

(2) Dans le titrage, 2 mol. d'amine correspondent à 1 mol. — 98^{gr}. $\text{So}^4 \text{H}^2$; pour les monamines secondaires il faut 2 mol. d'éther oxalique = 292^{gr}. pour 2 mol. d'amine.

nombres précédents l'on a déduit, pour ce chloroplatinate, la composition suivante ⁽¹⁾ :

	I.	II.	Calculé, pour $[\text{Az}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}]^2\text{PtCl}_4$,
Platine	36,83	36,92	36,93
Azote	5,17		5,32
Carbone	13,47		13,65
Hydrogène ..	3,90		3,79

Diméthylamine. — Le liquide resté dans le ballon après distillation de la triméthylamine, est concentré puis refroidi à la température ordinaire et le magma formé est exprimé dans une toile ; le liquide filtré est soumis à l'ébullition afin d'en expulser complètement l'alcool, puis on le refroidit à 0° et l'on filtre une seconde fois à cette température. Le liquide filtré est étendu de cinq fois son volume d'eau, porté vers 40 à 50° de température et additionné d'un excès de lait de chaux ; le liquide est immédiatement filtré, puis neutralisé exactement par l'acide chlorhydrique et évaporé presque à sec au bain-marie ; le résidu pulvérulent est repris par six fois son poids d'alcool à 70° chaud dans lequel on le fait digérer jusqu'à ce que le résidu ne paraisse plus diminuer de volume ; on laisse ensuite reposer le mélange 24 heures dans un lieu frais, puis l'on filtre ². Le liquide filtré est ensuite évaporé à sec au bain-marie, le résidu sec est pulvérisé et mis en digestion dans l'alcool absolu chaud ; enfin, le mélange est filtré puis exprimé dans une toile serrée : ce traitement est repris plusieurs fois ; finalement, le magna cristallin est exprimé à la presse entre des doubles de papier buvard.

(1) Dans mes calculs de chloroplatinates, j'ai admis les poids atomiques suivants : H = 1, C = 12, Az = 14,044, Cl = 35,457, Pt = 194,867 (d'après la révision des poids atomiques par M. Clarke).

L'incinération de ces chloroplatinates se faisait dans un creuset de platine fermé, d'abord chauffé sur un bain de sable dont on élevait lentement la température ; le creuset était ensuite placé (sur une lame de platine) dans un moufle dont on élevait progressivement la température jusqu'au rouge ; ce creuset était alors découvert afin de permettre aux dernières traces de charbon de se brûler complètement.

² Ce traitement a pour but de séparer un peu de monométhyloxamate de chaux et de monoéthylloxamate de chaux.

1^{sr},5645 de ce sel, séché vers 115°, m'ont donné à l'incinération 0^{sr},326 de chaux (soluble dans l'acide chlorhydrique sans dégagement d'acide carbonique); 0^{sr},4575 du même sel m'ont fourni 41^{cc},4 d'azote à 20°,1 et à la pression de 767^{mm} (réduite à 0°); ces nombres conduisent à la composition suivante :

		Calculé, pour $\left[\begin{array}{c} \text{CO Az}(\text{CH}_3)^2 \\ \text{CO.O} \end{array} \right]^2 \text{Ca}$,
Calcium.....	14,91	14,71
Azote.....	10,45	10,32

Pour extraire la diméthylamine du sel de chaux précédent, il suffit de mélanger ce sel avec un excès de potasse caustique commerciale (à 75 % KHO) en poudre et de chauffer le petit ballon, contenant le mélange, dans une petite étuve à air. Le mélange se gonfle un peu pendant la réaction.

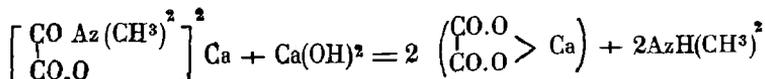
0^{sr},417 de chlorhydrate sec correspondant à l'amine obtenue, ont exigé 19^{cc},12 de liqueur de nitrate d'argent (45^{sr},48 Ag Az 0^{sr} par litre) correspondant à 0^{sr},187 H Cl, d'où l'on a déduit

		Calculé, pour $\text{AzH}(\text{CH}_3)^2 \text{HCl}$,
HCl %	44,85	44,79

0^{sr},602 du chloroplatinate correspondant à cette amine m'ont donné 0^{sr},235 de platine; 0^{sr},791 du même sel, cristallisé en fines aiguilles d'un jaune orange, m'ont donné 0^{sr},3105 de platine; 0^{sr},441 de ce même chloroplatinate m'ont fourni 0^{sr},127 d'eau et 0^{sr},151 d'acide carbonique: ces nombres conduisent à la composition centésimale suivante :

	I.	II.	Calculé, pour $[\text{AzH}(\text{CH}_3)^2 \text{HCl}]^2 \text{PtCl}_4$,
Platine	39,02	39,25	39,00
Carbone	9,34		9,61
Hydrogène ..	3,20		3,20

REMARQUE. — En présence de la chaux, le diméthylamate de calcium dissous se décompose suivant l'équation :



Cette réaction, rapide à l'ébullition, est beaucoup plus lente à la température ordinaire ; dans ce dernier cas, la majeure partie de l'oxalate calcique formé se dépose à l'état cristallisé.

C'est à cause de cette réaction que, après l'addition du lait de chaux au liquide renfermant le diméthylloxamate d'éthyle, la filtration et la neutralisation par l'acide chlorhydrique qui suivent, doivent se faire rapidement.

II. — Amines lourdes.

La méthylamine brute carbonatée ⁽¹⁾ (carbonate neutre) est neutralisée aux $4/5^{\text{mes}}$ par de l'acide chlorhydrique ; le mélange est soumis à la distillation et le liquide distillé est neutralisé par le même acide ; la solution des chlorhydrates correspondant aux amines du liquide distillé, est concentrée à 150° et, après refroidissement, le précipité est séparé de l'eau-mère. Dans cette eau-mère, légèrement chauffée, l'on fait arriver un mince filet d'une lessive concentrée de potasse, puis, quand toute la potasse est ajoutée, le contenu du ballon est porté à l'ébullition ; les amines dégagées dans la réaction, après passage dans une allonge contenant de la potasse en morceaux, sont refroidies à la température ordinaire par leur passage dans un réfrigérant. Le liquide distillé, après digestion de quelques jours sur de la potasse en morceaux, est soumis à la distillation fractionnée ².

(1) REMARQUE. — Quand on neutralise partiellement par un acide un mélange de plusieurs amines, soit libres, soit carbonatées, et si la réaction dégage sensiblement la même quantité de chaleur pour toutes, c'est la base dominante qui doit se neutraliser proportionnellement plus que les autres ; de sorte que le rapport pondéral de cette base dominante, aux autres, est plus petit à la fin qu'au commencement de l'action. Or, en solution, $\text{H Cl} + \text{Az H} (\text{C H}_3)_2$ dégage $23\text{Cal},1$ et $\text{H Cl} + \text{Az H}^2 \text{C}^5 \text{H}^{11}$, $27\text{Cal},2$; avec les mêmes amines carbonatées, au contraire, ces dégagements sont respectivement $10\text{Cal},1$ et $10\text{Cal},5$, c'est-à-dire sensiblement égaux : donc, il est plus rationnel d'employer les amines carbonatées dans cette neutralisation partielle, qui a pour but d'éliminer une grande partie de la diméthylamine.

² Cette distillation a été faite sur environ un litre de liquide.

a) *Fraction 40-90°*. — Les amines passant entre ces limites de température sont exactement neutralisées par une solution alcoolique, assez étendue, d'acide sulfurique (préparée en versant lentement et en agitant, de l'acide sulfurique concentré dans de l'alcool absolu refroidi dans de la glace : ce mélange est préparé immédiatement avant de s'en servir) ; le mélange est filtré, le précipité exprimé à la presse dans une toile, puis additionné d'alcool absolu et pressé une seconde fois entre des doubles de papier buvard : ce traitement est repris plusieurs fois. Le précipité renferme la majeure partie des monamines primaires : propylamine, butylamine, amylamine, qui distillent ou sont entraînées entre 40 et 90° et dont les sulfates sont peu solubles dans l'alcool. Les sulfates précédents sont décomposés par une solution concentrée de potasse et les amines libérées sont desséchées par quelques distillations sur de la potasse fondue ; ce liquide est finalement soumis à la distillation fractionnée pour en retirer l'amine principale. Dans le cas de la méthylamine expérimentée, l'amine principale était l'amylamine ; cependant, entre 80 et 83°, le thermomètre variait assez lentement et la fraction passant entre ces limites m'a donné un chloroplatinate cristallisé en paillettes jaunes, renfermant 34,8 % de platine ; ce nombre semble indiquer la présence d'une certaine quantité de butylamine dont le chloroplatinate, cristallisé en paillettes, renferme 35,07 % de platine.

b) *Fraction 90-120°*. — Cette fraction qui renferme la plus grande partie de l'amylamine contenue dans les amines lourdes, est traitée comme la précédente (précipitation par une solution alcoolique d'acide sulfurique et distillation fractionnée des amines desséchées, extraites du précipité) ; en opérant ainsi, le liquide passant entre 94 et 96°, m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

0^{gr},549 du chloroplatinate correspondant m'ont donné 0^{gr},185 de platine, 0^{gr},510 du même sel, cristallisé en paillettes brillantes d'une couleur jaune paille, ont donné, dans une seconde détermination, 0^{gr},170 de platine ;

0^{gr},536 de ce chloroplatinate m'ont fourni 23^{cc},2 d'azote à la température de 19^o,2 et à la pression (réduite à 0^o) de 761^{mm}; enfin, 0^{gr},4935 de ce chloroplatinate m'ont fourni 0^{gr},213 d'eau et 0^{gr},372 d'acide carbonique. D'après les nombres précédents, ce chloroplatinate avait donc pour composition :

	I.	II.	Calculé, pour (AzH ² C ⁵ H ¹¹ HCl) ² PtCl ⁴ ,
Platine	33,66	33,33	33,38
Azote	4,97		4,81
Carbone	20,55		20,56
Hydrogène ..	4,80		4,80

L'amine obtenue était d'ailleurs complètement précipitée par l'éther oxalique.

Le liquide qui passe entre 94-96^o est donc la monoamylamine : son point d'ébullition correspond d'ailleurs à celui de la *monoisoamylamine* qui bout à 95^o.

c) *Fraction* 120-190. — Cette fraction, qui ne constitue que quelques centièmes du poids des amines lourdes, renferme un mélange d'amines peu solubles dans l'eau. Après avoir lavé ces amines à plusieurs reprises avec de l'eau, on les a séchées sur de la potasse en morceaux, puis traitées à chaud par un excès d'éther oxalique; après avoir distillé, dans un courant de gaz d'éclairage, la partie non attaquée par l'éther oxalique, neutralisé le liquide distillé par l'acide chlorhydrique et ajouté un excès de chlorure de platine, on a obtenu, après dessiccation au bain-marie et plusieurs lavages avec un mélange d'alcool absolu et d'éther, une masse poisseuse qui, après complète dessiccation à 100^o, renfermerait 30,22% de platine, nombre qui correspond sensiblement au chloroplatinate d'une collidine, (C⁸H¹¹Az HCl)²PtCl⁴, qui renferme 29,9% de platine. D'ailleurs, en traitant par l'iodure de méthyle les amines composant cette fraction et en faisant bouillir le produit de la réaction avec une solution concentrée de potasse, l'on a obtenu la coloration rouge grenat qui caractérise, d'après M. Cœhsner de Coninck¹, les alcooïdes à noyaux pyridiques.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 43, p. 244 (1885).

Les amines dont on vient de donner la préparation et celles dont on a simplement indiqué l'existence probable, ne sont pas les seules contenues dans la méthylamine commerciale. Ainsi, en traitant par l'éther oxalique les amines constituant la fraction 40-90° des amines lourdes, j'ai trouvé que le chloroplatinate des amines non attaquées par cet éther renfermait 33,6 % de platine, nombre qui prouve que cette amine n'était pas de la triméthylamine dont le chloroplatinate renferme 36,93 % de platine; après distillation des amines non attaquées par l'éther oxalique dans le traitement précédent et séparation du précipité d'oxamides formées, les amines correspondant à la partie liquide m'ont donné un chloroplatinate renfermant 35,3 % de platine : nombre plus voisin de celui correspondant au chloroplatinate de diéthylamine (35,07% Pt) que de celui correspondant au chloroplatinate de diméthylamine (39,0% Pt).

Les recherches qui font le sujet de la première partie de ce travail, nous apprennent donc que la méthylamine commerciale actuelle, comme celle analysée en 1879 par MM. Duvillier et Buisine, est un produit complexe. Cependant il faut observer qu'un certain nombre des alcaloïdes qui s'y trouvent ne s'y rencontrent qu'en quantité minime; les amines dominantes sont, pour le produit fabriqué par maison Tilloy-Delaune, en 1883, les trois amines du méthyle et l'amylamine.

DEUXIÈME PARTIE.

HISTORIQUE.

Dans cette seconde partie de mon travail, je me propose d'étudier l'action de l'acide carbonique sur le chlorure de potassium, en présence des amines principales contenues dans la méthylamine commerciale.

L'action de l'acide carbonique sur le chlorure de sodium en présence de l'ammoniaque, en vue d'obtenir du bicarbonate de soude, a d'abord été patentée en Angleterre, en 1838, par MM. Dyar et Hemming⁽¹⁾ en commun avec MM. Gray et Harrisson, qui faisaient agir du bicarbonate ou du sesquicarbonate d'ammoniaque sur son poids de chlorure de sodium en solution saturée. Cette réaction a été perfectionnée par MM. Schloesing⁽²⁾ et Rolland qui firent agir l'acide carbonique sur une solution saturée de sel marin et d'ammoniaque; l'acide carbonique était fourni par un four à chaux et était enrichi par celui provenant de la calcination, en vase clos, du bicarbonate sodique fabriqué dans une opération précédente. Mais ce furent MM. Solvay qui trouvèrent les appareils appropriés à la génération du bicarbonate de soude et à la régénération sensiblement complète de l'ammoniaque: ce qui leur permit de préparer la soude à un bas prix inconnu jusqu'alors. Enfin, en 1873, M. Groussilliers³⁾ fit breveter en Allemagne un procédé de fabrication des bicarbonates de potasse et de soude, consistant à faire agir un mélange de gaz ammoniac et de gaz acide carbonique sur une liqueur alcoolique à 35 %

(1) *Muspratt's Chemie*, t. 5, p. 400.

2 *Annales de Chimie et de Physique* 14, pages 5 à 63.

3) *Muspratt's Chemie*, t. 5, p. 407.

d'alcool, tenant en suspension du chlorure de sodium ou de potassium en poudre.

Dans le rapport que fit M. Hofmann ⁽¹⁾ sur ce procédé, ce savant affirme qu'il se forme toujours des bicarbonates dans la réaction, *même en présence d'un excès d'ammoniaque*.

Comme on l'a déjà dit dans l'introduction, c'est en 1878 que M. Ortlieb et moi songèrent à appliquer la méthylamine commerciale à la transformation des chlorures et sulfates alcalins en bicarbonates correspondants.

Cette seconde partie de mon travail est divisée en trois chapitres : dans le premier se trouvent indiqués les appareils et méthodes employés ; le second chapitre renferme les résultats numériques obtenus ; enfin, le troisième chapitre est consacré à la discussion de la théorie des réactions.

CHAPITRE I.

Je donnerai d'abord la description des appareils, pour passer ensuite à celle des méthodes d'expérimentation et d'analyse des produits obtenus dans les expériences.

Appareil à réaction. — L'appareil dans lequel on a fait réagir l'acide carbonique sur le chlorure de potassium mélangé à une solution de carbonate neutre d'amine, se composait d'un flacon F dans lequel se trouvait le mélange en expérience ; ce flacon F était fixé, à l'aide de bandes de toile, dans la rainure, inclinée sur l'axe, d'une pièce conique en bois B, portée par l'extrémité d'un axe mobile A qu'une petite machine à vapeur mouvait d'une vitesse d'environ 85 tours par minute : quand l'axe A tournait, le flacon avait un triple mouvement, et le liquide, que ce flacon contenait, était fortement agité. Le tube *t*, légèrement recourbé afin de ne

(1) Lunge et Naville. *La grande Industrie chimique*, t. 3, p. 230.

pas plonger dans le liquide du flacon F, quand celui-ci était

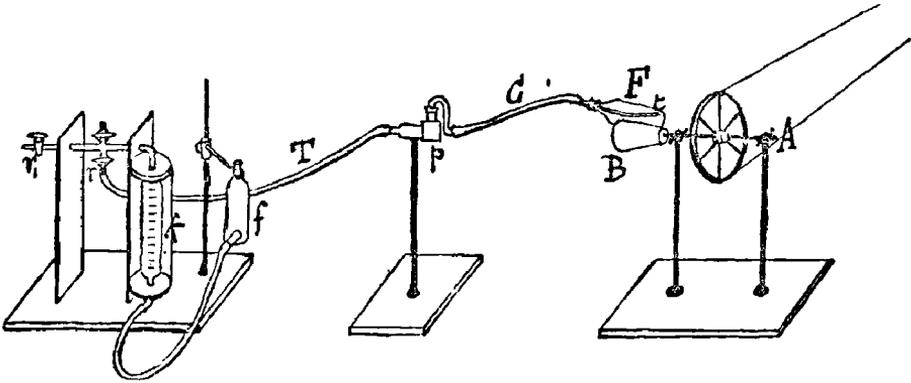


Fig. 1

dans la position indiquée sur la fig. 1, communiquait avec un tube en caoutchouc assez raide C, lequel était fixé à une pièce métallique creuse, *p*, mobile autour d'un axe creux où passait l'acide carbonique nécessaire à la réaction; cet acide carbonique était mesuré dans une cloche graduée K, qui était protégée, contre une variation de température brusque, par une enveloppe d'eau. Pour remplir la cloche pendant la marche de l'opération, l'on fermait le robinet *r*, l'on abaissait le flacon *f* et l'on ouvrait le robinet *r*, (qui communiquait avec un appareil continu à acide carbonique) jusqu'à ce que l'eau de la cloche K — laquelle eau était refoulée dans le flacon *f* — fût arrivée au niveau de zéro de la graduation.

Calorimètre. — Je me suis servi d'un petit calorimètre en verre mince V, suspendu, à l'aide de deux fils de soie terminés par des anneaux, aux deux crochets *c* et *c*₁; ce calorimètre était protégé du refroidissement par une enceinte argentée E, plongée dans une masse d'eau M; l'intérieur du couvercle en bois C était recouvert d'une plaque argentée; ce couvercle portait une petite ouverture O

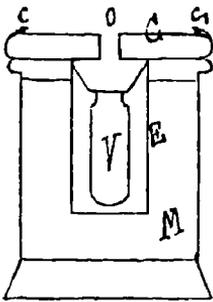


Fig. 2.

pour permettre l'introduction des liquides dans le calorimètre et l'agitation de ceux-ci à l'aide du thermomètre. Les lectures sur le thermomètre se faisaient à l'aide d'une loupe.

Appareil à doser l'acide carbonique. — Je dosais l'acide

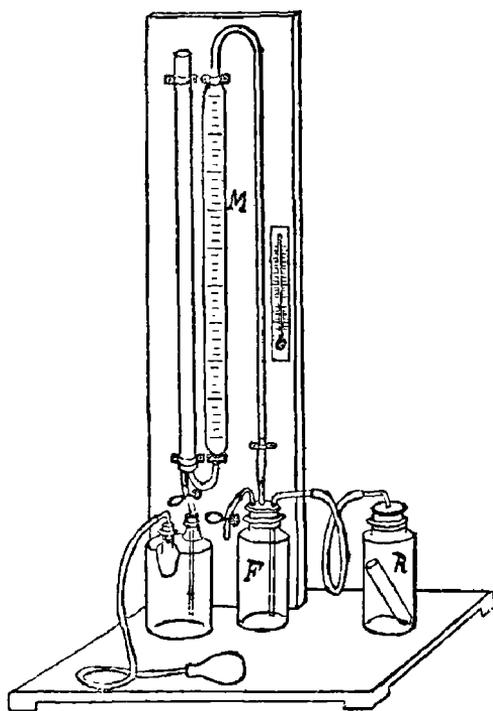


Fig. 3.

carbonique (des carbonates obtenus dans les expériences) à l'aide de l'appareil Scheibler, auquel j'ai fait les modifications suivantes : 1° la poche en caoutchouc mince, du flacon à trois tubulures F, (fig. 3) a été remplacée par un simple tube plongeant jusqu'au fond du flacon, afin d'éviter les moindres différences de pression pouvant exister entre le flacon à réaction et le tube mesureur ; 2° le tube en gutta-percha, du flacon à réaction R, a été remplacé par un tube en verre mince, qui, après

avoir versé doucement son contenu d'acide, était brisé dans chaque dosage par une agitation énergique du flacon : cette manière d'opérer rendait impossible la sursaturation d'acide carbonique du liquide restant dans le flacon à réaction.

Quand la réaction de l'acide chlorhydrique sur le carbonate, dont on se propose de doser l'acide carbonique, ne donne lieu qu'à un faible effet thermique, on peut faire la

lecture du volume d'acide carbonique dégagé, immédiatement après la réaction ; mais il n'en est pas de même quand cette réaction dégage une quantité notable de chaleur : il faut alors attendre que la température initiale soit de nouveau atteinte. Or, pendant ce temps, la température ambiante et la pression barométrique peuvent varier, et, comme cette variation a une influence directe sur la *somme* des volumes du flacon à réaction, du flacon à trois tubulures et de la partie vide du tube mesureur, il en résulte que l'erreur relative commise sur le volume d'acide carbonique observé, est, en ne tenant pas compte de ces variations, d'autant plus grande que ce volume est lui-même plus petit.

Afin de tenir compte de ces variations de température et de pression qui se produisaient entre la fermeture du flacon à réaction et la lecture du volume d'acide carbonique dégagé, je plaçais à côté de l'appareil Scheibler, sur un morceau de

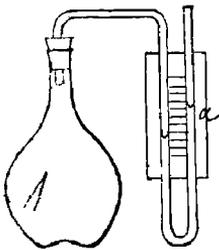


Fig. 4.

gros feutre, un matras A qui était plein d'air et dont les parois étaient mouillées ; ce matras communiquait avec un tube en U à moitié rempli d'eau. Cet appareil, qui indiquait à la fois les variations de température et de pression influant aussi sur l'appareil Scheibler, était gradué par comparaison avec ce dernier appareil. A cet effet, les deux appareils

étaient placés dans les mêmes conditions initiales et l'on observait comparativement les variations subies par le niveau *a* et celui du tube mesureur M de l'appareil Scheibler : un certain nombre d'expériences permettaient d'établir une table de comparaison. Dans les dosages, la lecture définitive du volume d'acide carbonique dégagé ne se faisait que quand la variation du niveau du tube mesureur correspondait à celle du niveau *a* (fig. 4) : ce qui indiquait que le refroidissement du flacon à réaction était complet ; l'on corrigeait ensuite le volume observé, d'après

la différence de niveau qui s'était produite dans le tube *a*, depuis la fermeture du flacon à réaction, en se servant, pour faire cette correction, de la table de comparaison établie comme il a été dit plus haut. L'agitation du flacon à réaction se faisait, à l'aide d'une pince en bois, avant chaque lecture de volume.

En opérant ainsi, de nombreuses déterminations, faites avec du bicarbonate de potasse pur et sec¹, m'ont conduit, pour exprimer le poids réel, P, d'acide carbonique contenu dans le carbonate en expérience, à la formule

$$1) \quad P = p + 0,0375 p + 0^{\text{gr}},0006,$$

où *p* représente le poids d'acide carbonique, en gr., calculé d'après le volume final observé sur l'appareil et corrigé comme il a été dit plus haut; soient *v* ce volume corrigé, *H*₀ la pression barométrique réduite à 0°, *f* la tension maxima de la vapeur d'eau à la température *t* de l'expérience; l'on aura, en remarquant que 1^{cc} d'acide carbonique à 0° et 760^{mm} pèse 0^{gr}},001977, la relation :

$$2) \quad P = v \frac{H_0 - f}{760 (1 + 0,00367 t)} 0,001977$$

Les résultats suivants, obtenus avec des cristaux limpides de spath calcaire pulvérisés et séchés, confirment l'exactitude de la formule 1).

Poids de CaCO ₃ employé dans le dosage.	CO ²	
	trouvé.	calculé.
0 ^{gr}} ,3483	0 ^{gr}} ,1535	0 ^{gr}} ,1533
0 ,1994	0 ,0882	0 ,0877
0 ,0988	0 ,0435	0 ,0435

Voici maintenant qu'elles sont les méthodes d'expérimentation et d'analyse que j'ai suivies dans cette seconde partie de mon travail, où je me suis proposé de chercher, comme il a déjà été dit, l'action des carbonates d'amines sur le chlorure de potassium en présence de l'acide carbonique

(1) Dans toutes ces déterminations, le volume d'acide chlorhydrique (1^{cc} = 0^{gr}} 1 Cl) employé à la décomposition du bicarbonate, était de 4^{cc}.

a) *Détermination de la vitesse d'absorption de l'acide carbonique.* — Après avoir mis dans le flacon F, d'une capacité de 125^{cc} (fig. 1), un mélange d'une solution de carbonate neutre d'amine et de chlorure de potassium — mélange qui, dans toutes mes expériences, occupait à peu près un volume de 20^{cc} — l'on faisait arriver dans ce flacon un courant continu d'acide carbonique et l'on prolongeait ce courant pendant une dizaine de minutes environ : il suffisait, pour cela, de desserrer légèrement le bouchon dans lequel passe le tube *t* et d'ouvrir les robinets *r* et *r*₁ ; le flacon F étant purgé d'air, on liait le bouchon et l'on remplissait la cloche K d'acide carbonique ; puis, *r* étant ouvert et *r*₁ fermé, l'on déterminait le nombre de centimètres cubes d'acide carbonique absorbés pendant une minute par le liquide non agité ¹, afin de pouvoir déterminer la quantité de ce gaz absorbée pendant la purge du flacon.

Ces opérations préliminaires étant terminées et le niveau de l'eau dans la cloche K remis au zéro de la graduation, en ouvrant légèrement le robinet *r*₁, l'on faisait tourner l'axe A ; puis, au fur et à mesure de l'absorption, l'on élevait le flacon / afin de conserver toujours la même pression à l'intérieur du flacon à réaction. L'on observait alors, sur une montre à secondes, le temps nécessaire à l'absorption de chaque volume de 25 ou de 50^{cc} d'acide carbonique ; cependant, vers la fin de l'expérience, la vitesse d'absorption devenant très faible, ces observations se faisaient entre des limites de volumes beaucoup plus rapprochées ; enfin, quand le volume d'acide carbonique absorbé n'était plus que de 0^{cc}, 1 environ par minute, l'on considérait l'expérience comme terminée.

b) *Déterminations calorimétriques.* — Ces déterminations se faisaient dans une salle sans feu dont la température variait lentement et l'on prenait d'ailleurs, pour les exécuter, la série des précautions indiquées dans « *l'Essai de mécanique chimique* » de M. Berthelot.

¹ L'axe A ne tournait pas, pendant cette opération, et le tube *t* ne plongeait pas dans le liquide du flacon F

J'ai fait trois séries de déterminations : 1^o chaleur de formation des chlorhydrates ; 2^o des carbonates neutres ; 3^o des bicarbonates : tous les trois sels, en liqueur étendue.

Chaleur de formation des chlorhydrates. — Pour déterminer la chaleur de formation des chlorhydrates, l'on versait dans 50^{cc} de la solution aqueuse d'amine, contenue dans le calorimètre, le volume équivalent d'acide chlorhydrique puisé avec une pipette *ad hoc* dans un flacon placé à côté du calorimètre (sur un morceau de feutre) et contenant environ un litre de liqueur titrée d'acide chlorhydrique. On prenait d'abord la température de l'enceinte d'eau, puis celle de l'acide chlorhydrique et en dernier lieu celle de l'amine dans le calorimètre ; d'ailleurs l'on faisait, pour chaque détermination, plusieurs expériences successives et à chaque lecture on notait l'heure correspondante : ce qui permettait, vu la variation régulière de la température dans la salle, de calculer la température de l'acide et de l'enceinte d'eau à un moment donné ; du reste, une petite erreur dans la détermination de ces dernières températures n'avait qu'une influence de second ordre sur les résultats cherchés.

Pour calculer la température initiale du mélange de l'acide chlorhydrique et de la liqueur alcaline, l'on opérait d'après la règle connue du mélange des corps de chaleurs spécifiques et de températures initiales différentes

La température finale, observée une minute après le mélange, subissait deux corrections :

1^o Soient δ le nombre de degrés dont s'abaisse la température du liquide du calorimètre dans les 5 minutes qui suivent la première lecture (après 1^m), T_1 et T_2 les différences moyennes entre le calorimètre et l'enceinte dans les périodes 0^m 1^m et 1^m 6^m (périodes pendant lesquelles on agitait continuellement le liquide du calorimètre à l'aide du thermomètre) ; le refroidissement par minute et par degré de différence entre le calorimètre et l'enceinte sera,

en admettant la loi de Newton, égale à $\frac{\delta}{5.T_2}$, pour la période 1^m 6^m et, par suite, le refroidissement pendant la période 0^m 1^m (où la différence entre la température du calorimètre et de l'enceinte est T₁), sera égale à

$$t = \frac{\delta}{5} \cdot \frac{T_1}{T_2}.$$

En réalité je n'ajoutais à la température lue après 1^m que $\frac{5}{6} t$.⁽¹⁾

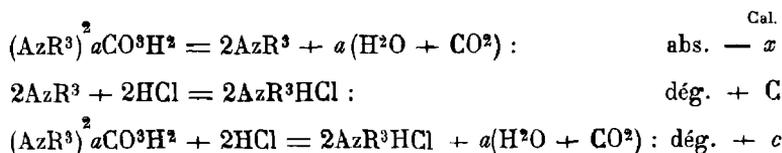
2^o La seconde correction que devait subir la température finale, était due à l'échauffement produit par la dilution de l'acide chlorhydrique dans le liquide du calorimètre. Les 9^{cc},9 d'acide chlorhydrique titré, employés dans toutes les neutralisations, renfermaient une fraction de deux molécules d'acide chlorhydrique représentée par le nombre 0,02081 (soit sensiblement $\frac{1}{100}$ de molécule); ce volume d'acide chlorhydrique, en se délayant dans une masse d'eau égale à celle de la solution d'amine employée, produisait une élévation de température de 0^o54; ce nombre devait varier légèrement quand le liquide du calorimètre, au lieu d'être de l'eau pure, était une solution d'amine (à cause de la différence des chaleurs spécifiques).

Les corrections précédentes étant effectuées, il suffisait, pour avoir la chaleur dégagée dans la combinaison (rapportée à une double molécule d'acide chlorhydrique) d'une amine avec ce dernier acide, de multiplier l'élévation de température trouvée, par $\frac{M}{0,02081}$; M étant la valeur en eau du système et 0,02081 la fraction d'une double molécule d'acide chlorhydrique qu'on a fait réagir sur l'amine.

Chaleur de formation des carbonates. — Les chaleurs de

¹ L'addition d'acide chlorhydrique au liquide alcalin durant environ 20^s = 1/3 de minute, l'excès T₁ n'était atteint qu'au bout de ce temps; entre 0^s et 20^s l'on peut admettre que l'excès moyen est $\frac{T_1}{2}$, de sorte que l'excès total entre 0^m — 1^m est $\frac{1}{8} \frac{T_1}{2} + \frac{2}{8} T_1 = \frac{5}{6} T_1$.

formation des carbonates d'amines $(AzR^3)^2 a CO^3 H^2$ (R représentant soit H soit un radical alcoolique et a étant un nombre pouvant varier entre 0 et 2), ont été déterminées à l'aide du cycle de réactions suivantes, dans lesquelles on suppose chaque corps dissous :



Or, on a

$$-x + C = c,$$

d'où

$$x = C - c.$$

La suite des opérations et des calculs servant à déterminer c étaient les mêmes, dans ce cas, que celles que je viens d'énumérer pour la détermination de C ; seulement, comme dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur le carbonate d'amine il se dégagait toujours une certaine quantité d'acide carbonique à l'état gazeux, on ajoutait à la valeur trouvée c' (c' est plus petit que c), 5^{Cal} , 6 pour chaque molécule de CO^2 dégagée à l'état gazeux⁽¹⁾.

Pour déterminer la quantité d'acide carbonique dégagée à l'état gazeux, je soumettais à l'ébullition le liquide du calorimètre, après la lecture de la température finale; cette ébullition était continuée assez longtemps pour être assuré que tout l'acide carbonique fût expulsé; les vapeurs dégagées étaient reçues dans une dissolution de baryte caustique contenue dans un tube à boules et un flacon: du poids du carbonate de baryte formé, lavé et séché à 115° , l'on déduisait celui de l'acide carbonique resté en dissolution. La différence entre l'acide carbonique contenu dans le liquide initial — lequel acide carbonique était déterminé par un dosage

¹ 5^{Cal} , 6 est la chaleur de dissolution d'une molécule d'acide carbonique (*Essai de méc. chim.*, 1, p. 511).

préliminaire — et celui resté en dissolution dans le liquide final, donnait l'acide carbonique dégagé à l'état gazeux.

Comme on voit par ce qui précède, le liquide final dans le calorimètre était toujours une solution de chlorhydrate d'amine; un dosage, fait sur un certain poids de ces solutions, permettait de calculer le rapport moléculaire entre le chlorhydrate et l'eau. Les tables de M. Marignac, consignées dans l'ouvrage de M. Berthelot ⁽¹⁾, me donnaient alors, par interpolation, la chaleur moléculaire d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque de même concentration moléculaire, et il suffisait ensuite, pour trouver la chaleur spécifique de la solution de chlorhydrate d'amine, de diviser la chaleur moléculaire de $Az H^3 H Cl + n H^2 O$ par le poids moléculaire de $Az R^3 H Cl + n H^2 O$: il est facile, en effet, de vérifier, sur les tables de M. Marignac, que les chaleurs spécifiques moléculaires des solutions étendues de chlorures sont sensiblement constantes.

Pour déterminer la valeur en eau du calorimètre, on a pris son poids (4^{sr},37), mesuré sa surface totale (142^{cs}) ainsi que celle occupée par les 60^{cc} de la solution des chlorhydrates (94^{cs}), puis multiplié le poids 4^{sr},37 par le rapport $\frac{94}{142}$ des deux surfaces : le verre étant peu conducteur et le calorimètre ayant sensiblement la même épaisseur partout, le nombre obtenu (2^{sr},9) représentait la valeur en eau de la partie utile du calorimètre.

Pour le thermomètre, on a déterminé la valeur en eau de la partie plongée, en mesurant avec un fil les dimensions du réservoir et de la partie utile de la tige, et l'on a supposé, dans les calculs, l'épaisseur du verre du réservoir égale à 1/2^{mm}; la valeur en eau de la partie plongée dans les 60^{cc} de liquide du calorimètre a ainsi été trouvée égale à 0^{sr},8.

En général, pendant l'agitation des solutions d'amines caustiques dans le calorimètre (pour prendre la tempéra-

¹ *Essai de méc. chim.*, 1, p. 500.

ture initiale) il se volatilisait (surtout avec la triméthylamine) quelques millièmes de la quantité d'amine en solution : un titre d'acidité à la fin de l'expérience permettait d'en tenir compte.

Comme exemple, je vais donner ici les résultats détaillés de trois déterminations prises dans les trois groupes d'expériences afférents à la diméthylamine.

CHLORHYDRATE.

Observations thermométriques.

	<u>Heure.</u>	<u>Température.</u>
Enceinte	9 ^h 37	7° 40
Acide chlorhydrique.....	» 47	7 27
Enceinte	10 13	7 47
Acide chlorhydrique.....	» 24	7 35
Solution d'amine	» 39	7 43
Mélange ⁽¹⁾	» 40 30 s.	
1 ^{re} lecture.....	» 41 30	15 83
2 ^{me} lecture	» 46 30	15 30
Enceinte	» 53	7 60
Acide chlorhydrique.....	11	7 35

De ces nombres l'on déduit que l'échauffement moyen de l'enceinte, pendant la durée de l'expérience, était de 0°,0025 par minute et celle de l'acide chlorhydrique, de 0°,0011 : les températures de l'enceinte et de l'acide chlorhydrique, au moment de l'expérience, étaient donc

$$7°,47 + 0,0025 \times 27 = 7°,54 \text{ et } 7°,35 + 0,0011 \times 16 = 7°,37 ;$$

cette dernière température était inférieure de 0°,06 à celle de l'amine du calorimètre : il a donc dû se produire de ce chef un abaissement de température de

$$0°,01 = 0,06 \times \frac{9,25}{9,25 + 51,3} ,$$

51,3 étant la valeur approximative, en eau, du liquide alca-

(1) Ce mélange était sensiblement neutre dans cette expérience.

lin, du calorimètre et de la partie utile du thermomètre, et 9,25 celle des 9^{cc}9 d'acide chlorhydrique titré employés dans la neutralisation.

Mais la dilution de l'acide chlorhydrique produisait un échauffement⁽¹⁾ de 0°,55 : ainsi la température initiale était :

$$7^{\circ},43 - 0,01 + 0^{\circ},55 = 7^{\circ},97.$$

Pour corriger la température finale, l'on avait, dans ce cas,

$$\delta = 0^{\circ},53, \quad T_1 = 15,83 - 7,54 = 8,29 \quad T_2 = 8,29 - \frac{0,53}{2} = 8,02;$$

d'où :

$$5/6 t = 0^{\circ}09$$

et la température finale devenait

$$15,83 + 0,09 = 15^{\circ},92;$$

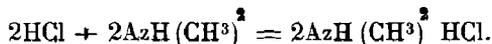
l'élévation de température du système était donc

$$15,92 - 7,97 = 7^{\circ},95,$$

nombre qu'il fallait multiplier par

$$\frac{60,5}{0,02081},$$

pour avoir la chaleur dégagée dans la combinaison², rapportée à deux molécules d'acide chlorhydrique,



ce qui a donné $C = 23,120^{\text{cal}}$, soit $23^{\text{Cal}},12$ en adoptant la grande calorie qui est, comme on sait, la quantité de chaleur nécessaire pour élever un kilogramme d'eau de 0 à 1°.

¹ Voir p. 42.

² 60,5 étant la valeur en eau de la solution de chlorhydrate, du calorimètre et de la partie utile du thermomètre.

CARBONATE NEUTRE.

Les observations thermométriques se faisaient comme dans les déterminations précédentes, seulement la lecture de la température finale, au lieu de se faire une minute après le mélange, se faisait seulement trois minutes après; pendant ces trois minutes l'on agitait continuellement le liquide du calorimètre (comme dans toutes les déterminations de ce genre); cette agitation permettait aussi à ce liquide de se désursaturer d'acide carbonique.

En suivant le mode de corrections indiqué dans l'exemple précédent, l'on arriva ainsi, dans l'une des expériences faites, à une élévation de température de 2°,20 correspondant à

$$2,2 \times \frac{60,5}{0,02081} = 6^{\text{Cal}},39.$$

L'anhydride carbonique resté en solution pesait

$$0 \text{ gr},2313 (\text{BaCO}_3 = 1 \text{ gr},037),$$

correspondant à

$$\frac{0,2313}{44} = 0^{\text{mol}},00525;$$

ainsi, l'acide carbonique dégagé correspondait à

$$1 - \frac{0,00525}{0,02081} = 0^{\text{mol}},748,$$

dont le dégagement avait absorbé ⁽¹⁾

$$5,6 \times 0,748 = 4^{\text{Cal}},19:$$

l'on avait donc,

$$\begin{aligned} c &= 6,39 + 4,19 = 10,58, \\ x &= 23,12 - 10,58 = 12^{\text{Cal}},54. \end{aligned}$$

BICARBONATE.

L'acide chlorhydrique doit être versé plus lentement

(1) Berthelot. *Essai de méc. chim.*, 1, p. 511.

dans les solutions de bicarbonates que dans celles des carbonates neutres pour éviter une effervescence trop vive. En suivant la marche précédente l'on a obtenu, dans une détermination, un abaissement de température de $0^{\circ},56$ correspondant à $-1^{\text{Cal}},63$; il était resté en solution

$$0^{\text{mol}},062 \text{ CO}_2 (\text{BaCO}_3 = 1 \text{ gr},222)$$

et l'analyse préalable du carbonate ayant donné

$$[\text{AzH}(\text{CH}_3)_2]^2 1,92 \text{ CO}_2\text{H}_2$$

pour la composition de celui-ci, il en résulte qu'il s'était dégagé

$$1,92 - \frac{0,062}{0,02081} = 1^{\text{mol}},622$$

d'anhydride carbonique à l'état gazeux, produisant une absorption de chaleur égale à $9^{\text{Cal}},08$; ainsi, l'on avait dans ce cas,

$$\begin{aligned} c &= 9,08 - 1,63 = 7^{\text{Cal}},45, \\ x &= 23,15 - 7,45 = 15,7. \end{aligned}$$

c) *Analyse des produits obtenus dans les expériences.* — Pour étudier l'action du chlorure de potassium sur les carbonates d'amines en présence d'un excès d'acide carbonique, j'ai fait deux séries d'expériences : dans les unes le carbonate d'amine était en solution assez étendue pour maintenir en solution les produits de la réaction; dans les autres ce carbonate était, au contraire, en solution assez concentrée pour que la majeure partie du chlorure et du carbonate de potassium fussent à l'état précipité ⁽¹⁾.

Je parlerai d'abord de l'analyse des liquides constituant les systèmes dissous.

Dosage de l'acide carbonique. — L'acide carbonique était dosé à l'aide de l'appareil Scheibler, comme il a été dit;

¹ Le chlorure de potassium employé dans ces expériences était préparé en précipitant par l'alcool une solution aqueuse concentrée de ce sel : l'on avait ainsi, dans toutes les expériences, un sel ayant toujours la même grosseur de grain.

l'on faisait ensuite le titre alcalimétrique sur un volume v : soit t ce titre, le poids d'acide carbonique qui lui correspond est $t \times \frac{44}{980}$ (en employant à la liqueur à 0st, 1 SO⁴ H² par cc.); si, d'autre part, P est le poids d'acide carbonique renfermé dans le volume v , le degré de carbonatation du liquide analysé sera exprimé par

$$a = \frac{P}{t \times \frac{44}{980}} .$$

Dans les cas où a était voisin de 2, j'ai trouvé que, pour les carbonates d'amines, l'appareil Scheibler donnait des nombres un peu trop faibles à cause de la facilité avec laquelle ces carbonates perdaient un peu d'acide carbonique (cette perte se faisait dans le flacon à réaction avant la fermeture de l'appareil) : des expériences comparatives, faites avec les carbonates limites de mono et de diméthylamine ¹, m'ont appris qu'il fallait, dans ce cas, augmenter a de 0,04 environ.

Dosage du chlorure de potassium indécomposé. — Quand on ajoute de l'alcool à une solution étendue de chlorure de potassium, l'on sait que ce sel ne se précipite que partiellement ; la précipitation est plus complète avec une solution de bicarbonate de potasse et surtout avec une solution de sulfate de potasse. Pour obtenir un résultat indépendant de ces solubilités, j'ai opéré de la façon suivante, pour doser le chlorure de potassium indécomposé : une fraction du liquide était étendue d'eau, neutralisée exactement par l'acide nitrique, évaporée à sec et le résidu calciné rapidement au-dessus de la flamme d'un bec de Bunsen ; puis l'on titrait le chlorure de potassium à l'aide du nitrate d'argent. Mais pendant la calcination et peut-être même pendant l'évaporation, les chlorhydrates et nitrates d'amines — qui sont toujours partiellement dissociés dans ces conditions — réagissaient sur le chlorure et le nitrate de potassium ;

¹ En dosant l'acide carbonique par la baryte et à l'aide de l'appareil Scheibler.

en général, ces actions n'étaient pas négligeables. Afin de les évaluer, je composais pour chaque dosage, d'après la quantité de chlorure de potassium trouvée, une solution contenant les quatre sels (nitrate et chlorhydrate d'amine, nitrate et chlorure de potassium), j'évaporais cette solution à sec, calcinais rapidement le résidu, puis dosais le chlorure de potassium comme plus haut; alors, d'après la différence entre le chlorure de potassium mis et le chlorure de potassium retrouvé dans le mélange artificiel, je corrigeais le coefficient de réaction calculé d'après le premier dosage de chlore : si le terme correctif était notable, un second mélange, composé d'après le deuxième coefficient, permettait de corriger celui-ci et d'approcher ainsi davantage de la vérité; en général, le terme correctif était assez petit pour ne pas nécessiter un second mélange artificiel.

Dans les systèmes précipités, l'analyse de la partie liquide (l'eau-mère) se faisait comme il vient d'être dit pour les systèmes dissous, sauf que, dans ce cas, on ne corrigeait pas le nombre trouvé dans le dosage du chlorure de potassium dissous; car, à cause de la faible solubilité des sels potassiques dans l'eau-mère finale, une petite différence, dans la détermination de ce chlorure, ne pouvait influencer d'une façon sensible l'exactitude du coefficient de réaction. Quant aux précipités, séparés par filtration de l'eau-mère, ils étaient exprimés entre des doubles de papier buvard, humectés d'alcool absolu et exprimés de nouveau : cette opération était reprise plusieurs fois, enfin, ces précipités étaient séchés entre des doubles de papier buvard et analysés.

Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus dans deux expériences faites avec le carbonate de monométhylamine.

Système dissous. — On a fait agir une double mol. de chlorure de potassium sur deux mol. de carbonate d'amine; le mélange était ainsi composé :

Chlorure de potassium	1 gr,542
Carbonate étendu	20 cc

Le mélange occupait un volume de 20^{cc},6 et son titre alcalimétrique était de 20^{cc},2 (1^{cc} = 0^{sr}1 SO⁴ H²).

La durée de la carbonatation était de 50^m à la température de 20° et à la pression de 753^{mm}; 0^{cc},606 du liquide final ont donné 24^{cc},76 d'acide carbonique, à la température de 12°,3 et à la pression réduite à 0° de 753^{mm},5, correspondant à 0^{sr},0482; le titre alcalimétrique du même liquide était de 4^{cc},87 sur 5^{cc}, soit 0^{cc},59 sur un volume de 0^{cc},606 : on en déduit $\alpha = 1,82$, nombre qu'il fallait augmenter de 0,04 d'après la remarque faite page 49. Dans 5^{cc} du liquide final l'on a retrouvé, après neutralisation par l'acide nitrique, évaporation et calcination, 0^{sr},046 K Cl, soit 0^{sr},189 sur 20^{cc},6, d'où l'on a déduit, pour le coefficient de réaction,

$$c_1 = \frac{1,542 - 0,189}{1,542} = 0,877.$$

En supposant que dans la réaction, les 87,7 % du chlorure de potassium aient réellement été transformés en bicarbonate de potasse, les sels dissous dans les 5^{cc} du mélange final, devaient présenter, après neutralisation par l'acide azotique, les rapports suivants :

Chlorure de potassium.....	0 ^{sr} ,046
Azotate de potasse	0 ,444
Chlorhydrate de monométhylamine	0 ,292
Azotate de monométhylamine.....	0 ,530

Or, en composant une solution d'un pareil mélange, évaporant cette solution et calcinant le résidu dans les mêmes conditions que celui qui a servi à trouver c_1 , l'on n'a retrouvé que 0^{sr},039 au lieu de 0^{sr},046 de chlorure de potassium mis : ainsi, pour 0^{sr},039 K Cl retrouvé, dans ces conditions, l'on doit compter sur 0^{sr},046 K Cl réel ; donc, pour 0^{sr},046 K Cl retrouvé l'on doit compter sur $\frac{0,046}{0,039} \times 0,046 = 0^{sr},055$ K Cl réel dans 5^{cc} du mélange final ; ainsi, les 20^{cc},6 du liquide final renfermaient $\frac{20,6 \times 0,055}{5} = 0^{sr},227$ de chlorure indécomposé au lieu de

0^{gr},189 trouvés sans correction : le second coefficient, plus approché que le premier c_1 , devait donc être,

$$c_2 = \frac{1,542 - 0,227}{1,542} = 0,853.$$

Système précipité. — On a fait réagir une double molécule de chlorure de potassium sur 2,25 mol. de carbonate concentré ; le mélange était ainsi composé :

Chlorure de potassium.....	5 gr,48
Carbonate d'amine (20 cc,3 alcalimétr. sur 5 cc).....	20 cc

La carbonatation a duré 100^m à la température de 21° et à la pression de 761^{mm}. Le précipité exprimé, séché et calciné, renfermait :

Carbonate de potasse	99,2
Chlorure de potassium.....	0,8
	100,0

0^{cc},606 d'eau-mère ont donné 47^{cc},24 CO² à 20°3 et H₀ = 761^{mm}, correspondant à 0^{gr},0888 ; 2^{cc},5 du même liquide titraient 6^{cc},24 alcalimétriques : d'où l'on a déduit, $a = 1,31$; 2^{cc},5 d'eau-mère, neutralisés par l'acide nitrique et évaporés a sec, ont laissé, après calcination, un résidu pesant 0^{gr},190 et renfermant 0^{gr},005 de chlorure de potassium. Ainsi l'on avait, pour les sels potassiques restés en dissolution dans l'eau-mère et comptés comme chlorure :

$$0,185 \times \frac{20}{2,5} \times 0,738^{1)} = 1,093$$

$$0,005 \times \frac{20}{2,5} = \frac{0,040}{1,133}$$

Il restait donc, 5^{gr},48 — 1^{gr},133 = 4^{gr},347 pour la partie précipitée (comptée comme K Cl), dont 4^{gr},315, d'après

¹⁾ $0,738 = \frac{74,6}{101,2} = \frac{KCl}{K_2AzO_3}$.

l'analyse précédente, étaient transformés en carbonate : le coefficient de réaction était donc,

$$C = \frac{4,315 + 1,093}{5,48} = 0,987.$$

Telle est la série des déterminations qui ont été faites pour chacune des amines expérimentées.

Pour contrôler les méthodes calorimétriques qui ont été décrites plus haut ⁽¹⁾, j'ai fait les déterminations consignées dans le tableau suivant.

RÉACTIONS.	CHALEUR DÉGAGÉE.				M. BERTHELOT a trouvé
	I.	II.	III.	IV.	
2AzH ³ + 2HCl.....	25,1	25,2	»	»	24,9 ²
2Az(CH ³) ³ + 2HCl.....	17,38	17,28	17,38	17,33	17,8 ³
2KHO + CO ²	19,78	19,85	19,83	»	20,2 ¹
2KHO + 2CO ²	20,80	20,74	20,87	»	22,0 ⁵

L'on voit, d'après ces nombres, que la différence entre ma méthode pour déterminer la chaleur de formation des carbonates et celle, plus précise et plus directe, mais exigeant un outillage plus perfectionné, qui consiste à neutraliser une solution de la base par une solution étendue d'acide carbonique, n'est pas négligeable, surtout pour les bicarbonates. Les différences observées peuvent provenir de ce que l'acide carbonique qui se dégage, quand on traite un carbonate par l'acide chlorhydrique, est éliminé, non à l'état gazeux, mais à l'état vésiculaire et, comme la pression du

¹ Voir p. 41.

² *Essai de méc. chim.*, I, p. 384.

³ *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 35, p. 422.

⁴ *Essai de méc. chim.*, II, p. 230.

⁵ *Id.*

gaz à l'intérieur des vésicules est supérieure à la pression atmosphérique (à cause de la tension superficielle), il en résulte un refroidissement *extérieur au calorimètre* quand ces vésicules crèvent; on doit donc obtenir pour c une valeur trop grande et, par suite, pour $x=C-c$, une valeur trop petite ⁽¹⁾.

Il résulte de cette comparaison qu'il faudra augmenter les chaleurs de formation trouvées pour les carbonates, de $0^{\text{Cal}},4$ et pour les bicarbonates de $1^{\text{Cal}},2$, pour établir l'identité des nombres que j'ai obtenus avec ceux de M. Berthelot.

CHAPITRE II.

Je vais maintenant donner les principaux résultats numériques auxquels m'ont conduit les méthodes précédentes, appliquées aux cinq amines principales composant la méthylamine commerciale.

Je donnerai d'abord les résultats calorimétriques comprenant la chaleur de formation des carbonates, bicarbonates et chlorhydrates d'amines en liqueur étendue, puis les résultats des expériences tentées sur l'action de l'acide carbonique sur le chlorure de potassium en présence des différents carbonates neutres d'amines.

Dans toutes les déterminations calorimétriques suivantes, la dilution, c'est-à-dire le nombre de mol. d'eau pour une double molécule d'amine, était la même pour les carbonates et bicarbonates que pour les chlorhydrates correspondants. La chaleur spécifique de ces solutions de chlorhydrates a été calculée comme il a été dit p. 44. Sur les tableaux suivants, la chaleur de formation d'un chlorhydrate représente la chaleur de combinaison de deux mol. d'acide chlorhydrique avec deux mol. d'une amine; la chaleur de formation d'un carbonate représente la chaleur de combinai-

(1) Voir p. 43.

son d'une mol. d'acide carbonique et celle d'un bicarbonate de deux molécules d'acide carbonique avec deux mol. d'une amine. Voici les résultats obtenus :

Formation des chlorhydrates (vers 18°).

	CHALEUR DÉGAGÉE.				Moyenne	Dilution.	Chaleur spécifique
	I	II	III	IV			
Monométhylamine.	26,03	25,97	26,03	26,03	26,0	153	0,9487
Diméthylamine....	23,05	23,12	23,11	23,05	23,1	151	0,9387
Triméthylamine...	17,38	17,28	17,38	17,38	17,4	149	0,9288
Monoisoamylamine	27,19	27,17	27,17	»	27,2	146	0,9090

Formation des carbonates neutres (vers 13°).

	CHALEUR DÉGAGÉE.		Moyenne 1) + 0,4
	I	II	
Monométhylamine.....	16,02	16,07	16,4
Diméthylamine.....	12,57	12,57	13,0
Triméthylamine.....	8,23	»	8,6
Monoisoamylamine.....	16,15	16,35	16,7

Formation des bicarbonates (vers 11°).

	CHALEUR DÉGAGÉE.			Moyenne + 1,2
	I	II	III	
Monométhylamine.....	17,90	17,88	»	19,1
Diméthylamine.....	15,63	15,70	15,72	16,9
Triméthylamine (2).....	9,48	9,61	9,63	10,8
Monoisoamylamine.....	19,23	19,15	»	20,4

(1) Pour mettre mes nombres d'accord avec celui donné par M. Berthelot pour le carbonate neutre de potasse (voir p. 54). La même remarque s'applique aux bicarbonates et aux carbonates intermédiaires.

(2) M. Berthelot a trouvé 8Cal,2 pour la chaleur de formation de deux mol. de bicarbonate de triméthylamine (*Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 425).

Formation des carbonates intermédiaires (vers 10°).

CARBONATES.	CHALEUR DÉGAGÉE.		Moyenne + 0,6
	I	II	
$(Az H^2 CH^3)^2 1,25 CO^2 H^2$	17,08	16,93	17,6
$[Az H (CH^3)^2]^2 1,45 CO^2 H^2$	14,59	14,52	15,4

Le premier des deux tableaux suivants contient le résumé des expériences afférentes aux systèmes dissous, dans l'action du chlorure de potassium sur les carbonates d'amines; le second tableau résume les résultats obtenus avec les solutions concentrées de ces derniers carbonates. Sur ces tableaux, *a* représente le degré de carbonatation que l'on est arrivé à donner aux différents mélanges considérés, carbonatés à refus; l'on a déjà vu (page 49) que, si *P* est le poids d'acide carbonique et *t* le titre alcalimétrique sur un volume *v* de liquide, l'on a, $a = \frac{P}{t \times \frac{44}{980}}$.

Action des carbonates d'amines sur le chlorure de potassium en présence d'un excès d'acide carbonique.

SYSTEMES DISSOUS.

	Ammoniaque.			Mono-méthylamine		Di-méthylamine		Triméthylamine.			Monoisoamylamine		
	1	1,92	2,33	1	2	1	2,13	1	10,3	12,7	1	2,33	2,69
Nombre de mol. de carbonate d'amine pour une môle mol. K Cl.....	0,55	0,94	1,0	0,51	0,85	0,47	0,78	0,11	0,90	0,97	0,43	0,85	0,90
Valeur de <i>a</i>	1,90	1,93	»	1,89	1,86	1,94	1,93	2,0	1,98	»	1,89	1,92	1,88
Nombre de mol. de carbonate d'amine (en gr.) dans 1 litre de mélange.....	0,86	0,59	0,88	0,97	1,0	0,95	0,98	0,91	0,97	0,97	0,79	0,82	0,82
Degré de la carbonatation (en mutes).....	42	»	38	42	50	43	47	30	33	»	53 (?)	100	105
Température moyenne pendant l'expérience.....	19'	»	20	19	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Pression barométrique.....	746 ^{mm}	»	762	761	753	767	767	760	767	761	761	769	767

SYSTÈMES PRÉCIPITÉS.

	Mono-méthylamine		Di-méthylamine		Monoiso-amylamine	
Nombre de mol. de carb. neutre d'amine pour une double mol. K Cl.....	1	2,25	1	1,69	1	2,5
Coefficient de réaction.....	0,463	0,987	0,595	0,919	0,447	0,952
Valeur de α	1,30	1,31	1,45	1,40	1,24	1,25
Nombre de mol. de carb. d'amine dans 1 litre de liquide.....	4,03	4,03	4,01	4,01	2,45	2,46
Durée de la carbonatation (en minutes).....	177	100	154	131	108	117
Sels dissous dans 1 litre de l'eau-mère finale. { KHCO_3	65 ^{gr} ,7	73,3	7,5	7,4	38,8	19,2
{ K Cl ...	2,9	2,0	11,1	5,0	28,9	6,4
Température moyenne pendant l'expérience.....	22°	21	19	19	20	20
Pression barométrique.....	765 ^{mm}	761	761	767	760	772

CHAPITRE III.

THÉORIE DES RÉACTIONS.

I.

Vitesse d'absorption de l'acide carbonique dans le mélange d'une solution de carbonate neutre d'amine et de chlorure de potassium.

Examinons d'abord l'absorption de l'acide carbonique par les alcalis libres et les carbonates jusqu'à leur transformation en bicarbonates.

En carbonatant, dans l'appareil décrit page 35, une solution étendue de potasse (34 centièmes d'une double molécule par litre) et en représentant graphiquement la vitesse d'absorption, c'est-à-dire le nombre de grammes d'acide carbonique absorbé par minute, en fonction de la quantité de

ce gaz déjà absorbée par la solution alcaline depuis le commencement de la carbonatation, j'ai obtenu la courbe N° 2 de la planche I; en opérant de la même manière avec une solution étendue de carbonate de tétraméthylammonium ¹⁾ (0,29 mol., soit 60^{gr}35 par litre), j'ai pu tracer la courbe N° 1, ramenée, pour la comparaison, à la même échelle que celle de la courbe N° 2 (0,34 mol. de carbonate par litre); la courbe N° 3 représente la carbonatation d'une solution étendue de diméthylamine (0,314 d'une double mol. par litre); cette courbe a également été ramenée à l'échelle de la courbe N° 2.

En analysant les solutions de potasse et de carbonate de tétraméthylammonium, carbonatées à saturation, j'ai trouvé que les quantités d'acide carbonique absorbées par ces solutions sont sensiblement celles exigées par les bicarbonates de ces bases, tout en leur étant un peu supérieures. Si nous posons, sur le tableau des courbes, $x = 2$ au point de l'abscisse où la quantité d'acide carbonique absorbée correspond à celle exigée par les bicarbonates, le point $x = 1$ sera celui où le liquide en carbonatation aura absorbé la quantité d'acide carbonique exigée par le carbonate neutre.

L'observation des courbes 1 et 2 montre qu'à partir de $x = 1$, ces courbes se confondent sensiblement avec deux droites qui se continuent, pour une valeur de x voisine de 2, par des courbes s'infléchissant rapidement vers l'axe des x ; ainsi, entre $x = 1$ et $x = 2 - \alpha$ ($\alpha = 1/6$ environ) les équations des courbes 1 et 2 sont celles de droites faisant des angles obtus avec l'axe des x ; en transportant l'origine au point $x = 1$, ces équations sont de la forme

$$a) \quad v = v_0 - \frac{v_0 - v_1}{1 - \alpha} x',$$

v_0 et v_1 étant les ordonnées de la nouvelle origine et du point $x' = 1 - \alpha$ ($x = 2 - \alpha$).

¹⁾ Dans cette seconde expérience, l'on a observé le temps écoulé pour chaque volume de 25^{cc} d'acide carbonique absorbé; dans l'expérience précédente (avec la potasse) ces observations avaient été faites de 50 en 50^{cc}.

D'après les principes de mécanique chimique ¹, la vitesse d'une réaction chimique est, à chaque instant, proportionnelle aux quantités qui réagissent encore. Soit donc un mélange d'eau et de carbonate neutre de potasse que l'on agite continuellement et uniformément en présence d'une atmosphère d'acide carbonique toujours à la même pression (comme dans mes expériences); l'un et l'autre corps (l'eau et le carbonate de potasse) sont capables d'absorber de l'acide carbonique, mais, conformément au principe du travail maximum, l'eau ne commencera à se saturer d'acide carbonique que quand la *totalité* du carbonate se trouvera transformé en bicarbonate: en supposant toutefois que ce dernier *n'éprouve aucune décomposition dans sa solution*, c'est-à-dire n'émette pas d'acide carbonique libre. En supposant, au contraire, que le bicarbonate en solution émette de l'acide carbonique libre, dont la quantité, y , augmente quand le nombre des molécules de carbonate neutre qui restent, diminue, la vitesse d'absorption peut se représenter par l'équation

$$b) \quad v = k(n - nx') + k'(n_1 - y),$$

dans laquelle n représente le nombre de molécules de carbonate en solution, nx' celles déjà transformées en bicarbonate, n_1 le nombre de molécules d'acide carbonique que peut dissoudre le mélange carbonaté à saturation à la température et à la pression de l'expérience, y le nombre de molécules d'acide carbonique libre déjà dissoutes dans le mélange, k et k' des constantes. D'après ce qu'on vient de dire et en supposant le bicarbonate de potasse ou de tétraméthylammonium parfaitement stables dans leurs solutions, l'on doit avoir $y = 0$ jusqu'à ce que l'on ait $x' = 1$ et l'équation précédente devient

$$v = k(n - nx') + k'n_1 \quad ,$$

ou bien,

$$v = kn + k'n_1 - knx' \quad ;$$

(1) Berthelot. *Essai de méc. chim.*, t. 2, p. 61.

équation identique avec l'équation a , si l'on pose

$$kn + k'n_1 = v_0 \text{ et } kn = \frac{v_0 - v_1}{1 - \alpha}$$

Cependant l'expérience démontre qu'au voisinage de $x' = 1$ ($x = 2$), la vitesse d'absorption n'est plus représentée par une droite, mais que les ordonnées v sont inférieures à celles données par l'équation a) : ce phénomène indique, selon moi, qu'à partir du point où la vitesse d'absorption cesse d'être représentée par une droite, le bicarbonate en solution commence à émettre de l'acide carbonique libre. A partir de ce point la vitesse d'absorption est représentée par l'équation b) où y croit peu à peu (par suite de la décomposition du bicarbonate), et devient égale à n_1 pour une valeur un peu supérieure ¹ à $x' = 1$ ($x = 2$).

Si nous comparons maintenant les courbes 1 et 2 à la courbe 3 qui indique la marche de l'absorption de l'acide carbonique pendant la carbonatation d'une solution étendue de diméthylamine, nous voyons, en posant, comme plus haut, $x = 1$ au point où la quantité d'acide carbonique absorbée correspond au carbonate neutre, que, entre $x = 1$ et $x = 1,96$, la courbe 3 ne se confond sensiblement avec une droite que dans sa partie *moyenne* : en deçà (vers l'origine) de cette partie moyenne, les ordonnées sont plus grandes, au delà, ces ordonnées sont moins grandes que celles qui correspondent à la tangente menée à la courbe dans sa partie moyenne. Ces faits d'expérience s'interprètent aisément si l'on admet que, à partir de $x = 1$, le liquide renferme, en même temps que du carbonate neutre et du bicarbonate d'amine, aussi de l'amine libre provenant de la dissociation ⁽²⁾ du carbonate neutre et de l'acide car-

(1) En effet, quand la solution alcaline est complètement transformée en bicarbonate, cette solution absorbe encore un peu d'acide carbonique et s'en sature complètement.

(2) Décomposition serait plus rigoureux ; cependant je me servirai dans ce travail du mot dissociation pour indiquer une décomposition principalement due aux énergies calorifiques et pour laquelle les corps séparés peuvent du reste se recombinaient partiellement dans les conditions où ils se décomposent.

bonique libre provenant de la dissociation du bicarbonate d'amine, l'amine libre prédominant au commencement de la carbonatation du carbonate neutre et l'acide carbonique libre à la fin de cette carbonatation.

Les courbes 4, 5, 6, 7, 8 (planche II) qui représentent la loi de l'absorption de l'acide carbonique dans un mélange de carbonate d'amine et de chlorure de potassium dissous, donnent lieu aux mêmes observations; la grandeur des ordonnées vers l'origine de la plupart de ces courbes semble indiquer, d'après ce qu'on a dit plus haut, que l'amine libre se trouve en quantité plus notable dans ces solutions que dans les solutions des carbonates d'amines pures, surtout vers le commencement de la réaction. Voici comment j'explique ce fait d'expérience: le chlorure de potassium commence déjà à réagir sur les carbonates neutres d'amines (ainsi que le démontre une expérience faite avec du carbonate neutre d'amylamine) et, dans cette réaction, il se forme non pas du carbonate neutre mais du bicarbonate de potasse, sel relativement beaucoup plus stable que les bicarbonates d'amines; cette formation de bicarbonate de potasse a pour effet de priver le mélange en carbonatation d'une partie de son acide carbonique libre et, par suite, de permettre l'existence d'une plus grande quantité d'amine libre dans ce mélange.

Le fait de la dissociation, dès la température ordinaire, du carbonate neutre et du bicarbonate d'ammoniaque dissous, était connu.

Ainsi, M. Berthelot⁽¹⁾ démontre, par des considérations thermiques, que n mol. d'acide carbonique mises en présence de $2n$ mol. d'ammoniaque en dissolution dans l'eau, donnent un mélange d'ammoniaque libre, de carbonate neutre et de bicarbonate d'ammoniaque, et, de plus, que la proportion du carbonate neutre diminue avec l'augmentation de la dilution du système, ce qui produit, par suite,

(1) *Essai de méc. chim.*, II, p. 236 et 237.

une augmentation de la proportion des deux autres corps dans le mélange.

M. A. Gautier⁽¹⁾ a prouvé que les bicarbonates alcalins solides se décomposent déjà partiellement à la température de 20-25°, quand ils sont humides.

Enfin, M. Dibbits⁽²⁾, en comparant la tension des vapeurs des solutions saturées des bicarbonates de potasse de soude et d'ammoniaque à celle de l'eau pure dans les mêmes conditions, est arrivé à cette conclusion que ces solutions doivent renfermer de l'acide carbonique libre

De mon côté, j'ai trouvé qu'en faisant passer un courant d'air privé d'acide carbonique dans une solution obtenue en dissolvant du bicarbonate de potasse cristallisé dans de l'eau pure, cet air, après avoir traversé la solution, était chargé d'acide carbonique facile à constater à l'aide d'une solution de baryte. Cette expérience a été faite à la température de 15°.

Les expériences précédentes prouvent que si le bicarbonate de potasse ne commence à émettre de l'acide carbonique libre que pour une valeur⁽³⁾ de x' voisine de l'unité, cette dissociation commence déjà, avec les bicarbonates d'amines, pour une valeur de x' voisine de 1/2.

Ce fait explique parfaitement pourquoi une solution concentrée de carbonate d'amine ne peut être bicarbonatée; en effet, ces solutions concentrées ne dissolvent pas assez d'acide carbonique pour empêcher la dissociation du bicarbonate d'amine. Dans ces conditions, la limite de la carbonation est voisine de $x' = 1/2$ (sesquicarbonate) et peut même descendre au-dessous de cette limite.

L'expérience suivante est bien de nature à montrer l'influence de la concentration sur la limite de la carbonation d'une solution d'un carbonate d'amine: en saturant

¹ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 83, p. 276.

² *Jahresberichte de Naumann* (1874), p. 97.

³ x' représente la quantité d'acide carbonique déjà absorbée depuis le carbonate neutre (voir p. 58, ainsi que les courbes des planches I et II)

d'acide carbonique des solutions de carbonate d'amylamine à différentes concentrations, le degré de carbonatation suivait une marche inverse à celui de la concentration, comme le montre, du reste, le tableau suivant :

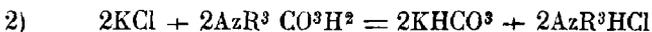
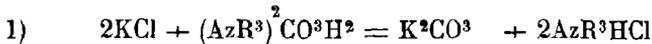
Carbonatation d'une solution de carbonate neutre d'amylamine à différentes concentrations.

N O M B R E de molécules (en gr.) de carbonate dans un litre de la dissolution.	N O M B R E de molécules d'acide carbonique trouvées, pour une double mol. d'amine, dans le liquide carbonaté.
3,23	1,23
2,59	1,32
2,15	1,40
1,61	1,52

Voici encore une expérience qui conduit à la même conclusion : du chlorhydrate de triméthylamine, en solution concentrée, fut décomposé à une douce chaleur par du carbonate neutre de potasse et les vapeurs dégagées furent reçues dans un peu d'eau refroidie vers 0° ; cette eau était contenue dans deux flacons de Woulf placés dans de la glace fondante. A leur sortie des flacons de Woulf, les gaz non absorbés furent reçus dans une solution étendue d'acide chlorhydrique ; or, ces gaz traversaient la solution acide sans produire d'effervescence, comme s'ils étaient constitués par un mélange d'amine et d'acide carbonique libres. A la fin de l'expérience, le degré de carbonatation du liquide contenu dans les flacons de Woulf était inférieur à celui correspondant au carbonate neutre de triméthylamine ; le liquide contenu dans les flacons de Woulf renfermait 7 mol. de triméthylamine (carbonatée) par litre, à la fin de l'expérience. En solution étendue, l'on peut arriver au terme du bicarbonate.

II.

Considérons maintenant les deux réactions :



Tous les corps étant supposés dissous, ces deux réactions dégagent de la chaleur, comme on peut le voir sur le tableau suivant calculé d'après les chaleurs de formation connues et celles que j'ai déterminées moi-même.

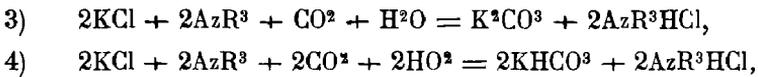
	Ammoniaque.	Monomé- thylamine.	Dimé- thylamine.	Trimé- thylamine.	Monoamy- lamine.
Réact. 1).....	5 Cal,4	2,5	3,0	1,6	3,4
— 2).....	0 ,1	1,5	0,8	1,2	1,4

D'après ces nombres et en vertu du principe du travail maximum, il devrait toujours se former du carbonate neutre et cela aussitôt après le mélange du chlorure de potassium avec le carbonate d'amine. Or, dans les expériences faites avec les carbonates d'amines en solutions concentrées (systèmes précipités), l'on a toujours trouvé que la perte de poids subie par les précipités séchés entre des doubles de papier buvard, puis calcinés au rouge, correspondait à celle calculée d'après le titre alcalimétrique de ces précipités, en supposant tout le potassium titrant à l'état de bicarbonate; cette concordance se produisait même pour les échantillons prélevés dans les premiers moments de la réaction. Ces précipités ne renfermaient pas de sels d'amines : ce qui prouve, — en négligeant la petite quantité de sels potassiques en solution dans l'eau-mère, — qu'il ne se formait pas non plus, dans ces réactions, de sels doubles renfermant du potassium et un ammonium substitué. D'ailleurs, les chlorhydrates d'amines, qui se produisaient

dans ces réactions, ne donnaient lieu à aucun phénomène thermique en présence des carbonates d'amines, du moins le fait a-t-il été constaté en mélangeant deux solutions étendues et rigoureusement à la même température initiale de chlorhydrate de monométhylamine avec le carbonate $(\text{AzH}^2\text{CH}^3)^2\text{CO}^3\text{H}^2$.

Ainsi, la réaction 1 qui dégage le plus de chaleur, quelle que soit l'amine considérée, ne se produit pas.

Mais si, au lieu de considérer les réactions 1 et 2, l'on considère les réactions suivantes :



on voit que, dans les mêmes conditions, la réaction 4 dégage toujours plus de chaleur que la réaction 3, puisque la formation du bicarbonate de potasse, depuis le carbonate neutre, dégage de la chaleur ; or, en discutant la forme des courbes représentant la vitesse de carbonatation d'un mélange de carbonate d'amine et de chlorure de potassium, nous avons vu que la forme de ces courbes s'explique aisément si l'on admet, dans le mélange en carbonatation, la présence d'amine et d'acide carbonique libres, l'amine libre dominant au commencement de la carbonatation et l'acide carbonique à la fin : on peut donc admettre que c'est suivant l'équation 4 que l'acide carbonique réagit sur le chlorure de potassium en présence des carbonates d'amines. Enfin, la réaction répond encore au maximum thermique, s'il se forme d'abord, suivant l'équation 1 ou l'équation 3, du carbonate neutre de potasse qui se transforme ensuite en bicarbonate, grâce à l'acide carbonique libre provenant de la dissociation du carbonate d'amine.

Les chlorhydrates d'amines qui prenaient naissance dans ces réactions, se dissociaient partiellement ainsi que l'a démontré l'expérience suivante : cinq tubes égaux contenant chacun une dissolution d'une molécule de chlorhydrate d'amine dans 9,5 mol. d'eau, teintée en bleu par du

tournesol, ont été abandonnés, après neutralisation rigoureuse par une trace de soude, sous une cloche contenant de l'acide sulfurique étendu, le tout placé dans l'obscurité à une température d'environ 8°. Le contenu du tube renfermant le chlorhydrate de triméthylamine est devenu rose dès le second jour, le quatrième jour il était rouge pelure d'oignon ; après le même temps, le contenu du tube au chlorhydrate d'ammoniaque était devenu rose et celui au chlorhydrate de diméthylamine commençait à le devenir. Le septième jour le tube renfermant le chlorhydrate de monométhylamine commençait à devenir rose. mais le même phénomène ne s'est produit qu'après un mois pour celui d'amylamine. Ainsi, les temps que mettent les chlorhydrates à s'acidifier dépendent à la fois de leur chaleur de formation et de la volatilité de l'amine composante.

Ces expériences permettent d'expliquer ce fait, qu'une double molécule de chlorure de potassium en présence d'une double molécule d'amine et d'un excès d'acide carbonique ne donnent jamais naissance à une double molécule de bicarbonate de potasse. En effet, l'acide chlorhydrique provenant de la dissociation des chlorhydrates réagit sur le bicarbonate de potasse formé, pour régénérer du chlorure de potassium, et cette réaction qui, tous corps dissous, dégage de la chaleur, agit en sens inverse de l'éq. 4 ; ces deux réactions (les réactions directes et inverses) se produisent du reste simultanément et chacune avec sa vitesse propre, qui diminue pour la réaction directe et augmente pour la réaction inverse à mesure que la carbonatation avance, a cause de l'augmentation des quantités de chlorhydrate d'amine et de bicarbonate de potasse formés et aussi à cause de la diminution des quantités d'amine et de chlorure de potassium restant en présence dans le mélange : l'équilibre a lieu et la limite est atteinte quand ces deux vitesses sont égales. Cette limite une fois atteinte, on peut conserver le mélange pendant plusieurs mois, même le

chauffer plusieurs heures à 100° et le refroidir brusquement ensuite, sans que l'état final soit troublé : mais à la condition d'opérer dans des vases fermés, *pleins de liquide*, ou n'ayant, au plus, qu'une fort petite chambre d'air. Voici du reste les résultats des expériences faites à ce sujet.

	COEFFICIENTS de décomposition DU CHLORURE DE POTASSIUM	
	du liquide normal.	du liquide conservé.
Liquide d'une expérience avec la diméthylamine (systèmes dissous), conservé pendant 90 jours à la température ordinaire	0,78	0,80
Liquide provenant de l'action d'un excès de carbonate de triméthylamine sur le chlorure de potassium, conservé pendant 80 jours.....	0,92	0,90
Le même, chauffé pendant 6 h. à 100° et refroidi brusquement.....	0,92	0,90
Liquide qui provient d'une expérience faite avec le carbonate d'amylamine (systèmes dissous), conservé pendant 82 jours.	0,90	0,91
Le même, chauffé pendant 50 h à 100° et refroidi brusquement ensuite.....	0,90	0,88

En général, la vitesse d'une réaction chimique augmente, pour une même température, avec la chaleur dégagée dans cette réaction : donc, la vitesse de la réaction directe, 4¹⁾, doit être d'autant plus grande que la chaleur de formation du chlorhydrate d'amine est elle-même plus grande ; de plus, le coefficient de dissociation d'un chlorhydrate diminue, toutes choses égales d'ailleurs, comme on l'a vu plus haut, quand la chaleur de formation de celui-ci augmente ; or, la diminution du coefficient de dissociation du chlorhydrate a pour effet de diminuer la vitesse de la réaction inverse ; donc, si le chlorure de potassium, l'amine et l'acide carbonique réagissent effec-

1) Voir p. 65.

tivement suivant l'éq. 4, le coefficient de réaction doit être d'autant plus grand que la chaleur de formation du chlorhydrate de l'amine considérée est elle-même plus grande : cette conséquence est pleinement vérifiée pour les trois amines du méthyle, mais elle ne se vérifie pas quand on compare les coefficients de réaction, obtenus avec ces amines, à ceux qui donnent l'ammoniaque ou la monoamylamine ; il est vrai que la première de ces bases n'est pas une amine et que le radical alcoolique de la seconde est assez éloigné du méthyle : ce qui empêche une comparaison rigoureuse ⁽¹⁾.

On remarque aussi, en examinant les tableaux résumant mes expériences, que les coefficients de réaction des systèmes dissous ne concordent pas avec ceux trouvés pour les systèmes précipités. Ce fait d'expérience est facile à interpréter ; en effet, dans les systèmes précipités intervient le principe des surfaces de séparation ⁽²⁾ et la vitesse de la réaction inverse dépend à la fois de la quantité de bicarbonate de potasse en solution et de la surface totale des cristaux de bicarbonate formés ; si la quantité de bicarbonate en solution est réduite à un minimum relatif — comme dans le cas de la diméthylamine — le coefficient de réaction doit être, et est, en effet, sensiblement supérieur en système précipité qu'en système dissous.

Les mêmes tableaux, dont il vient d'être question, nous montrent également que le coefficient de réaction x augmente avec le nombre n de molécules d'amine mélangées à une molécule de chlorure de potassium. Or, il doit en être ainsi, puisque dans ce cas ($n > 1$) la vitesse de la réaction directe est plus grande que quand $n = 1$, cette vitesse augmentant avec le produit $(n - x)(1 - x)$ des masses d'amine et de chlorure de potassium réagissant et que,

⁽¹⁾ Il est probable que le coefficient k , dans l'expression d'une vitesse de réaction, $v = kM$ (M étant le produit des masses réagissantes), reste sensiblement constant, pour un même genre de réactions, avec les amines renfermant un même radical alcoolique, mais que ce coefficient change avec ce radical.

⁽²⁾ Berthelot. *Essai de méc. chim.*, II, p. 97.

d'un autre côté, la tension de dissociation du chlorhydrate d'amine, formé dans la réaction, est diminuée à cause de l'augmentation de la quantité d'amine libre provenant de la dissociation de son carbonate : ce qui a pour effet de diminuer la vitesse de la réaction inverse. Ainsi, quand le rapport de l'amine au chlorure de potassium augmente, la vitesse de la réaction directe augmente également, tandis que celle de la réaction inverse diminue : donc, le coefficient de réaction doit augmenter. L'expérience vérifie cette conclusion.

Nous avons considéré jusqu'ici l'action des carbonates d'amines sur le chlorure de potassium en présence d'un excès d'acide carbonique; cependant ces carbonates agissent également seuls sur le chlorure de potassium. Ainsi, en agitant pendant trois jours un mélange d'une molécule de carbonate intermédiaire d'amyamine ($A_2H^2C^5H^{11}$)² 1,30 CO^3H^2 en solution alcoolique et de 6 doubles molécules de chlorure de potassium (lequel était un peu soluble dans la solution alcoolique employée), on a trouvé, à la fin de l'expérience, que le degré de carbonatation du carbonate d'amyamine avait été réduit de 1,30 à 1,12 et que 21 centièmes d'une double molécule de chlorure de potassium avaient été transformés en bicarbonate de potasse. En traitant, dans les mêmes conditions, un mélange formé d'une double molécule de chlorure de potassium et d'une molécule de carbonate neutre d'amyamine en solution alcoolique, le coefficient de réaction a été trouvé égal à 0,07 et le degré de carbonatation du carbonate d'amyamine a été réduit de 1 à 0,93. Dans les réactions précédentes, il s'était formé du bicarbonate de potasse: il faut en conclure que les carbonates, dont le degré de carbonatation est inférieur au sesquicarbonate, renferment déjà de l'acide carbonique libre. Ces deux dernières expériences montrent aussi que, plus le degré de carbonatation d'un carbonate d'amine est faible, moins ce carbonate a d'action sur le chlorure de potassium : ce qui paraît dû à la prépondérance de l'amine libre sur l'acide carbonique libre dans les carbonates inférieurs.

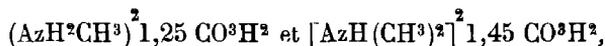
III.

En conservant les tubes dont il a été question dans l'expérience citée à la page 65, environ un an après que le tube renfermant le chlorhydrate d'amylamine était rouge pelure d'oignon et en titrant ensuite l'acide libre, j'ai trouvé, pour les différents chlorhydrates, les nombres suivants ⁽¹⁾.

CHLORHYDRATES.	NOMBRE DE MOLÉCULES HCl LIBRES pour 10,000 molécules de chlorhydrate.	PRODUIT DE CES NOMBRES par la chaleur de formation du chlorhydrate correspondant.
Monométhylamine	25	650
Diméthylamine.....	33	762
Triméthylamine.....	49	852
Monoisoamylamine.....	27	735

Ainsi, le nombre de molécules d'amines qui peuvent s'échapper, dans un temps très long, d'une solution primitivement neutre de leurs chlorhydrates, n'est pas tout à fait inversement proportionnel à la chaleur de formation de ceux-ci ; ce résultat paraît avoir pour cause la différence de volatilité des amines considérées.

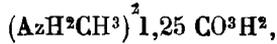
Les tableaux (rapportés dans le précédent chapitre) résumant les chaleurs de formation des sels d'amines, montrent que les chaleurs de formation des carbonates intermédiaires de mono et de diméthylamine,



sont respectivement égaux à $17^{\text{Cal}},6$ et $15^{\text{Cal}},4$ (voy. page 56) ; depuis les carbonates neutres correspondants, ces chaleurs seraient respectivement, $17,6 - 16,4 = 1^{\text{Cal}},2$ et $15,4 - 13,0 = 2^{\text{Cal}},4$, tandis que la chaleur de formation du bicar

¹ La solution de chlorhydrate d'ammoniaque était évaporée à sec.

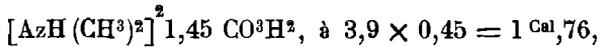
bonate de monométhylamine, depuis le carbonate neutre, est égale à $2^{\text{Cal}},7$ et celle du bicarbonate de diméthylamine à $3^{\text{Cal}},9$. Si le carbonate neutre et le bicarbonate étaient les seuls carbonates d'amines pouvant exister en solution, la chaleur de formation du carbonate intermédiaire de monométhylamine,



devrait être, depuis le carbonate neutre, égale à

$$2,7 \times 0,25 = 0^{\text{Cal}},67$$

et celle du carbonate,



en supposant que les carbonates intermédiaires fussent des mélanges de carbonates neutres et de bicarbonates d'amines; la différence entre ces nombres et les nombres $1^{\text{Cal}},2$ et $2^{\text{Cal}},4$, trouvés par expérience, semble indiquer qu'il existe réellement des carbonates intermédiaires définis (tel que le sesquicarbonate, par exemple), entre les carbonates neutres et les bicarbonates des amines considérées. Mais l'excès de la chaleur de formation trouvée, sur celle calculée, pour ces solutions de carbonates intermédiaires, peut aussi s'expliquer autrement. En effet, ces carbonates étant en dissociation partielle dans leurs solutions, renferment une quantité d'amine libre qui devient négligeable pour un degré de carbonatation suffisamment avancé: il en résulte qu'en carbonatant une solution de carbonate neutre d'amine, il se forme d'abord une certaine quantité de carbonate et de bicarbonate d'amine aux dépens de l'amine libre et du carbonate neutre que renferment ces solutions, puis, quand la proportion de l'amine libre devient négligeable, par suite de l'avancement de la carbonatation, il ne se forme plus que du bicarbonate d'amine aux dépens du carbonate neutre que contient encore la solution: la première phase de la carbonatation doit donc dégager, pour une même quantité d'acide carbonique fixée, plus de chaleur que la seconde.

APPENDICE A LA SECONDE PARTIE.

I.

ACTION DE QUELQUES SELS DE POTASSIUM ET DE SODIUM SUR LES SELS
CORRESPONDANTS DE TÉTRAMÉTHYLAMMONIUM.

Sur les conseils de M. Willm, j'ai opposé l'hydrate de tétraméthylammonium (qui est, comme on sait, une base puissante comparable à la potasse et à la soude), ainsi que son sulfate et son chlorure, aux sels correspondants de potassium et de sodium, dans le but de comparer les résultats obtenus et la nature des réactions à ceux que m'ont donnés les amines précédemment étudiées.

L'hydrate de tétraméthylammonium a été préparé en suivant la méthode connue, qui consiste à traiter l'iodure de tétraméthylammonium par l'oxyde d'argent humide en présence d'une assez grande quantité d'eau. L'iodure lui-même a été obtenu en traitant une solution alcoolique de triméthylamine par l'iodure de méthyle (molécule pour molécule), puis en faisant cristalliser dans l'eau le précipité lavé à l'alcool et exprimé entre des doubles de papier; ainsi préparé, cet iodure renfermait 63,0 % d'iode tandis que la théorie en exige 63,17.

Le bicarbonate de tétraméthylammonium se prépare en carbonatant à refus une solution un peu concentrée d'hydrate; en analysant la solution obtenue dans ces conditions, j'ai trouvé que le degré de carbonatation surpassait de quelques millièmes le terme de bicarbonate.

Le carbonate neutre se prépare en mélangeant des quantités équivalentes de bicarbonate et d'hydrate.

Le chlorure et le sulfate s'obtiennent en neutralisant les carbonates ou l'hydrate par les acides correspondants.

Les chaleurs de formation des sels de tétraméthylammonium, consignées dans le tableau suivant, ont été obtenues

nues en suivant les méthodes décrites dans la seconde partie de ce travail. Toutes les déterminations ont été faites en présence de 150 H²O pour une double mol. d'hydrate.

Chaleur de formation des sels de tétraméthylammonium.

S E L S.	CHALEUR DÉGAGÉE.			Moyenne ⁽²⁾ corrigée.	Tempé- rature.
	I.	II.	III.		
Chlorure (1).....	27,57	27,47	27,59	27,6	25°
Carbonate.....	18,72	18,68	»	19,1	12°
Bicarbonate.....	19,74	19,61	19,74	20,9	22°

Pour exécuter les expériences de doubles décompositions dont il sera question dans cet appendice, l'on a fait réagir des poids équivalents des sels à la température ordinaire ; le sel de tétraméthylammonium était employé en solution aqueuse. Après un certain temps, durant lequel on agitait fréquemment, le mélange était coulé dans un volume connu d'alcool absolu, employé en quantité suffisante pour obtenir un mélange d'une richesse alcoolique d'environ 95 % ; après agitation énergique et dépôt de quelques heures, ce mélange était filtré, le précipité lavé à l'alcool absolu et analysé ; les nombres obtenus étaient corrigés, d'après des essais préliminaires, de la solubilité, dans le liquide alcoolique, des sels précipités.

Dans un certain nombre de ces expériences, l'on a cherché à la fois le coefficient de la réaction directe des deux sels opposés et le coefficient de la réaction inverse, obtenu en opposant les deux nouveaux sels provenant de la double décomposition de ceux opposés dans la réaction directe : quand les réactions sont faites dans les mêmes conditions, ces deux coefficients doivent être complémentaires.

¹ M. Thomsen a trouvé 27,5 (Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*, p. 64)

² Pour faire accorder ces déterminations avec les chaleurs de formation du carbonate et du bicarbonate de potasse, déterminées par M. Berthelot (voir p. 54).

Voici le résumé des expériences faites.

a) *Hydrate de tétraméthylammonium*. — La solution aqueuse de ce corps peut être concentrée rapidement à feu nu jusqu'à consistance presque sirupeuse : par refroidissement, ce liquide concentré abandonne alors des cristaux d'hydrate ou se prend même en masse. Cette expérience montre bien combien est grande la stabilité de l'hydrate de tétraméthylammonium.

La solution d'hydrate dont j'ai fait usage renfermait 2,15 mol. par litre. L'alcool à 96-97 % dissout environ 0^{gr},43 de chlorure de potassium et 1^{gr},52 de chlorure de sodium par litre. Les précipités formés dans ces expériences (après addition d'alcool) renfermaient une trace de carbonates alcalins provenant d'une faible carbonatation à l'air pendant les manipulations.

Pour faire les réactions inverses, l'on a employé une solution alcoolique de potasse à 1,75 mol. par litre, une solution aqueuse de chlorure de tétraméthylammonium à 2,75 mol. et une solution de sulfate de tétraméthylammonium à 0,915 mol. par litre; la solubilité du sulfate de potasse dans l'alcool à 94 % a été trouvée égale à 0^{gr},05 environ par litre.

Le tableau suivant résume les expériences faites avec l'hydrate de tétraméthylammonium.

AZ (CH³)⁴ OH (*systèmes dissous*).

RÉACTIONS.	COEFFICIENTS		CHALEUR dégagée (réact. direc.)
	directs.	inverses.	
2KCl en 1 heure	0,109	»	+ 0 Cal,1
en 18 »	»	0,892	»
en 25 »	0,119	»	»
2NaCl en 24 »	0,227	»	+ 0 ,1
KSO en 18 "	»	1,000	- 0 ,4

Dans ce tableau ainsi que dans les tableaux suivants, la

chaleur dégagée dans la réaction directe a été calculée d'après les nombres consignés dans le premier tableau (voir page 73), *en supposant une réaction totale.*

b) *Carbonate neutre et tétraméthylammonium.* — L'éther ordinaire ne précipite pas ce corps de sa solution alcoolique.

En bicarbonatant une solution étendue de ce corps, j'ai trouvé que la loi de la vitesse d'absorption de l'acide carbonique, en fonction de la quantité de cet acide déjà absorbée, était analogue à celle du carbonate de potasse (voy. à la fin de ce travail, planche I).

Pour faire les expériences de doubles décompositions des sels alcalins avec le carbonate de tétraméthylammonium (réactions directes), l'on a fait usage de solutions aqueuses de ce carbonate, à des concentrations diverses : 1,29 mol. par litre dans les expériences avec le chlorure de potassium, 1,16 dans celles avec le chlorure de sodium, 1,08 dans celles avec le sulfate de soude et 0,46 mol. par litre dans les essais avec le sulfate de potasse ; les nombres suivants ont permis de faire les corrections des dosages des carbonates formés.

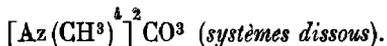
Solubilités dans un litre d'alcool à 94-95 %.

Carbonate de potasse.....	0 ^{gr} ,26
Carbonate de soude.....	0 ,14

Après avoir séché les précipités, formés par addition d'alcool aux liquides des expériences, on a trouvé pour perte au rouge sombre et sur l^{er} de ces précipités secs, 0^{gr},002 dans les expériences avec le chlorure de potassium, le chlorure de sodium, le sulfate de soude et 0^{gr},001 dans celles avec le sulfate de potasse : c'est-à-dire que ces pertes étaient complètement négligeables. On n'a du reste observé, ni pendant le séchage, ni pendant la calcination, aucune odeur de triméthylamine : il en résulte que dans ces expériences il ne s'était pas formé de sels doubles, stables dans l'alcool, renfermant des sels de tétraméthylammonium.

Pour la série des réactions inverses, l'on a fait usage des mêmes solutions de sels de tétraméthylammonium que dans les réactions analogues de la série (a) ; il en sera de même pour les expériences de la série suivante (c).

Voici les résultats des expériences faites avec le carbonate de tétraméthylammonium :



RÉACTIONS.	COEFFICIENTS		CHALEUR dégagée (réact. direc.)
	directs.	inverses.	
2KCl en 28 heures	0,865	»	+ 1Cal,2
en 20 minutes	0,876	0,117	»
2NaCl en 28 heures	0,967	^	1 ,5
K ₂ SO ₄ en 24 »	»	1,000	0 ,7
en 25 minutes	0,012	»	»
en 3 »	»	0,988	»
Na ₂ SO ₄ en 25 »	0,307	0,700	0 ,7

c). *Bicarbonate de tétraméthylammonium*. — Ce corps peut s'obtenir à l'état cristallisé en soumettant sa solution aqueuse concentrée, étendue d'alcool, contenue dans un petit flacon ouvert placé au fond d'un flacon plus grand, à large ouverture, bouché et contenant un peu d'éther ordinaire : les vapeurs d'éther distillent lentement dans la solution alcoolique du sel, qui, vu son insolubilité dans l'éther, se sépare à l'état cristallisé. On obtient ainsi, soit des tablettes hexagonales soit de longues aiguilles ; ces cristaux paraissent appartenir au système clinorhombique ; dès qu'on les sépare de leur eau-mère ils tombent en déliquescence. Dans les mêmes conditions, le sulfate de tétraméthylammonium cristallise soit en octaèdres rhombiques très durs, soit en longues aiguilles ; le chlorure donne des cristaux feuilletés qu'on peut également obtenir par refroidissement de sa solution aqueuse concentrée à chaud. Tous ces sels sont très déliquescents.

La concentration des solutions aqueuses de bicarbonate de tétraméthylammonium, dont j'ai fait usage dans les réactions directes, sont : 3,69 mol. par litre pour l'expérience avec le chlorure de potassium (système précipité) ; 1,61 mol. avec le même chlorure, mais en solution étendue ; 1,33 mol. avec le chlorure de sodium et le sulfate de soude et 1,02 mol., par litre, avec le sulfate de potasse. En composant un mélange renfermant les quatre sels de réaction (2KCl, syst. diss.), pour un coefficient de réaction égal à 0,9 et en étendant ensuite le mélange d'alcool pour obtenir une richesse alcoolique de 91 %, l'on a trouvé 1^{er}.15 pour la solubilité du bicarbonate de potasse dans un litre de ce mélange ; avec le bicarbonate de soude, l'on a trouvé une solubilité de 0^{es}.42 par litre d'alcool à 90 %.

Le tableau suivant montre la perte au feu subie par les précipités obtenus dans les doubles décompositions, après addition d'alcool aux mélanges ; ces précipités ont été séchés préalablement à une très douce chaleur.

EXPÉRIENCES.	PERTE AU FEU.	
	Trouvée.	Calculée.
2KCl (sys. préc.) en 27 h.....	0,305	0,295
2KCl (sys. diss. réa. inv.) en 15 m.....	0,293	0,291
2NaCl (réa. dir.) en 15 m.....	0,366	0,355
K ₂ SO ₄ (réa. dir.) en 27 h.....	0,019	0,007

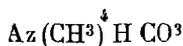
La perte au feu calculée, a été obtenue en supposant la totalité du potassium ou du sodium titrant à l'état de bicarbonate de potasse ou de soude.

Ainsi, de même que dans la série des expériences précédentes (b), il ne s'est pas formé ici de sels doubles, stables dans l'alcool, renfermant des sels de tétraméthylammonium et de potassium ou de sodium ; les petites différences qui existent entre les nombres observés et calculés, peuvent

provenir de ce que les précipités, séchés à une douce chaleur, retiennent encore un peu d'alcool.

Voici maintenant les coefficients de réaction obtenus dans ces expériences de doubles décompositions ; à l'exception des deux premières, qui ont été faites en solutions concentrées (systèmes précipités), toutes les autres ont été faites en solutions étendues (systèmes dissous).

Dans ce tableau, ainsi que dans les tableaux précédents, les chaleurs dégagées, inscrites dans la dernière colonne, sont calculées, comme je l'ai déjà dit, d'après les chaleurs de formation des sels *en liqueur étendue* ; les résultats ne sont plus les mêmes, si l'on suppose que ces sels existent dans leurs solutions à l'état d'hydrates partiellement dissociés, ainsi qu'on le verra plus loin, dans la théorie de ces réactions.



RÉACTIONS.	COEFFICIENTS		CHALEUR dégagée (réact. direc.)
	directs.	inverses.	
2KCl en 27 h. (sys. pré.).....	0,935	»	+ 1Cal,2
en 4 h. (sys. pré.).....	0,956	»	»
en 15 m (sys. dis.).....	0,930	0,080	»
2NaCl en 15 m.....	0,948	0,041	1 ,4
K ² SO ⁴ en 27 h.....	0,022	0,994	0 ,7
en 25 m.....	0,025	»	»
Na ² SO ⁴ en 1 h.....	0,224	»	0 ,6

II.

THÉORIE DES RÉACTIONS PRÉCÉDENTES.

En versant dans une grande quantité d'eau, teintée en rose par quelques gouttes de teinture de phénolphtaléine et une trace de soude, une solution concentrée, également teintée en rose, d'un chlorhydrate d'amine, le mélange se décolore instantanément.

Cette expérience prouve que la tension de dissociation des chlorhydrates d'amines augmente avec la dilution des solutions. Ce résultat est d'ailleurs conforme à ces sortes de phénomènes ; car, si la dissociation d'un corps composé est due à l'énergie calorifique — laquelle est constante pour une température déterminée — et si la recombinaison des corps, séparés par dissociation, est due à l'énergie chimique, celle-ci doit diminuer avec la dilution, par suite de la plus grande séparation des corps dissociés les uns des autres, de l'interposition d'un plus grand nombre de molécules neutres et enfin, à cause de la stabilité plus grande des hydrates que peuvent former, en présence d'un excès d'eau, les corps dissociés : l'énergie calorifique restant constante et l'énergie chimique de recombinaison diminuant avec la dilution, la tension de dissociation ou la décomposition du corps doit augmenter avec celle-ci.

Rien de pareil ne s'observe avec les sels alcalins¹ et de tétraméthylammonium.

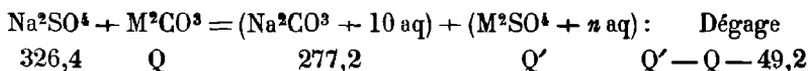
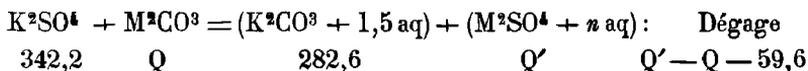
Ainsi, la limitation des doubles décompositions qui nous occupent n'est pas due à un phénomène de dissociation des sels à acides forts, qui y prennent part, en acides libres et en bases libres⁽²⁾; nous avons vu qu'il ne se formait pas non plus de sels doubles, dans ces réactions (du moins de sels doubles stables dans l'alcool). Il est donc très probable que la cause de la limitation de ces réactions soit due à la formation d'hydrates, partiellement dissociés, des sels réagissant.

Considérons d'abord les réactions entre les sulfates alcalins et le carbonate neutre de tétraméthylammonium. En supposant que les hydrates de ces sels aient, dans leurs solutions, une tension de dissociation à la température de

1 J'entends les sels à acides forts; en versant une solution concentrée et neutre d'acétate de soude, par exemple, dans une grande quantité d'eau chaude également neutre, le mélange devient légèrement alcalin à la phenolphthaleine.

2 On peut concevoir que quand un sel se dissocie en présence de l'eau, l'énergie calorifique sépare le radical électro-positif du radical électro-négatif de ce sel, et que les deux radicaux séparés s'unissent ensuite aux éléments de l'eau, pour former l'acide libre et la base libre.

l'expérience, c'est-à-dire qu'une petite quantité de ces sels puisse exister à l'état anhydre dans ses solutions ⁽¹⁾, nous aurons, en représentant le tétraméthylammonium par M et en écrivant au-dessous de chaque corps sa chaleur de formation à l'état solide :



Comme l'expérience prouve que la première de ces réactions est presque nulle, il faut en conclure que l'on a sensiblement

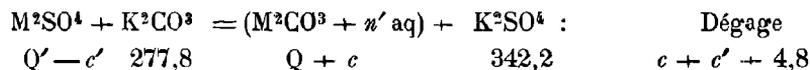
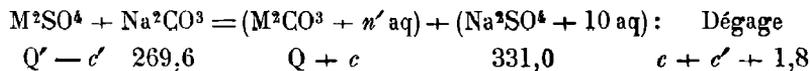
$$\text{Q}' - \text{Q} - 59,6 = 0 \quad ;$$

d'où l'on tire

$$\text{Q}' - \text{Q} - 49,2 = 10,4 \quad ,$$

chaleur positive qui indique que la seconde réaction, avec le sulfate de soude, doit avoir lieu : ce que l'expérience vérifie.

Les réactions inverses des précédentes sont, en supposant que les hydrates des sels formés dans les réactions directes ont une tension de dissociation, comme ceux des sels qui leur ont donné naissance,



c et c' étant les chaleurs d'hydratation du carbonate et du sulfate de tétraméthylammonium et $\text{Q}' - \text{Q}$ étant égal à $59^{\text{cal}},6$, d'après ce qu'on a vu plus haut.

¹ Berthelot. *Essai de méc. chim.*, II. p. 174 et 715.

Ainsi, avec le sulfate de potasse la réaction inverse dégage de la chaleur, et, comme la réaction directe est presque nulle, cette réaction inverse doit être totale ou sensiblement : c'est ce que l'expérience confirme. Mais la réaction inverse est également possible avec le sulfate de soude : donc, il doit se produire, en opposant ce sel au carbonate de tétraméthylammonium, un certain équilibre : ce résultat est également confirmé par l'expérience.

Les phénomènes d'équilibres chimiques qui ont été observés dans les autres réactions essayées et rapportées dans cet appendice, doivent avoir des causes analogues ; mais je crois inutile d'insister sur ce sujet, les chaleurs de formation des sels de tétraméthylammonium n'étant pas connues à l'état solide.

En résumé, l'ensemble des résultats obtenus en opposant les sels alcalins à ceux de tétraméthylammonium, montrent que l'énergie basique de l'hydrate de ce dernier se rapproche plus de la soude que de la potasse. Enfin, tandis que les carbonates de tétraméthylammonium donnent, avec le chlorure de potassium, des doubles décompositions sensiblement totales, les bicarbonates d'amines dépassent rarement le coefficient 0,5, dans les mêmes conditions.



TROISIÈME PARTIE.

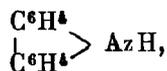
HISTORIQUE.

Dans cette troisième partie de mon travail je me propose d'étudier la décomposition pyrogénée brusque des amines.

Sans parler des travaux classiques de M. Berthelot⁽¹⁾, qui a montré que les décompositions pyrogénées des hydrocarbures sont très souvent endothermiques, il faut citer les décompositions pyrogénées de l'éthylamine et de la méthylamine par Wurtz⁽²⁾ qui, pour la méthylamine, a exprimé la réaction ayant lieu à la chaleur rouge, par l'équation,



M. C. Graebe⁽³⁾ trouva que la décomposition de l'aniline, à la température du rouge, donne surtout de l'hydrogène, de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique ainsi qu'une petite quantité de carbazol,



dont la formation est beaucoup plus abondante quand, au lieu d'aniline, on emploie la diphenylamine. Avec la diphenylméthylaniline, le même auteur obtint du carbazol et aussi du benzonitrile. M. R. Nietzki⁽⁴⁾, en faisant passer la diméthylaniline en vapeur dans un tube en porcelaine contenant des fragments de verre et chauffé au rouge

(1) *Essai de méc. chim.*, II, p. 136.

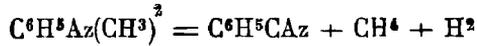
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. 30 (3^e série), p. 454 et 473.

(3) *Berichte der deutschen chem. Ges.*, 5, p. 376.

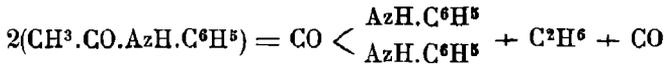
(4) *Berichte der deutschen chem. Ges.*, 10, p. 474.



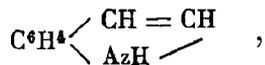
sombre, obtint, comme produit principal, du benzonitrile :



En faisant passer lentement des vapeurs d'acetaniline dans un tube chauffé au rouge clair, le même auteur obtint de la diphenylurée :



Enfin, MM. A. Baeyer et H. Caro ¹⁾, dans leur recherches sur la décomposition pyrogénée des anilines et toluidines substituées, trouvèrent que la diéthylorthotoluidine donne naissance à une grande quantité d'indol



tandis que la diéthylparatoluidine n'en donne pas ; ces savants montrèrent ainsi l'influence de la constitution d'un corps, sur les produits de sa décomposition pyrogénée.

Comme la précédente, cette troisième partie de mon travail est divisée en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré aux appareils et méthodes employés ; le second contient les résultats numériques ; le troisième est destiné à une théorie générale des décompositions brusques, trouvant son application dans la décomposition pyrogénée des amines.

CHAPITRE I.

Quand on se propose d'étudier la décomposition d'un corps, il est utile de connaître sa chaleur de formation depuis les éléments, pour en tenir compte dans la discussion des réactions qui se produisent pendant cette décomposition.

¹⁾ *Berichte der deutschen chem. Ges.* p. 1262

Dans mon cas particulier il suffisait, pour déterminer la chaleur de formation des amines, de déterminer la chaleur de combustion de celles-ci. Ces déterminations étaient plus difficiles qu'elles ne semblaient *a priori* et demandaient à être très bien conduites pour donner des résultats concordants.

Quand une amine brûle dans l'oxygène pur, elle donne des quantités très notables de composés nitrés ; brûlée dans l'air ordinaire elle donne, par contre, des quantités très appréciables d'acide cyanhydrique, lequel se forme encore quand on opère la combustion dans un mélange de 30 volumes d'oxygène plus 70 volume d'azote ; avec un mélange comburant composé de 40 vol. O + 60 vol. Az, il ne s'en forme plus que des traces ; enfin, il ne se forme plus d'acide cyanhydrique, quand on brûle l'amine dans un mélange composé de volumes égaux d'oxygène et d'azote. D'autre part, les composés nitrés, qui ne se forment qu'en fort petites quantités avec ce dernier mélange, augmentent notablement avec le mélange ⁽¹⁾ 60 vol. O + 40 vol. Az.

Il résulte de cette série d'observations que pour brûler les amines dans les meilleures conditions possibles, il faut opérer cette combustion avec un mélange de 50 vol. d'oxygène plus 50 vol. d'azote, soit un mélange de 100 vol. d'air plus 58 vol. d'oxygène.

En cherchant à faire brûler les amines gazeuses dans un petit ballon muni d'un bouchon à trois trous, dont l'un servait à l'introduction du tube amenant l'amine, l'autre au tube amenant le mélange comburant (50 vol. O + 50 vol. Az), le troisième au tube de sortie des produits de la combustion, j'ai trouvé, après avoir enflammé l'amine à l'extrémité du tube, remis le bouchon en place et plongé le tube de sortie de quelques millimètres dans l'eau, que cette combustion se faisait très incomplètement et par une série de petites explosions. La combustion était au contraire régulière, quand on terminait le tube d'arrivée de l'amine par une ouver-

¹⁾ Ces remarques s'appliquent surtout aux amines gazeuses (à la température ordinaire) contenues dans la méthylamine commerciale.

ture capillaire, en fondant partiellement son extrémité. Cependant, même dans ce cas, la flamme s'éteignait encore quelquefois brusquement. J'ai alors imaginé de terminer l'extrémité du tube par une spirale en platine plongeant dans la flamme pendant la combustion : dans ce dernier cas, la combustion était très régulière et la flamme ne s'éteignait jamais.

Combustion des amines. — Pour brûler les amines gazeuses, je me servais d'un chalumeau composé de deux tubes concentriques ; le tube extérieur A servait à l'entrée du comburant et le tube intérieur B, terminé par une spirale de platine, à l'entrée de l'amine ; ce tube était capillaire à son extrémité *c*.

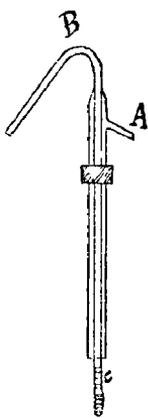


Fig. 5.

La combustion se faisait dans la chambre calorimétrique ¹⁾ de M. Berthelot ²⁾ ; la valeur en eau du calorimètre avec ses accessoires a été déterminée avec soin ; cette valeur en eau était, dans mes expériences, de 967^{gr}. La première enceinte en fer-blanc était couverte avec un morceau de carton recouvert d'une feuille d'étain et percé d'ouvertures pour laisser passer les tubulures de la chambre, et d'une fente semi-circulaire pour permettre l'agitation de l'eau du calorimètre à l'aide du thermomètre. Le calorimètre, employé dans ces expériences, était un gobelet en verre mince de Bohême d'environ un litre et demi de capacité ; les enceintes entourant ce calorimètre étaient celles de l'appareil de M. Berthelot ³⁾.

La loi du refroidissement a été déterminée d'après la méthode de M. Berthelot ⁴⁾ ; cependant, dans les limites de

¹⁾ Par surcroît de précautions, j'avais argenté cette chambre extérieurement pour éviter toute perte de radiations ; une petite surface non argentée permettait de voir dans l'intérieur de la chambre.

²⁾ *Essai de méc. chim.*, I, p. 246.

³⁾ *Même ouvrage*, p. 140.

⁴⁾ *Même ouvrage*, p. 208.

température (15° - 20°) et les conditions où j'opérais, la quantité dr dont se refroidissait l'eau du calorimètre dans le temps dt , pouvait se représenter par la formule

$$\frac{dr}{dt} = a + 0,00315\delta + 0,00045\delta_1, \quad ,$$

δ étant la différence de température entre le calorimètre et l'enceinte et δ_1 , celle entre le calorimètre et l'air ambiant ; a , est une constante qui varie un peu avec les conditions atmosphériques et qu'on peut attribuer à la faible évaporation de l'eau de calorimètre ; sa valeur — qui a été déterminée pour chaque expérience par une observation de 10 à 15^m, à la température moyenne de l'expérience définitive — était, en moyenne, de 0^o,0005 environ.

Pour obtenir un courant régulier de l'amine gazeuse dont on se proposait de chercher la chaleur de combustion, l'on remplissait, par déplacement, un flacon d'environ 300^{cc} de cette amine, obtenue en décomposant par la potasse une solution concentrée de son chlorhydrate et en faisant traverser aux vapeurs alcalines formées, deux tubes en U renfermant de la potasse en morceaux ; l'amine était ensuite expulsée de ce flacon en y faisant arriver un courant régulier de mercure, qui s'écoulait par un tube à robinet, effilé à son extrémité, lequel tube communiquait avec un entonnoir que l'on maintenait toujours plein de mercure.

Après avoir observé la marche du thermomètre environ 15 à 20^m avant l'expérience, afin de bien préciser la température initiale, l'on faisait marcher le courant du gaz comburant, préalablement débarrassé d'acide carbonique et d'eau et réglé comme il sera dit plus loin ; puis l'on ouvrait le robinet à mercure, l'on allumait l'amine à l'extrémité du chalumeau et ensuite — la spirale en platine étant un peu rouge — l'on introduisait rapidement celui-ci dans la chambre à combustion, soutenue dans le calorimètre à l'aide d'un support ; l'on observait en même temps l'heure et un aide faisait fonctionner la trompe devant produire une très légère aspiration dans la chambre, pendant la combustion.

Les produits de la combustion étaient reçus dans une série de cinq tubes en U d'environ 70^{cc} de capacité; les deux tubes extrêmes renfermaient de la ponce sulfurique, les trois moyens de la ponce imbibée d'une lessive concentrée de potasse (densité. = 1,47). Je m'étais assuré, par des expériences préliminaires, de la suffisance de ces surfaces absorbantes. Les deux tubes à ponce sulfurique et les premiers tubes à ponce potassée étaient renouvelés à chaque expérience.

Pendant la combustion, qui durait environ 12^m, l'on observait le thermomètre calorimétrique de 2 en 2^m; après l'extinction de la flamme, le thermomètre arrivait assez rapidement à un maximum: tout en laissant marcher le courant de gaz comburant — pour purger la chambre à combustion — l'on continuait d'agiter l'eau du calorimètre pour ne faire la lecture finale que 10^m après ce maximum.

Avant chaque expérience l'on dirigeait le mélange comburant à travers tout l'appareil et l'on réglait la trompe de façon à avoir une légère aspiration dans la chambre à combustion, tout en donnant environ, par minute, trois fois la quantité d'oxygène nécessaire, pendant le même temps, à la combustion de l'amine.

Pour effectuer les corrections du refroidissement l'on faisait $dt = 2^m$ (voy. p. 86) et l'on prenait pour δ et ϵ_1 les moyennes des observations aux temps t^m et $t^m + 2^m$.

Outre ces corrections, l'on tenait encore compte de la petite variation de température apportée par le mélange comburant, dont la température différait de quelques degrés de la température moyenne du calorimètre, pendant l'expérience.

Enfin, l'on tenait compte du refroidissement provenant de l'eau vaporisée dans la chambre calorimétrique et entraînée par le courant gazeux; la majeure partie de cette eau était absorbée par le tube à ponce sulfurique; une petite quantité se condensait néanmoins dans le tube qui liait le prolongement du serpentin de la chambre à combustion au

tube à ponce sulfurique : à la fin de l'expérience, cette petite quantité d'eau condensée extérieurement au calorimètre, était chassée, à l'aide de la flamme d'un bec de Bunsen, dans le tube à ponce sulfurique.

Pour déterminer la chaleur de combustion des amines liquides, on se servait d'une petite fiole F munie d'une mèche d'amianté filé et supportée par un gros fil de platine que l'on introduisait dans le tube d'arrivée T du gaz comburant. La mèche ne dépassait que de 2 mill. environ le col de la fiole et était recourbée pour ne pas y tomber. Les autres opérations étaient du reste conduites comme dans le cas des amines gazeuses.

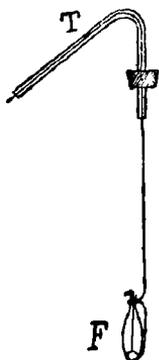


Fig. 6.

Dans mes expériences, l'élévation moyenne de la température du calorimètre était de 4°,5 et le poids de l'acide carbonique formé, dans la combustion des amines, de 1^{er} (1).

Chaleur de volatilisation des amines liquides. — Dans l'amine, contenue dans une ampoule A soufflée à l'extrémité d'un tube, l'on faisait arriver, par le tube T, un courant d'air sec et pur; l'air, chargé de vapeur d'amine, s'échappait par l'ouverture O. L'ampoule reposait, au fond de la chambre calorimétrique, sur une grosse goutte de mercure, et l'air, chargé de vapeur d'amine, après s'être répandu dans la chambre, sortait de cette chambre en traversant le serpentín qui y est fixé. L'ouverture O étant bouchée avec une bague en caoutchouc et l'extrémité libre du tube effilé étant également fermée, on pesait l'appareil et on l'introduisait ensuite, après avoir débouché l'ouverture O, dans la chambre calorimétrique. Ces opérations préliminaires étant terminées, on faisait passer dans l'amine, durant 15 à 20^m, un volume

(1) Du poids d'acide carbonique formé, l'on déduisait le poids d'amine brûlée pendant l'expérience

connu d'air sec à la température ambiante. Une seconde pesée de l'ampoule, faite après l'expérience, donnait le poids de l'amine vaporisée.

Les variations de température du calorimètre étant beaucoup moins grandes dans ces déterminations que dans celles des chaleurs de combustion, les observations thermométriques, pendant ces expériences,⁽¹⁾ se faisaient seulement toutes les 5^m.

Décomposition pyrogénée des amines. — Pour étudier la décomposition pyrogénée des amines à haute température, j'ai fait usage d'un tube en porcelaine, de 0^e,9 de diamètre, placé dans l'axe d'un tube en fer et chauffé sur une longueur d'environ 32^e; aux deux extrémités du tube en porcelaine étaient lutés, avec un lut formé d'un mélange de silicate de potasse et de kaolin, deux tubes en verre dont l'un, servant à l'entrée de l'amine, avait environ 5^e de long, tandis que celui servant à la sortie des produits de la décomposition de l'amine, en avait 40; ces produits de décomposition étaient reçus dans un premier tube à boules, contenant de l'acide sulfurique étendu (20^e B^e), puis dans un second tube à boules et un petit flacon contenant de la potasse (solution à 40^e B^e). Les hydrocarbures formés étaient reçus dans deux cloches, placées sur la cuve à eau; la majeure partie des gaz, formés dans la décomposition, était recueillie dans la première cloche et ce n'est que sur les dernières portions, recueillies dans la seconde cloche, qu'on prélevait le gaz destiné à l'analyse.

Pour les amines gazeuses à la température ordinaire, un volume connu d'une solution titrée du chlorhydrate correspondant, était versé dans un long tube divisé communiquant, d'une part, avec un flacon contenant du gaz d'éclairage légèrement comprimé (à l'aide d'une pression d'eau)

¹ Dans ces expériences le calorimètre se refroidissait; le réchauffement du calorimètre, dû à l'excès de la température de l'air ambiant et de l'enceinte d'eau sur celle du calorimètre, était du reste déterminé, après l'expérience, par une observation thermométrique de même durée que cette expérience.

et, d'autre part, avec un petit ballon chauffé contenant des morceaux de potasse humectés ; à la fin de l'expérience, l'on déterminait la petite quantité de chlorhydrate resté sur les parois du tube divisé.

Deux heures après l'allumage, le fourneau à tubes (chauffé au coke) ayant pris sa température de régime, l'on purgeait l'appareil par un courant de gaz d'éclairage, puis, à l'aide d'une pince à vis, l'on faisait couler, d'une façon uniforme, la solution de chlorhydrate sur la potasse ; l'amine générée, après avoir traversé un tube en U rempli de potasse en morceaux, s'engageait dans le tube en porcelaine. L'on notait la durée de la décomposition en comptant le temps écoulé depuis l'apparition de la première bulle sous la cloche de la cuve à eau, jusqu'au moment où le tube, renfermant la solution de chlorhydrate, était vide.

Les amines liquides étaient vaporisées dans des ampoules chauffées dans une petite étuve *ad hoc* ; les poids de l'ampoule avant et après l'expérience donnaient le poids de l'amine vaporisée.

A la fin des expériences, l'on purgeait une seconde fois l'appareil avec du gaz d'éclairage ; après leur passage dans les tubes à boules, les gaz étaient perdus dans cette opération. Immédiatement après avoir purgé l'appareil, l'on enlevait le tube en porcelaine et l'on prenait la température du milieu du tube en fer à l'aide du pyromètre calorimétrique de Salleron ; pendant cette manipulation, l'une des extrémités du tube était fermée, pendant le chauffage de la masse de platine, par un bouchon en argile et l'autre par une rondelle mobile en fer, fixée à l'extrémité d'une tige de même métal et chauffée en même temps que la masse de platine (157^{es}) qu'elle servait à pousser dans le calorimètre, quand cette masse avait pris la température du tube.

Le premier tube à boules, qui contenait de l'acide sulfurique et dans lequel se rendaient les produits de la décomposition des amines, retenait l'ammoniaque, formée dans cette décomposition, ainsi qu'une petite quantité d'amines

qui étaient décelées par le précipité couleur kermès, que donnait le sulfate concentré, avec la liqueur d'iode. L'on peut attribuer la présence de ces alcaloïdes, dans les produits de la décomposition des amines, soit à l'incomplète décomposition de celles-ci pendant leur passage dans le tube en porcelaine, soit à la formation de nouvelles amines pendant ce passage, soit, enfin, à l'une et à l'autre causes réunies ; dans tous les cas, la proportion de ces alcaloïdes était toujours très faible : ainsi, dans l'expérience faite avec la monoéthylamine, le chlorhydrate, correspondant aux alcalis condensés dans l'acide sulfurique, renfermait 67,3 % H Cl au lieu de 68,25 contenus dans 100 parties de chlorhydrate d'ammoniaque. Après avoir expulsé, par ébullition, l'acide cyanhydrique contenu dans ce premier tube à boules et ajouté le liquide distillé au contenu du second tube (renfermant la lessive de potasse), l'on déterminait alcalimétriquement la quantité d'ammoniaque formée.

L'acide cyanhydrique, formé dans ces décompositions des amines, était retenu par la potasse du second tube à boules et du flacon suivant ; le cyanure de potassium formé était dosé par le procédé de Liebig.

Un appareil d'Orsat, dont l'absorbteur contenait environ deux litres d'acide sulfurique fumant et dont le flacon communiquant avec le bas du tube mesureur était rempli d'une lessive faible de potasse (pour absorber l'acide sulfureux et les fumées d'acide sulfurique formées pendant les manipulations), servait à la détermination des gaz absorbables par l'acide sulfurique fumant. Après cette absorption, le gaz restant, encore composé d'hydrogène, de méthane et d'azote, était analysé dans un eudiomètre de Bunsen. Sur deux échantillons du gaz primitif on dosait l'acétylène par l'oxydure de cuivre ammoniacal⁽¹⁾ et la benzine par l'acide nitrique fumant²⁾. Pour faire ces derniers dosages, on

(1) Dans ces dosages l'on a toujours obtenu le précipité rouge caractéristique.

(2) Sur la cuve à eau, d'après la méthode de M. Berthelot (*Bull. Soc. chim.*, t. 26, p. 105).

introduisait sous une burette à robinet, placée sur la cuve à eau et complètement remplie de gaz, une ampoule contenant le réactif approprié et dont le volume extérieur était exactement connu (par une immersion dans une éprouvette graduée contenant de l'eau); puis, l'on bouchait la burette avec un bouchon en caoutchouc (que l'on enfonçait jusqu'à une limite déterminée de façon à comprimer un peu le gaz) et on laissait l'éprouvette quelques temps plongée dans l'eau de la cuve; ensuite, on ouvrait et fermait plusieurs fois de suite le robinet de la burette pour mettre le gaz à la pression atmosphérique, on agitait fortement pour briser l'ampoule et déterminer l'absorption du gaz absorbable; puis on ouvrait sous l'eau, lavait le gaz intérieur avec celle-ci et laissait l'éprouvette reprendre la température de l'eau de la cuve: le volume initial et le volume du gaz restant étant ainsi déterminés, la différence donnait le volume du gaz absorbé. En retranchant la somme des volumes pour 100, correspondant à la benzine et à l'acétylène, du volume absorbé par l'acide sulfurique fumant, l'on obtenait une différence — en général petite — que l'on comptait comme étant de l'éthylène.

Le charbon libre, formé dans ces décompositions pyrogénées, a été calculé en prenant la différence entre le carbone mis (à l'état d'amine) et le carbone retrouvé dans les produits de la décomposition. La partie de ce charbon entraînée par le courant gazeux, renfermait encore un peu d'hydrogène, même après avoir été chauffée au rouge sombre dans un creuset fermé. Cette tendance du carbone à conserver de l'hydrogène a déjà été observée par M. Berthelot, qui en a conclu que le carbone libre est la limite du composé $C^{n+2} H^2$ quand n augmente indéfiniment⁽¹⁾. Dans certaines expériences, telles que celles faites avec la triméthylamine et la diéthylamine, ce charbon était même mélangé de produits goudronneux.

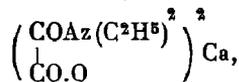
(1) Berthelot. *Essai de méc. chim.*, II, p. 138.

CHAPITRE II.

Les amines du méthyle et l'amylamine, dont on a déterminé la chaleur de combustion et effectué la décomposition pyrogénée, sont précisément celles dont la préparation et l'analyse ont été données dans la première partie de ce travail.

Pour obtenir les monamines tertiaires bien débarrassées de monamines secondaires, il est nécessaire de les traiter a chaud, soit à l'état pur, soit en solution alcoolique, par un excès d'éther oxalique. Dans la préparation de la triméthylamine, je prolongeais ce chauffage pendant deux jours environ à une température de 80° (voy. première partie, page 27). En recevant dans l'acide chlorhydrique étendu les monamines tertiaires non attaquées, l'on obtenait des solutions de chlorhydrates renfermant de l'alcool. Afin d'éliminer l'alcool des solutions de chlorhydrates de triméthylamine et de triéthylamine, ainsi obtenues, je soumettais ces solutions à une ébullition prolongée en ayant soin de remplacer de temps en temps l'eau vaporisée; de ces solutions de chlorhydrates, ainsi débarrassées d'alcool, j'extrayais ensuite l'amine pure.

La diéthylamine, dont j'ai fait usage, a été préparée en décomposant par la potasse solide en poudre (potasse industrielle à 75 % KHO) le diéthylloxamate de chaux,



préparé par MM. Duvillier et Buisine¹⁾, qui ont trouvé, pour sa composition, les nombres suivants :

	CALCULÉ.	TROUVÉ.	
		I.	II.
Az	8,54	»	8,81
Ca	12,19	11,96	»

¹⁾ Sur la séparation des ammoniaques composées, p. 63 (Lille 1880).

L'amine ainsi obtenue, rectifiée sur de la potasse en morceaux, bouillait à 56°,2 à 743^{mm} et son chloroplatinate m'a donné 35,03 % de platine au lieu de 35,07 exigés par la théorie (Pt = 194,87).

La monoéthylamine a été obtenue en décomposant par la potasse la diéthylamide en magnifiques cristaux, également préparée par MM. Duvillier et Buisine ⁽¹⁾.

Le tableau suivant contient les résultats des expériences calorimétriques.

La chaleur de formation f , à pression constante, d'une amine, Az C^b H^{2a}, dont C est la chaleur de combustion à pression constante, est égale à

$$f = 94b + 69a - C;$$

94^{Cal} étant la chaleur de combustion d'un atome de carbone (diamant, C = 12^{gr.}) et 69^{Cal} celle d'une molécule d'hydrogène (H² = 2^{gr.}). La valeur de f , ainsi obtenue, est la chaleur de formation de l'amine depuis le diamant.

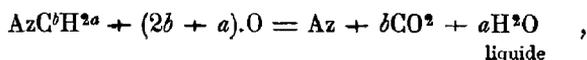
CHALEUR DE COMBUSTION DES AMINES A PRESSION CONSTANTE.

	CHALEUR DE COMBUSTION de la molécule (etat gazeux).					Moyennes.	CHALEUR de volatilisa- tion.	CHALEUR de combustion de 1 gr.	CHALEUR de formation C (diam.)
	I.	II.	III.	IV.	V.				
Monométhylamine	256,4	257,6	256,8	»	»	256 ^{Cal} ,9	»	8 ^{Cal} ,276	9 ^{Cal} ,6
Diméthylamine	423,6	425,0	426,0	429,5	»	426 ,0	»	9 ,458	3 ,5
Triméthylamine ²	582,0	574,7	575,3	581,6	574,3	577 ,6	»	9 ,783	14 ,9
Diéthylamine	726,9	720,9	725,3	»	»	724 ,4	7 ^{Cal} ,5	9 ,918	31 ,1
Triéthylamine	1047,8	1046,4	»	»	»	1047 ,1	8 ,8	10 ,363	34 ,4
Monoisoamylamine	879,7	870,5	879,1	»	»	876 ,4	8 ,8	10 ,069	42 ,1

¹⁾ *Loc. cit.*, p. 60. — Je dois la diéthylamide, le diéthylamate de chaux, le chlorhydrate de triéthylamine à la grande obligeance de M. A. Buisine.

²⁾ Avec la bombe calorimétrique, M. Berthelot a trouvé les nombres 586,3, 583,5, 601,1 pour la chaleur de combustion de la triméthylamine à volume constant (*Comptes rendus*, t. 91, p. 141).

Dans la combustion des amines, il y a contraction de volume ; si n représente le volume du mélange de l'amine et de l'oxygène avant la combustion, n' celui de l'azote et de l'acide carbonique résultant de la combustion, l'équation suivante,



montre que cette contraction est égale à

$$n - n' = 1 + \frac{2b + a}{2} - \frac{1}{2} - b = \frac{1}{2}(a + 1),$$

en négligeant le volume occupé par l'eau liquide.

Soient $Q_{\theta p}$ et $Q_{\theta v}$ les chaleurs de combustion d'une amine à pression constante et à volume constant, à la température de 20° (θ étant la température absolue $273 + 20$) : l'on aura, d'après l'équation ⁽¹⁾,

$$1) \quad Q_{\theta p} = Q_{\theta v} + 0,002(n - n')\theta$$

la relation,

$$2) \quad Q_{\theta v} = Q_{\theta p} - 0,293(1 + a)$$

Dans la formation des amines depuis le diamant, il y a également contraction de volume et, pour l'amine $\text{AzC}^b\text{H}^{2a}$, cette contraction est égale à $a - \frac{1}{2}$, en négligeant le volume occupé par le carbone solide. Si $f_{\theta v}$ et $f_{\theta p}$ sont les chaleurs de formation de l'amine, à volume constant et à pression constante, l'on aura, d'après l'éq. 1),

$$f_{\theta p} = f_{\theta v} - 0,586(a - \frac{1}{2}),$$

à la température de 20° .

La chaleur de combustion d'une amine étant connue, on peut calculer la chaleur de substitution du radical alcool-

(1) Berthelot. *Essai de méc. chim.*, I, p. 115.

que à l'hydrogène de l'ammoniaque. Considérons, en effet, l'équation



où $m + n = 3$; la chaleur de substitution de R à H est égale à l'excès, positif ou négatif, de la chaleur de combustion des corps qui entrent dans le premier membre de cette équation, sur celle des corps qui entrent dans le second.

A volume constant, la chaleur de formation d'un hydrocarbure R ou Cⁿ, H^{2m}, est, d'après M. J. Thomsen⁽¹⁾,

$$f = -38,9n + 14,57(2m + x + y),$$

x et y représentant les nombres de liaisons simples et doubles des atomes de carbone dans l'hydrocarbure.

Cette chaleur de formation doit être augmentée du terme $(m - \frac{1}{2}) 0,586$ pour obtenir sa valeur à pression constante⁽²⁾; la chaleur de combustion de R sera donc, à pression constante,

$$C = -f - 0,586(m - \frac{1}{2}) + 96,96n + 68,36m,$$

96, 96 et 68, 36 étant les nombres admis par M. Thomsen⁽³⁾, pour la chaleur de combustion d'un atome de carbone amorphe et d'une molécule d'hydrogène.

La chaleur de formation de l'ammoniaque étant égale à 12^{Cal}, 2. sa chaleur de combustion doit être égale à 91^{Cal}, 3 (la chaleur de combustion de H² étant égale à 69^{Cal}).

En appliquant les formules précédentes aux amines dont la chaleur de combustion a été déterminée, on trouve les résultats que voici :

¹ *Bulletin de la Soc. chim.*, t. 35, p. 672.

² En supposant que le radical R ou Cⁿ H^{2m} occupe le même volume qu'un atome d'hydrogène, c'est-à-dire 1/2 vol. : dans ce cas la contraction de volume, dans la formation du radical, est, en effet, égale à $m - \frac{1}{2}$.

³ *Berichte der deutschen chem. Ges.*, 13. p. 1321

	CHALEUR de substitution de R à H de AzH ³
Monométhylamine.....	— 5Cal,8
Diméthylamine	— 15 ,1
Triméthylamine.....	— 6 ,9
Monoéthylamine (1).....	1 ,3
Diéthylamine	5 ,9
Triéthylamine	2 ,7
Monoisoamylamine.....	14 ,2

Il résulte des nombres consignés sur ce tableau, que CH³ a moins d'affinité pour Az que H dans Az H³ et Az H²-CH³, mais qu'il en a plus dans Az H (CH³)²; que C²H⁵, au contraire, a plus d'affinité pour Az que H dans Az H³ et Az H²C²H⁵, mais qu'il en a moins dans Az H (C²H⁵)²; enfin, que C⁵H¹¹ a plus d'affinité que H, pour Az, dans Az H³.

En comparant les trois monamines essayées, l'on voit aussi que l'affinité du radical alcoolique pour l'azote croit avec la complication de ce radical.

L'exactitude des résultats précédents est, du reste, subordonnée à celle des chaleurs de combustion et à celle de la formule de M. J. Thomsen.

Voici maintenant les résultats des expériences entreprises sur la décomposition pyrogénée des amines principales composant la méthylamine commerciale et des trois amines de l'éthyle.

Sur le tableau suivant, la décomposition est rapportée à une molécule d'amine et le temps — calculé d'après la durée de l'expérience — employé à cette décomposition, est indiqué dans l'avant-dernière colonne.

Pour les amines gazeuses à la température ordinaire,

(1) D'après la chaleur de combustion 409cal,5 déterminée par M. Berthelot (*Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 426).

j'opérais sur 15^{cc} d'une solution de leurs chlorhydrates renfermant 10 à 12^{gr} de chlorhydrate sec ; dans les expériences faites avec les amines liquides, j'opérais sur 4 à 5^{gr} de ces amines.

La dernière expérience, rapportée sur le tableau, a été exécutée en faisant passer, dans le tube chauffé, un mélange d'éthylène et de gaz ammoniac sec.

Le tube en porcelaine, long et étroit, dont je me suis servi dans ces expériences, ne contenait aucune matière étrangère : les gaz pouvaient donc s'y mouvoir librement. En mettant dans l'axe de ce tube une baguette composée d'un mélange de plombagine et de terre réfractaire, j'ai observé, en faisant des expériences comparatives avec la monométhylamine, qu'à une même température, il se formait toujours notablement moins d'acide cyanhydrique dans le dernier cas que dans celui du tube vide ; la différence observée était due à la formation de charbon libre dont une grande partie restait fixé, à l'état de noir de fumée, sur la baguette de plombagine, et d'azote libre que l'on retrouvait dans les gaz formés : dans ce dernier cas, un certain nombre de molécules d'acide cyanhydrique subissaient donc une décomposition en leurs éléments constituants, probablement à cause de la plus grande uniformité de température et du contact plus considérable des gaz avec une paroi solide chauffée à une haute température.

Les chaleurs absorbées dans les décompositions et consignées dans le tableau suivant ont été calculées en tenant compte de la proportion de chaque corps, formés dans ces décompositions ; mais on n'a tenu aucun compte de la température élevée à laquelle ces réactions avaient eu lieu.

DÉCOMPOSITION PYROGÉNÉE DES AMINES.

	PRODUITS DE DÉCOMPOSITION D'UNE MOLÉCULE D'AMINE.									Tempé- rature.	Duree.	CHALEUR absorbée.
	AzCH	AzH ³	Az	C	H	CH ⁴	C ² H ⁴	C ² H ²	C ⁶ H ⁶			
Monométhylamine...	23,8	1,8	0,2	0,4	2,9	1,3	0	0	0	1240°	24 ^m	-32Cal,7
Id.	23,8	1,5	0,1	0,4	3,0	1,2	0	0	0	1300	76	-33 ,2
Diméthylamine.....	24,8	0,5	0,2	0,9	2,5	11,8	0,6	1,4	1,6	1320	34	-20 ,6
Id.	24,3	0,8	0	3,3	2,5	10,8	0,2	1,1	0,6	1200	49	-20 ,4
Triméthylamine.....	24,8	0,3	0	3,9	2,6	17,0	1,9	2,7	4,4	1310	26	-31 ,2
Id.	24,7	0,2	0	6,6	2,9	16,4	1,3	1,7	3,8	1230	61	-29 ,7
Monoéthylamine.....	19,8	3,9	0	1,1	2,5	10,5	0,6	2,3	3,9	1240	54	-33 ,0
Diéthylamine.....	23,9	0,9	0,3	19,3	5,0	14,5	0	1,7	6,5	1170	150	-49 ,6
Triéthylamine.....	24,3	0,3	0,2	45,8	7,9	16,5	0,7	2,4	»	1270	179	-59 ,0
Monoisoamylamine..	21,4	2,5	0,3	43,7	9,1	7,4	0,6	1,3	»	1330	178	-70 ,0
Id.	19,0	3,7	0,5	33,3	6,0	19,9	1,2	2,3	»	1200	179	-51 ,5
Mélange de 1 mol. AzH ³ + 2mol,65C ² H ⁴	1,4	12,8	2,1	48,4	7,6	9,8	0	2,2	5,9	1230	115	»

CHAPITRE III.

L'inspection du dernier tableau nous montre que la décomposition pyrogénée des amines de la série grasse, est toujours une réaction endothermique.

Ces décompositions absorberaient notablement moins de chaleur, si le carbone, l'azote et l'hydrogène, au lieu d'être combinés à l'état d'acide cyanhydrique, étaient libres. Les décompositions eussent même été exothermiques pour les sept premières expériences, si, au lieu d'acide cyanhydrique, il s'était formé un mélange de méthane et d'azote : corps également stables dans les conditions de l'expérience ⁽¹⁾. Enfin, le dégagement de chaleur eût été sensiblement le même que dans ce dernier cas, si une partie de

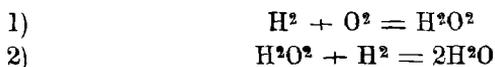
(1) En chauffant, jusqu'au ramollissement, un tube en verre peu fusible traverse par un courant de méthane, il ne se forme qu'une petite quantité de naphthaline. (Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*, p. 130).

l'azote, au lieu de se dégager à l'état libre, avait formé de l'ammoniaque aux dépens d'une certaine quantité de l'hydrogène du méthane.

Ces considérations pourraient faire penser que la réaction *primaire*, dans la décomposition d'une amine, consiste réellement en une formation d'ammoniaque et d'hydrocarbures et que la formation d'acide cyanhydrique soit le résultat d'une réaction *secondaire* due aux actions combinées de la chaleur, dissociant les corps formés dans la réaction primaire, et des affinités chimiques agissant entre les éléments naissants séparés : la dernière expérience, faite avec le mélange de gaz ammoniac et d'éthylène, prouve qu'il n'en est rien. Dans cette expérience, en effet, la quantité d'acide cyanhydrique formé était très faible et la quantité d'azote libre, proportionnellement très grande ; or, dans toutes les expériences faites avec les amines, la quantité d'azote libre, formé dans la décomposition, était, au contraire, très faible, tandis que la majeure partie de l'azote de ces amines était combiné au carbone sous forme d'acide cyanhydrique.

Ainsi, dans la décomposition des amines, la formation d'acide cyanhydrique n'est pas due à une réaction secondaire et cette décomposition est réellement une réaction endothermique.

Si l'acide cyanhydrique n'était pas stable dans les conditions où il prend naissance, cet acide se décomposerait à son tour et les actions chimiques, continuant leur cours, tendraient à la formation des corps répondant au maximum thermique. Ainsi, par exemple, M. Moritz Traube¹⁾, en faisant lécher la surface de l'eau, contenue dans une capsule, par la flamme oxy-hydrique, reconnut qu'après l'expérience cette eau renfermait de l'eau oxygénée ; d'après M. Moritz Traube, la flamme oxy-hydrique est le siège des deux réactions successives suivantes :



¹ *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. 18, p. 1894 (année 1885).

Or, tous les corps étant supposés gazeux et α étant la chaleur de dissolution de l'eau oxygénée dans l'eau, la réaction 1 dégage $47^{\text{Cal}}, 4 - \alpha$ et la réaction 2, $69^{\text{Cal}}, 0 + \alpha$: donc, dans ce cas, c'est bien la réaction secondaire qui répond au maximum thermique.

Théorie des décompositions brusques. — En ne considérant que le mouvement des atomes dans l'intérieur d'une molécule et en faisant abstraction du mouvement de celle-ci, ces atomes parcourent dans cette molécule des trajectoires fermées dont la *forme*, sans être nécessairement fixe, ne peut cependant pas varier en dehors de certaines limites sans amener la décomposition partielle ou totale de cette molécule.

Considérons en particulier le mouvement d'un atome sur sa trajectoire; à chaque instant cet atome se meut avec une vitesse qui est une fonction périodique du temps, $v = f(t)$; a , étant la masse de l'atome, T la durée de la période, E l'équivalent mécanique de la chaleur, l'énergie cinétique moyenne de l'atome dans la molécule sera égale à

$$C = \frac{a}{2ET} \int_t^{t+T} v^2 dt .$$

. Quand la molécule subit une transformation *chimique*, la chaleur dégagée ou absorbée est égale à

$$c = \Sigma(C - C') + \Delta U ,$$

C' , étant ce que devient l'énergie C après la transformation et ΔU la variation de l'énergie potentielle, quand les atomes passent des premières positions aux secondes.

La durée d'une transformation est toujours un temps fini qui est, du reste, fonction ⁽¹⁾ de c . Mais, dans des conditions

(1) Ce temps diminue ordinairement quand c augmente; exemple: vitesse d'étherification plus grande — à la même température — avec les acides minéraux forts comparés aux acides organiques.

physiques déterminées, de température, de pression, etc., cette durée doit encore être fonction des variations subies, pendant la transformation, par les formes des trajectoires des atomes, du changement de position de ceux-ci, ainsi que des liaisons que ces atomes ont entre eux.

Soit θ le temps de la transformation, l'on aura

$$\theta = f(c) + k,$$

c étant la chaleur dégagée dans cette transformation et k un terme dépendant de la différence entre la constitution de la molécule initiale et des molécules résultant de la décomposition de celle-ci : ce terme k doit être, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus grand que cette différence de constitution est elle-même plus grande.

Supposons maintenant qu'une molécule soit mise brusquement dans des conditions où elle ne puisse plus exister ; cette molécule subira une série de transformations dans lesquelles les liaisons des atomes et la forme de leurs trajectoires seront de plus en plus différentes des liaisons et des formes qu'ils avaient dans molécule primitive ; ces transformations continueront jusqu'à formation de molécules stables dans les nouvelles conditions.

Le temps total de ces transformations devra être le plus petit possible, puisque, entre la molécule initiale et celles résultant de sa décomposition, il n'y a pas d'équilibre stable pour les atomes qui les constituent.

Si la molécule initiale peut subir plusieurs transformations dont les temps soient respectivement :

$$\begin{aligned} \theta_1 &= f_1(c_1) + k_1, \\ \theta_2 &= f_2(c_2) + k_2, \\ &\dots\dots\dots, \end{aligned}$$

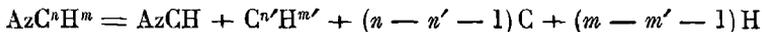
deux cas peuvent se présenter : 1° k_1, k_2, \dots sont peu différents les uns des autres, mais $f_1(c_1), f_2(c_2), \dots$ diffèrent notablement ; alors ce sera, en général, la décomposition qui dégage le plus de chaleur qui se formera, car si $f(c)$ di-

minue quand c augmente, elle rend θ minima (voy. la note de la page 101); 2° si, au contraire, $f_1(c_1), f_2(c_2) \dots$ diffèrent peu les unes des autres, tandis que $k_1, k_2 \dots$ diffèrent relativement beaucoup, ce sera le mode de décomposition correspondant à la *moindre déformation* de la molécule qui aura lieu.

Il résulte des considérations précédentes que, dans le cas des décompositions brusques, le principe du travail maximum — qui est un principe de statique — n'est pas nécessairement vérifié.

Si nous appliquons la théorie qu'on vient d'exposer au cas particulier de la décomposition des amines de la série grasse, nous voyons que la différence entre la chaleur de formation de deux molécules d'acide cyanhydrique et celle de ses éléments libres, $Az_2 + C_2 + H_2$, soit $2 \times 29^{\text{cal}},5$; ou même la différence entre les chaleurs de formation de deux molécules d'acide cyanhydrique, d'une part, d'une molécule d'azote (Az_2) et de deux molécules de méthane, d'autre part, soit, $2(29,5 + 18,5)$, n'est pas suffisante pour compenser la différence des liaisons qui existent entre l'amine primitive et l'acide cyanhydrique, d'une part, et celles qui existent entre cette même amine, l'azote, le carbone et le méthane, d'autre part; ces derniers corps étant ceux qui se formeraient si la réaction dégageait le maximum de chaleur.

D'après cette théorie, la décomposition *primaire* d'une amine, chauffée brusquement au rouge vif, serait celle exprimée par l'équation suivante :

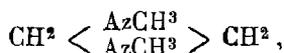


Ensuite, la chaleur et les énergies chimiques continuant leurs effets, il se produirait une série de réactions secondaires, tertiaires, etc., consistant d'abord en dissociation de l'hydrocarbure $C^{n'}H^{m'}$, puis recombinaison des éléments dissociés, soit à eux-mêmes pour donner naissance aux éléments libres ou à des produits très condensés (charbon hydrogéné, produits goudronneux, etc.), soit entre eux

pour former de nouveaux hydrocarbures. En un mot, l'hydrocarbure $C^n H^m$ subirait toute la série des transformations d'un hydrocarbure que l'on soumet pendant un certain temps à l'action d'une température élevée. L'acide cyanhydrique, formé dans la réaction primaire, résisterait à toute transformation ultérieure, grâce à sa stabilité dans les conditions de l'expérience.

Cependant, comme on a pu le voir sur le dernier tableau du précédent chapitre, il ne s'est jamais formé rigoureusement une molécule d'acide cyanhydrique : c'est que, dans ces expériences — comme probablement dans tous les cas analogues — une partie de la réaction se fait suivant le principe du travail maximum ; mais on peut remarquer que, plus le nombre de liaisons du carbone à l'azote est grand, plus le poids de l'acide cyanhydrique formé tend à s'approcher du poids moléculaire de ce corps, soit 27 : ce fait est surtout sensible pour les trois amines de l'éthyle.

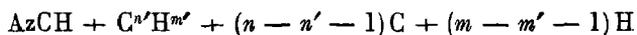
Si la température, au lieu d'être très élevée, comme dans mes expériences, était notablement moins forte, il pourrait se former des corps dans lesquels les liaisons primitives de l'amine fussent encore mieux conservées que dans l'acide cyanhydrique. Dans le fait, M. Romeny⁽¹⁾, en faisant passer de la triméthylamine dans un tube en verre rempli de morceaux de verre et chauffé au rouge sombre, put extraire des produits de la réaction, de la méthylène-méthylamine,



corps, dans lequel les liaisons primitives de l'amine sont évidemment beaucoup moins altérées que dans l'acide cyanhydrique. Mais la méthylène-méthylamine n'égale de loin pas la stabilité de l'acide cyanhydrique et ne saurait, par suite, résister à une température très élevée. Il est cependant possible qu'au rouge vif, la méthylène-méthylamine soit

¹ *Over Methylenmethylamine* (Thèse), Amsterdam, 1878.

l'une des molécules instables auxquelles donne naissance la molécule de la triméthylamine, pour arriver aux corps stables à cette température — au moins pendant un temps assez court — c'est-à-dire à



(voy. p. 102 et p. 103).

Les explications précédentes ne sont plus applicables à l'expérience faite avec le mélange de gaz ammoniac et d'éthylène ; dans cette expérience, en effet, l'azote et le carbone se trouvent dans deux molécules séparées et l'acide cyanhydrique ne peut résulter que du conflit entre les éléments naissants, provenant de la dissociation de l'ammoniac et de l'éthylène par la chaleur ; or, les éléments naissants, provenant de la dissociation de ces derniers corps, peuvent se recombinaison de différentes manières : il peut se former, soit de l'acide cyanhydrique, du carbone et de l'hydrogène, soit de l'azote, du carbone et de l'hydrogène ; enfin, une partie de l'hydrogène et du carbone peuvent encore se recombinaison pour former de nouveaux hydrocarbures. Mais comme, de la formation de toutes ces molécules, la formation de l'acide cyanhydrique est celle qui dégage le moins de chaleur (depuis les éléments naissants) et que, en général, la vitesse d'une réaction ou d'une combinaison chimique diminue avec la chaleur dégagee dans cette combinaison, il en résulte que le nombre de molécules d'acide cyanhydrique, formées dans cette expérience, devra être inférieur à celui des autres molécules (éléments libres et hydrocarbures), qui peuvent également se former dans les conditions de cette expérience : c'est, en effet, ce qui a lieu.

CONCLUSIONS.

Les résultats principaux, obtenus dans ce travail, peuvent se résumer de la manière suivante pour chacune des trois parties qui le composent.

Les expériences de la première partie nous montrent que la méthylamine commerciale est un produit fort complexe, paraissant même renfermer des amines de la série pyridique; ces expériences prouvent d'ailleurs que l'amine dominante de ce produit est encore, comme dans la méthylamine brute analysée en 1879 par MM. Du villier et Buisine, la diméthylamine.

Les déterminations calorimétriques, tentées dans la seconde partie de ce travail, nous prouvent que l'énergie basique des amines du méthyle diminue quand le nombre des radicaux substitués à l'hydrogène augmente; dans la série de l'éthyle, au contraire, la différence entre l'énergie basique de la mono et de la triéthylamine est peu accentuée. En comparant les chaleurs de formation des chlorhydrates de monométhylamine et de monoisoamylamine avec celles, déjà connues, des chlorhydrates de monoéthylamine et d'ammoniaque, l'on remarque aussi que toutes ces monamines primaire ont sensiblement la même énergie basique, laquelle est légèrement supérieure à celle de l'ammoniaque. Le tableau suivant indique bien ces différences.

Chaleur de formation des chlorhydrates en liqueur étendue.

$2AzR^3 + n\text{ aq} + 2HCl$	CHALEUR dégagée.	$2AzR^3 + n\text{ aq} + 2HCl$	CHALEUR dégagée.
Monométhylamine....	26 Cal,0	Monoéthylamine	26 Cal,4
Diméthylamine	23 ,1	Diéthylamine	»
Triméthylamine	17 ,4	Triéthylamine	25 ,0
Monoisoamylamine...	27 ,2	Ammoniaque	24 ,9

La dissociation des solutions de chlorhydrates suit une marche inverse à la chaleur de neutralisation par l'acide chlorhydrique des amines correspondantes : ainsi cette dissociation augmente du chlorhydrate de mono au chlorhydrate de triméthylamine. L'augmentation de la dissociation d'un chlorhydrate d'amine a pour effet de favoriser la réaction inverse, dans l'action des carbonates de cette amine sur le chlorure de potassium, et de diminuer ainsi le coefficient de réaction directe, comme le démontrent, du reste, les expériences.

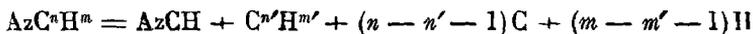
Le calcul des chaleurs dégagées dans les réactions du chlorure de potassium sur les carbonates d'amines, et l'observation constante de la formation de bicarbonate de potasse dans ces réactions, montrent que ce n'est pas le bicarbonate d'amine qui réagit sur le chlorure de potassium, mais bien le carbonate neutre ou l'amine libre et que la formation du bicarbonate de potasse est due à une carbonatation subséquente par l'acide carbonique libre, provenant de la dissociation du bicarbonate d'amine.

Les résultats obtenus dans l'appendice à cette seconde partie de mon travail, montrent que les carbonates de tétraméthylammonium donnent des doubles décompositions presque complètes avec le chlorure de potassium, alors que celles obtenues avec les bicarbonates d'amines s'arrêtent sensiblement au coefficient 0,5, quand on emploie les proportions moléculaires.

Au point de vue de l'application de la méthylamine commerciale à la transformation des chlorures en carbonates, mes expériences montrent que, plus ce produit brut renferme de triméthylamine, moins il doit être propre à cet usage ; la triméthylamine, en effet, ne réagit que faiblement sur le chlorure de potassium en présence d'un excès d'acide carbonique, et la réaction se produit seulement en liqueur étendue ; en liqueur concentrée, on ne réussit même pas à former le carbonate neutre de triméthylamine.

Dans la troisième partie de ce travail, nous voyons que

la décomposition pyrogénée des amines du méthyle, de l'éthyle, de la monoisoamylamine, faite à haute température dans un tube très étroit *ne contenant aucune matière solide*, est toujours un phénomène endothermique et que, pour une molécule d'amine, il se forme presque la quantité équivalente d'acide cyanhydrique; cette formation d'acide cyanhydrique s'explique du reste aisément — comme je l'ai montré dans le chapitre III de la troisième partie — si l'on admet qu'une amine portée *brusquement* à une haute température se décompose suivant l'équation,



et que l'acide cyanhydrique, formé dans cette réaction *primaire*, résiste, grâce à sa stabilité dans les conditions de l'expérience, aux actions chimiques et calorifiques subséquentes.

Au point de vue de la préparation industrielle de l'acide cyanhydrique avec la méthylamine commerciale, les résultats obtenus dans la troisième partie de ce travail montrent que le rendement en acide cyanhydrique ne varie pas beaucoup avec les différentes amines qui composent le produit brut, mais que ce rendement est néanmoins plus grand avec les amines tertiaires qu'avec les amines primaires : il résulte de ces observations, que les méthylamines brutes, riches en triméthylmine, lesquelles sont, comme on l'a dit plus haut, impropres à la transformation des chlorures alcalins, sont, au contraire, celles qui donnent le meilleur rendement en acide cyanhydrique. Il résulte finalement de l'expérience tentée avec le mélange d'ammoniaque et d'éthylène, qu'il faut éviter l'emploi de méthylamines brutes riches en ammoniaque, lesquelles donnent, pour une même richesse en azote, un moindre rendement en acide cyanhydrique et une perte d'azote plus grande.

DEUXIÈME THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

1.

Spectroscopie.

2.

Polarisation rotatoire.

VU ET APPROUVÉ.

Le 28 juillet 1886.

Le Doyen,

CH. VIOLLETTE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER.

Douai, le 29 juillet 1886

Le Recteur,

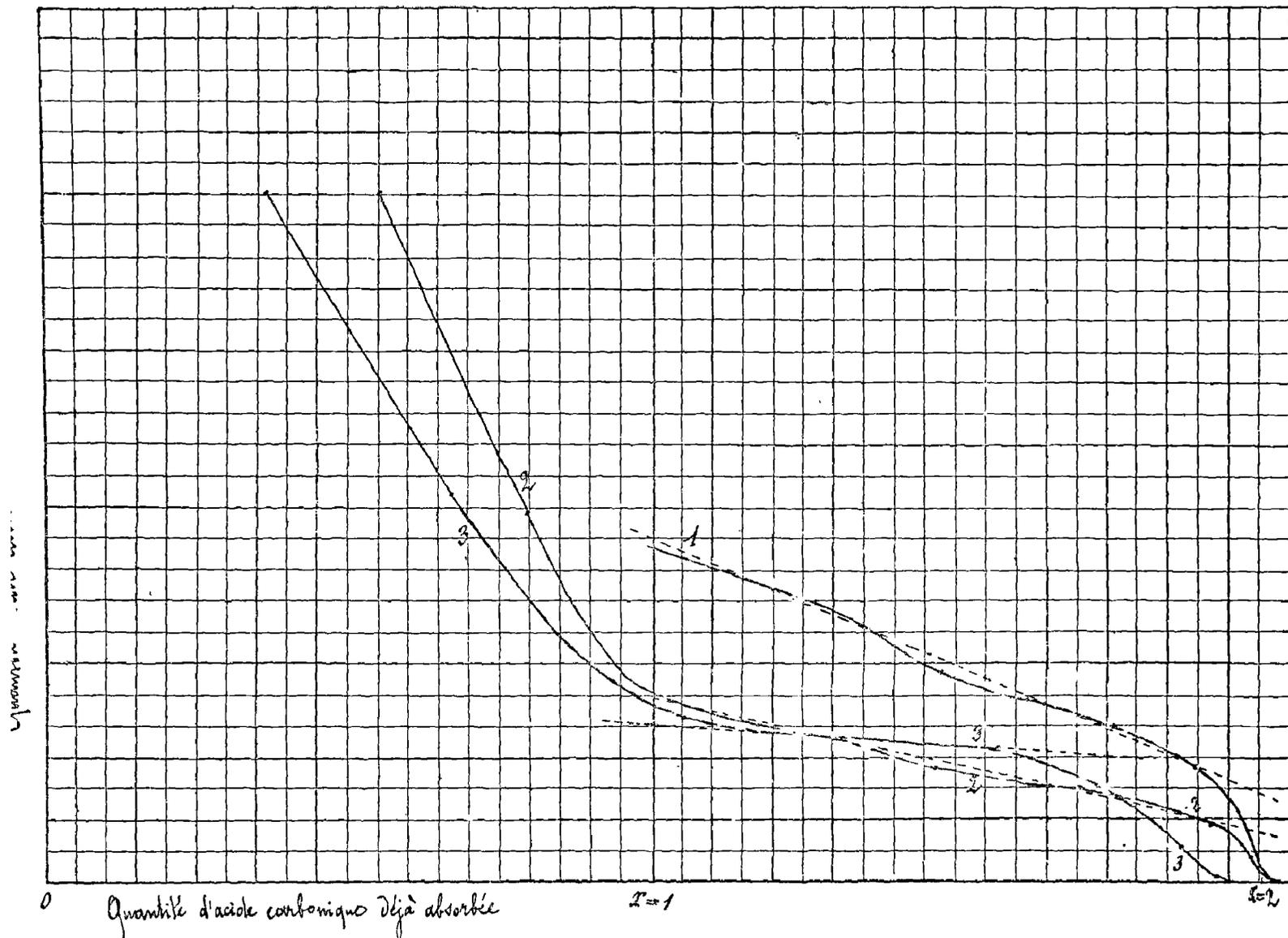
D. NOLEN.

TABLE DES MATIÈRES



	PAGES.
INTRODUCTION.....	8
PREMIERE PARTIE. — EXTRACTION DES AMINES CONTENUES DANS LA MÉTHYLAMINE COMMERCIALE.	
Historique.....	11
CHAPITRE I. — Expériences préliminaires.....	16
Neutralisation fractionnée de la méthylamine brute.....	16
Distillation fractionnée des amines composant la méthylamine brute.....	18
Cristallisation fractionnée des chlorhydrates.....	20
Formation de différents sels.....	22
CHAPITRE II. — Extraction des amines contenues dans la méthylamine commerciale.....	25
Amines légères.....	25
Amines lourdes.....	30
DEUXIÈME PARTIE. — ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LE CHLORURE DE POTASSIUM EN PRÉSENCE DES AMINES PRINCIPALES CONTENUES DANS LA MÉTHYLAMINE COMMERCIALE.	
Historique.....	34
CHAPITRE I. — Appareils et méthodes employés.....	35
Appareil à réaction.....	35
Calorimètre.....	36
Appareil à doser l'acide carbonique.....	37
Détermination de la vitesse d'absorption de l'acide carbonique.....	40
Déterminations calorimétriques.....	40
Analyse des produits obtenus dans les expériences.....	48
Contrôle des méthodes calorimétriques.....	53
CHAPITRE II. — Résultats numériques.....	54
Chaleurs de formation des chlorhydrates, des carbonates neutres, des bicarbonates, des carbonates intermédiaires d'amines.....	55
Action des carbonates d'amines sur le chlorure de potassium en présence d'un excès d'acide carbonique.....	56
Systèmes dissous.....	56
Systèmes précipités.....	57

	PAGES.
CHAPITRE III. — <i>Théorie des réactions</i>	57
Vitesse d'absorption de l'acide carbonique.....	57
Dissociation des carbonates d'amines. — Influence de la concentra- tion.....	62
Chaleur dégagée dans les réactions	64
Dissociation des solutions de chlorhydrates d'amines.....	65
Relations entre les chaleurs de formation et la tension de dissociation des solutions de chlorhydrates d'amines.....	70
Influence de la dissociation des carbonates d'amines sur la chaleur de formation des carbonates intermédiaires.....	71
APPENDICE A LA SECONDE PARTIE. — <i>Actions de quelques sels de potas- sium et de sodium sur les sels correspondants de tétraméthylammonium.</i>	72
Chaleurs de formation des chlorure, carbonate et bicarbonate de tétraméthylammonium	73
Actions des chlorures et sulfates de potassium et de sodium sur l'hy- drate, le carbonate et le bicarbonate de tétraméthylammonium. — Réactions inverses	73
Théorie des réactions précédentes	78
TROISIÈME PARTIE. — DÉCOMPOSITION PYROGÉNÉE DES AMINES.	
Historique	82
CHAPITRE I. — <i>Appareils et méthodes employés</i>	83
Combustion des amines	85
Chaleur de volatilisation des amines liquides	88
Décomposition pyrogénée des amines.....	89
Analyse des produits de la décomposition	90
CHAPITRE II. — <i>Résultats numériques</i>	93
Chaleurs de combustion des amines à pression constante.....	94
Chaleur de substitution de l'hydrogène de l'ammoniaque par un radical alcoolique	97
Décomposition pyrogénée des amines	99
CHAPITRE III. — <i>Théorie des décompositions brusques</i>	99
La décomposition pyrogénée brusque des amines ne se fait pas conformément au principe du travail maximum	100
Théorie des décompositions brusques.....	101
Application de cette théorie à la décomposition pyrogénée des amines	103
CONCLUSIONS	106



Courbes indiquant la vitesse d'absorption de l'acide carbonique dans les solutions alcalines pures
(une double molécule, en gr., d'alcali caustique ou une molécule de carbonate neutre dans 2^{lit},95).

Volume sur lequel on a opéré..... 25^{cc}.

Vitesse moyenne du flacon à réaction 85 tours par minute.

Température et pression moyennes 25° et 770^{mm}.

COURBES.

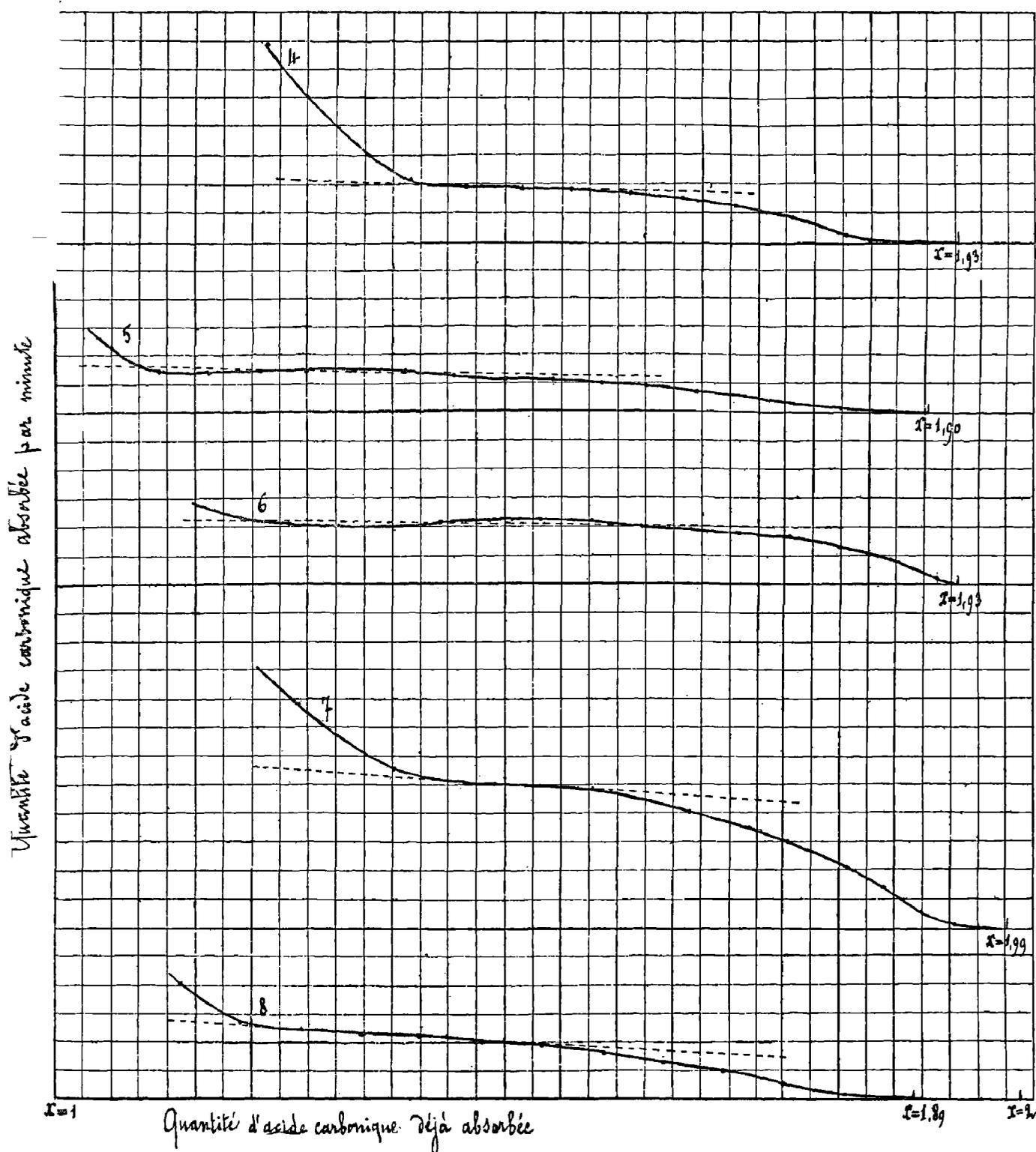
1. Carbonate neutre de tétraméthylammonium.

2. Potasse caustique.

3. Diméthylamine caustique.

ABSCISSES 1^{cent} = 0,0372 CO² absorbé.

ORDONNÉES: 1^e = 0,0372 CO² absorbé par minute.



Courbes indiquant la vitesse d'absorption de l'acide carbonique dans un mélange d'une molécule de carbonate neutre d'amine, plus une double molécule de chlorure de potassium dissous (une double mol. KCl dans 1lit,1).

Volume moyen sur lequel on a opéré... 21cc,5

Vitesse moyenne du flacon à réaction ... 85 tours par minute.

Température et pression moyennes... 20° et 760^{mm}.

ABSCISSES : 1^{cent} = 0gr,05 CO² absorbé.

ORDONNÉES : 1^c = 0,05 CO² absorbé par minute.

COURBES.	CARBONATES.
4.	Ammoniaque.
5.	Monométhylamine.
6.	Diméthylamine.
7.	Triméthylamine.
8.	Monoisoamylamine.