

## L'hydroxylamine. I.

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUIJN.

---

Il y a plusieurs mois j'ai fait connaître par une communication provisoire <sup>1)</sup> la préparation et quelques propriétés de l'hydroxylamine libre, inconnue jusqu'ici. Dans le temps écoulé depuis j'ai poursuivi l'étude de ce corps intéressant et suivi ses propriétés de plus près. Avant de communiquer les résultats obtenus il me semble à propos de donner une description plus détaillée du mode de préparation, tel que je l'ai exécuté dans le but d'obtenir des quantités un peu notables de cette substance.

Dans quelques ballons d'une capacité d'environ 4 à 5 L. l'on dissout, en chauffant légèrement, dans chacun d'eux 400 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine sec <sup>2)</sup> dans  $\pm$  1,6 L. d'alcool méthylique absolu, exempt d'acétone (provenant de la fabrique de Kahlbaum). Dans la solution encore tiède l'on verse la quantité équivalente d'une solution de méthylate de sodium <sup>3)</sup>, tout en remuant constamment. Le chlorure de

---

1) Ce Rec. X, 100.

2) L'on peut se servir du sel dit technique, préalablement séché; la présence de quelques pourcents de chlorhydrate d'ammonium ne gêne pas.

3) J'ai fait emploi de solutions contenant 0,1 à 0,125 gr. de sodium par c.c.m. L'action du sodium sur l'alcool méthylique étant d'abord très-violente, il faut refroidir le ballon, muni d'un réfrigérant ascendant; quand une partie notable du sodium s'est dissoute, il faut chauffer au contraire au bain-marie. (Voir la note, ce Rec. X, 103).

sodium formé se dépose en majeure partie, la température s'élève et peut atteindre le point d'ébullition de l'alcool. On fait refroidir un peu les ballons, puis l'on se convainc que le chlorhydrate d'hydroxylamine est un peu en excès en faisant évaporer quelques gouttes de la solution et en chauffant le résidu. Si celui-ci, repris par de l'eau, présente une réaction alcaline l'on ajoute une solution du sel dans l'alcool méthylique jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu. Cela fait, l'on filtre, après refroidissement complet, par de grands filtres pliés qui sont lavés ensuite à quelques reprises avec de l'alcool méthylique bouillant; puis, comme le chlorure de sodium volumineux retient encore beaucoup d'alcool, ceux-ci sont exprimés dans une presse à filtre. La solution méthylalcoolique de l'hydroxylamine libre, qui contient encore du chlorure de sodium, est distillée alors à une pression de 100 m.m. environ, en faisant usage d'un ballon à fond rond un peu épais, chauffé au bain-marie et muni d'un entonnoir à robinet par lequel on introduit de temps en temps la solution dans le ballon. Si l'on prend soin de bien refroidir les vapeurs on peut distiller très-rapidement dans un appareil tout à fait fermé et à une pression un peu plus basse encore. Plus la pression est basse plus la quantité d'hydroxylamine qui passe avec les vapeurs alcooliques est petite <sup>1)</sup>. Le récipient de l'appareil était séparé du réfrigérant par un robinet, et muni de plusieurs autres robinets, de sorte qu'on pût tirer l'alcool distillé et fermer aussi la communication avec la trompe, la pression basse une fois atteinte. Une perte d'alcool méthylique, qui à la pression réduite est aspiré toujours dans la trompe en forme de vapeurs, est ainsi évitée autant que possible. Cependant il faut faire communiquer de temps en temps l'appareil avec la trompe parce que l'hydroxylamine se décompose un peu et fait naître de l'azote, qui élève lentement la pression. L'alcool méthylique étant ainsi séparé en majeure partie (la solution

---

1) Ce Rec. X, 105.

obtenue de 1.2 Kg. de chlorhydrate d'hydroxylamine réduite à  $\frac{3}{4}$  à 1 L. environ), l'on distille à flamme nue à une pression de  $\pm 40$  m.m. Il faut employer des ballons à fractionner, menus d'un tube abducteur attaché au col aussi bas que possible et courbé un peu par en haut <sup>1)</sup>; de même le rendement est augmenté si l'on distille par portions et non en une seule opération des quantités un peu notables d'une solution concentrée, de sorte que l'hydroxylamine soit chauffée aussi peu que possible. Car la décomposition continuelle de l'hydroxylamine, favorisée surtout par la présence de sels, est plus grande à mesure que la température est plus élevée et que l'échauffement dure plus longtemps; de même cette décomposition est la cause de la formation d'une quantité d'eau assez considérable. Par conséquent l'alcool méthylique une fois chassé, il faut distiller une solution aqueuse concentrée <sup>2)</sup>. Au fur et à mesure que la concentration augmente le liquide mousse de plus en plus; pour diminuer cet inconvénient autant que possible, l'on peut ajouter un peu de paraffine à point de fusion bas, ou un peu de vaseline pure; aussi est il nécessaire de ne remplir tout au plus que la moitié ou un tiers du volume du ballon. Tandis que le thermomètre va toujours montant, des solutions d'hydroxylamine de plus en plus concentrées passent. Au début l'on peut faire emploi d'un des appareils destinés à la distillation fractionnée dans le vide pour recueillir les portions différentes <sup>3)</sup>; il n'en est plus de même cependant dès le moment que l'hydroxylamine solide com-

---

1) Ballons d'après M. EMÉRY.

2) L'on voit donc que la supposition émise au début de mes expériences (l. c. p. 101), à savoir que la présence de l'eau était la cause de la non-réussite des efforts antérieurs pour isoler l'hydroxylamine, n'est pas exacte.

3) L'appareil de M. KONOWALOFF (modifié un peu par M. BRÜHL) ne convient pas si bien, parce que les fractions assez volatiles restent exposées à l'influence de la pression très-réduite pendant toute la durée de la distillation, ce qui entraîne une perte continuelle.

mence à passer. Je me suis servi alors de petits ballons à fractionner à col long dont le tube abducteur, fixé à la trompe, est placé aussi bas que possible, et qui furent refroidis par de l'eau glacée. Afin que le tube du réfrigérant en verre ne se bouchât, l'eau y fut maintenue un peu tiède. Cette façon d'opérer présente l'inconvénient qu'il faut arrêter la distillation chaque fois que le récipient doit-être changé; elle possède l'avantage qu'on peut très bien refroidir le récipient ce qui n'est pas le cas avec les appareils à distillation fractionnée. Il faut prendre soin cependant de refroidir le ballon à distiller avant de faire entrer l'air on bien de changer très-prompement le récipient de sorte que l'hydroxylamine un peu chaude ( $60^{\circ}$  à  $70^{\circ}$  selon la pression) ne soit abandonnée longtemps à elle-même sous la pression de l'atmosphère. Car autrement l'hydroxylamine commence à s'échauffer et à se décomposer spontanément avec dégagement de gaz et finit par faire explosion violemment (voir p. 27). Il faut mener la distillation aussi vite que possible, parce que l'hydroxylamine se décompose continuellement un peu. Evidemment la chaleur d'évaporation latente de ce corps est notable, vu la flamme assez forte qu'il faut appliquer pour le faire distiller à la température relativement basse d'environ  $60^{\circ}$ . On peut, s'il y a lieu, purifier encore l'hydroxylamine solide de la façon bien connue, à savoir en la faisant fondre partiellement et à plusieurs reprises et en décantant la partie fondue; la distillation fractionnée n'a été effectuée par moi que deux fois. J'ai obtenu ainsi de 1.2 Kg. de chlorhydrate d'hydroxylamine, outre plusieurs solutions de concentration différente, environ 100 gr. d'hydroxylamine pure.

Après la publication de ma note provisoire, et après la préparation de la quantité plus notable d'hydroxylamine dont je viens de parler, M. CRISMER a fait connaître une méthode de formation intéressante de l'hydroxylamine libre<sup>1)</sup>. L'on doit à ce chimiste la découverte de la combinaison

---

1) Bull. (3) VI, 793 (1891).

double  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{AzH}_2\text{OH}$  dans laquelle l'hydroxylamine joue le rôle de l'eau de cristallisation <sup>1)</sup>. En traitant ce corps soit par l'aniline, soit par l'ammoniaque, l'hydroxylamine est remplacée par ces bases et mise en liberté. L'aniline a été ajoutée directement; à la distillation à pression réduite l'hydroxylamine passe avec l'aniline en excès; en lavant par de l'éther ce dernier corps est chassé. En appliquant l'ammoniaque M. CRISMER a versé d'abord de l'éther sec sur le sel double; le courant de gaz décompose ce dernier corps, l'hydroxylamine se dissout dans l'éther, on décante et distille l'éther et l'hydroxylamine libre reste dans le ballon. Je me propose d'essayer encore si la méthode de M. CRISMER, modifiée ou non, présente quelque avantage, comparée à la mienne et exécutée sur une échelle un peu plus grande que ne l'a fait M. CRISMER lui-même. Je veux remarquer cependant que la solubilité de l'hydroxylamine dans l'éther est très-petite, fait sur lequel M. CRISMER appelle aussi l'attention; d'après ma détermination elle n'est que de 1 % environ (voir p. 28). Donc ce serait un grand avantage qu'on pût remplacer l'éther par un liquide qui dissolve mieux l'hydroxylamine tout en laissant intact le chlorure de zinc ammoniacal. Cependant je n'en ai pas trouvé <sup>2)</sup>.

L'hydroxylamine solide cristallise en forme de lamelles on d'aiguilles dures <sup>3)</sup>; elle est inodore, son point de fusion

1) Bull. (3) III, 114 (1890).

2) M. CRISMER, conduit à sa méthode de préparation de l'hydroxylamine libre par sa découverte du sel double  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{AzH}_2\text{OH}$ , en reconnaissant ma priorité, m'a communiqué qu'il ne va pas s'occuper de l'étude de cette substance.

Il y a un an environ j'ai commencé mes efforts pour isoler l'hydroxylamine pure; j'ai obtenu cette substance pour la première fois le 1 Juillet 1891. Ma note provisoire, présentée à la rédaction le 1 août, n'a été publiée, à cause des vacances, que la mi-octobre. La note de M. CRISMER a été lue dans la séance de la Soc. Chim. de Paris du 13 novembre. Voir aussi la communication de M. FRANCHIMONT dans la Séance de l'Acad. R. d. Sc. à Amsterdam, le 26 sept. 1891.

3) En la faisant cristalliser lentement l'on obtient des aiguilles, souvent très-longues, ou des tablettes; en ajoutant à la substance en surfusion un

est de  $33^{\circ},05$ . Une portion de  $\pm 30$  gr. d'hydroxylamine à point de fusion de  $32^{\circ},6$  fut partagée successivement en cinq fractions par fusion et solidification alternatives. Les trois dernières fractions possédaient le même point de fusion de  $33^{\circ},05$ . Le thermomètre, qui permit d'évaluer à  $\frac{1}{20}$  d'un degré, était plongé dans la substance en solidification. Elle reste facilement en surfusion; sous forme de gouttes, même jusqu'à  $0^{\circ}$  <sup>1)</sup>. Son point d'ébullition est de  $58^{\circ}$  à 22 m.m. <sup>2)</sup>. Il n'est pas possible de déterminer le point d'ébullition à des pressions un peu élevées, parce que à une température de  $90^{\circ}$  à  $100^{\circ}$  l'hydroxylamine se décompose déjà abondamment; elle détone à une température un peu plus élevée. On peut évaluer cependant à environ  $150^{\circ}$  à  $160^{\circ}$  le point d'ébullition hypothétique à la pression de l'atmosphère <sup>3)</sup>. Le poids spécifique de l'hydroxylamine est assez élevé. En appliquant la méthode à suspension et en faisant emploi comme liquide équidense d'un mélange de chloroforme et de benzine (tous les deux bien séchés par distillation avec du sodium) j'ai trouvé 1,35; cependant, comme l'hydroxylamine est hygroscopique, il n'est pas possible de trier des particules cristallines transparentes au moyen du microscope, comme l'a indiqué M. RETGERS lors de ses travaux sur l'isomorphisme <sup>4)</sup>. Donc il est possible que le poids spécifique soit encore un peu plus élevé, toutefois les petits

fragment d'un cristal, l'hydroxylamine se prend en forme de lamelles très-minces.

Il sera assez difficile de faire l'étude cristallographique complète de ce corps à cause de son hygroscopicité, sa volatilité et son point de fusion assez bas. M. MOLENGRAAFF, professeur à l'université d'Amsterdam, m'a communiqué que d'après l'étude optique l'hydroxylamine doit être rhombique, tetra-ou hexagonale.

1) M. M. BERTHELOT et MATIGNON ont trouvé pour la chaleur de fusion moléculaire de l'hydroxylamine, comme nombre provisoire, à  $12^{\circ}$  — 3.8 Cal. (C. R. 113. 673).

2) Le point d'ébullition correspondant pour l'eau est de  $24^{\circ}$ .

3) Voir e. a. les tableaux donnés par M. ANSCHÜTZ dans „Die Destillation unter vermindertem Druck”. Bonn, 1887.

4) Z. f. physik. Ch. III, 289, 497 e. s.

fragments les plus lourds qui restaient en suspension dans le mélange d'un poids spécifique de 1,35, examinés par la loupe, présentaient un aspect tout à fait limpide. L'hydroxylamine fondue est moins dense, j'ai réussi à déterminer le poids spécifique du corps, resté en surfusion jusqu'à 18°, au moyen d'une balance de Westphal; j'ai trouvé 1,235. L'emploi d'un picnomètre présente quelques difficultés; je n'ai pas réussi d'éloigner complètement les bulles de gaz très-petites qui se fixent aux parois du verre quand on transvase l'hydroxylamine fondue dans le picnomètre; j'ai trouvé ainsi 1,22, nombre évidemment trop bas. M. EYKMAN qui s'est occupé de l'étude optique de cette substance (voir plus bas) a trouvé le nombre 1,227 à 14° en employant un picnomètre; dans sa détermination des bulles de gaz, quoique excessivement petites, étaient aussi présentes. Comme pour les deux méthodes la présence de bulles de gaz agit en sens inverse il me paraît que pour une température de 15° le vrai poids spécifique soit un peu plus élevé que 1,23<sup>1)</sup>.

M. EYKMAN a eu l'obligeance de déterminer l'index de réfraction de l'hydroxylamine libre; voici le résultat qu'il a obtenu :

40°	14°
$n_x = 1,43359$	$n_x = 1,44123$
$n_\beta = 1,44229$	$n_\beta = 1,45025$
$n_A = 1,42298$	$n_A = 1,43025$
$d^{40}/_4 = 1,204$	$d^{14}/_4 = 1,227$
$(A - 1) M_V = 11,59$	$(A - 1) M_V = 11,57$
$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} M_V = 6,98$	$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} M_V = 6,95^2)$

1) Je vais tâcher de contrôler encore ce nombre en déterminant les poids spécifiques de plusieurs solutions de concentration différente (au cas où l'hydroxylamine fondue se mélange à l'eau sans contraction ou dilatation).

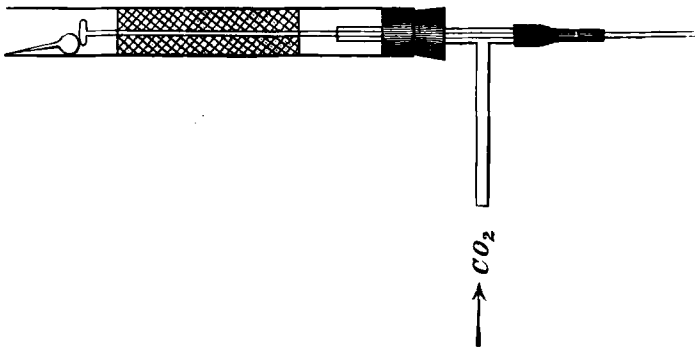
2) M. B. BACH, (Z. f. physik. Ch. IX, 260) a trouvé pour les solutions de 57 % (p. sp. 1.1323),  $n = 1.40039$   
de 27 % (p. sp. 1.0587),  $n = 1.36131$ ,

la réfraction atomique étant par conséquent 4.1 à 4.2. Ces nombres sont plus bas que ceux de M. EYKMAN pour la substance pure. M. BACH a éprouvé aussi l'inconvénient de la formation de petites bulles de gaz.

On peut doser l'hydroxylamine par voie volumétrique en faisant emploi du méthylorangé comme indicateur; le tournesol n'est pas praticable, ce qui n'est pas surprenant, quand on se rappelle que l'hydroxylamine est une base moins forte encore que l'ammoniaque <sup>1)</sup>. L'analyse élémentaire a été effectuée d'après la méthode de DUMAS, dans un courant d'acide carbonique sec, de sorte qu'on pouvait déterminer en même temps la quantité d'eau formée en plaçant au bout du tube un tube pesé à chlorure de calcium. Il faut que l'analyse soit exécutée lentement et qu'on fasse évaporer la substance par le courant d'acide carbonique très-peu chauffé, en évitant un échauffement direct, même très faible, de l'hydroxylamine. Au cas contraire la substance se décompose spontanément en faisant explosion ou avec production d'une flamme, de sorte que les bouchons du tube sont écartés <sup>2)</sup>. Voici le résultat :

1) BERTHELOT. Sur la force des matières explosives 2e Ed. I. 366. e. s. C. R 110. 830.

2) Il va sans dire que dans le cas où l'on voudrait doser volumétriquement d'après DUMAS la teneur en azote d'un corps volatil, il est nécessaire de laisser fermé le petit tube qui contient la matière pesée, jusqu'à ce que tout l'air ait été chassé par l'acide carbonique. Donc il faut qu'on puisse briser le petit tube enfermé dans le tube à combustion. Comme je vois que M. CURTIUS (Ber. 24, 3348) a indiqué cette difficulté dans un cas tout à



fait analogue à celui de l'hydroxylamine, savoir dans l'analyse du diammonium-monazide  $Az_2H_4 \cdot Az_3H$ , et qu'il n'a pas dosé volumétriquement la teneur en azote de cette substance, à cause de sa volatilité, je veux indi-



0.2616 gr. ont donné 99.3 c.c.m. d'azote [à 16° et 742 m.m. (19°)] et 0.235 gr. d'eau.

	Calculé pour $AzH_3O$	Trouvé.
Az	42.4 %	43.1
H	9.—	10.—

J'ai déterminé le poids moléculaire de l'hydroxylamine par la méthode de RAOULT. Je me suis servi de deux solutions de concentration différente, préparées en partant d'une solution distillée d'environ 50 %, et dont j'ai pris environ 50 c.c.m. pour chaque détermination. La teneur exacte en hydroxylamine a été dosée par titrage.

I.	{	4.8342 gr. = 40.8 c.c.m. d'un $H_2SO_4$ au $\frac{1}{10}$ n. = 2.784 %	} 2.795 %
		4.3956 " = 37.4 " " " " " " = 2.810 "	
II.	{	4.710 " = 68.7 " " " " " " = 4.82 "	} 4.82 %
		4.861 " = 71.0 " " " " " " = 4.82 "	

Le point de congélation de l'eau était de  $-0^{\circ}.16$

" " " " " la solution I " "  $-1^{\circ}.80$ , donc l'abaissement =  $1^{\circ}.65 = t$ ,  
 " " " " " " " II " "  $-2^{\circ}.80$  " " =  $2^{\circ}.65 = t$ ,

d'où l'on déduit d'après la formule  $M = C \frac{p}{t}$  ( $C = 18.9$ )

I.	II.	
$M = 33$	36.1	$AzH_3O = 33$

Il résulte de ces nombres que l'hydroxylamine en solution aqueuse diluée n'est pas dissociée en ions.

L'hydroxylamine est hygroscopique et volatile; exposée à

quer la disposition recommandable dont je me suis servi. Cette disposition (dont la figure est jointe ici), applicable aussi dans l'analyse élémentaire ordinaire, permet de briser facilement les petits tubes fermés au moment où l'on veut commencer la combustion, l'air du tube étant chassé. Dans le bouchon en caoutchouc un tube en T a été introduit; sa partie horizontale laisse passer une longue baguette de verre. Le tube en caoutchouc un peu long permet de donner un coup brusque à la baguette et de briser ainsi le petit tube. La baguette est entourée de la spirale en cuivre oxydée. Cette disposition me semble préférable à celle d'après laquelle on place le petit tube entre quelques morceaux de verre et, en donnant un coup brusque au tube de combustion, on le brise.

l'air elle se liquéfie en augmentant son poids, puis elle s'évapore totalement après avoir attiré un peu d'acide carbonique. Pure elle est suffisamment stable; ainsi j'ai conservé quelques échantillons dans de petits flacons pendant six à sept mois sans que le point de fusion eût changé. Cependant il est nécessaire de bien purifier d'avance par un acide tous les appareils en verre, parce que les substances alcalines que contient souvent la surface du verre décomposent l'hydroxylamine. Malgré cette purification, il y en avait plusieurs parmi les petits flacons (provenant de verreries différentes) remplis d'hydroxylamine, dans lesquels cette substance s'était décomposée spontanément. Ainsi le point de fusion d'un échantillon s'était abaissé de  $33^{\circ}$  à  $24^{\circ}.6$  dans l'intervalle de trois mois; il sentait fortement l'ammoniaque et laissait après évaporation un peu d'un résidu à réaction alcaline. Donc l'hydroxylamine attaque quelques espèces de verre comme le font les alcalis ordinaires. Aussi la présence de sels, que cette substance peut tenir en solution, est nuisible, parce qu'une action qu'on peut nommer hydrolytique (avec ou sans le secours de traces d'eau) fait naître des bases libres qui provoquent sa décomposition en ammoniaque, azote et eau. L'hydroxylamine attaquerait donc le verre à la façon des sels: probablement les nouvelles espèces de verre résisteront mieux encore à l'action dissolvante de l'hydroxylamine, tout aussi bien qu'à celle des solutions alcalines. A cette action souvent nuisible du verre il faut joindre encore une oxydation lente par l'oxygène de l'air, dans des vases non hermétiquement clos (voir p. 29)<sup>1)</sup>.

L'hydroxylamine est un corps endothermique ou plutôt sa décomposition en Az, AzH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O (il semble qu'il se forme toujours en même temps un peu d'Az<sub>2</sub>O) a lieu avec dégagement d'une quantité assez considérable de chaleur<sup>2)</sup>.

---

1) La meilleure manière de conserver l'hydroxylamine est de distribuer une quantité un peu notable sur plusieurs petits flacons de 5 à 10 c.c.m., remplis totalement et fermés par de la paraffine, et de les placer dans un dessiccateur.

2) M. BERTHELOT l. c. et C. R. 110. 830.

Comme en même temps les produits de la décomposition sont gazeux, il n'est pas étonnant que l'hydroxylamine soit un corps explosif. Sa stabilité n'est pas très-grande, notamment à une température un peu élevée, de sorte que la distillation de cette substance est accompagnée d'une décomposition lente. Cependant cette décomposition est de beaucoup moins notable quand les solutions à distiller sont exemptes de sels. Aussi les solutions pures même très-concentrées sont assez stables; j'ai cité déjà dans ma communication provisoire l'exemple d'une solution à 60 % qui avait conservé son titre pendant plusieurs semaines; une autre solution de  $\pm 50\%$  n'avait pas changé sa teneur pendant quelques mois.

Quant à l'explosivité de l'hydroxylamine, j'ai signalé déjà dans la note provisoire le cas de l'explosion d'un ballon à fractionner, chauffé au bain-marie bouillant et contenant la substance mêlée à du chlorure de sodium; plus tard j'ai provoqué encore l'explosion d'une petite quantité dans l'expérience suivante. Dans un petit vase de verre qui servait de bain d'air et qui fut chauffé lentement par un bec à couronne, j'avais mis un tube à parois épais de 1.5 c.m. de diamètre environ, contenant 1 à 1.5 c.c.m. d'hydroxylamine, fixé par un bouchon et allant jusqu'à la moitié de la hauteur du verre; un thermomètre, fixé dans une pince, était introduit dans la substance. Au moment où celui-ci indiquait environ  $90^\circ$  la flamme fut éteinte; le dégagement de gaz était devenu déjà assez fort. Tandis que cette décomposition devenait de plus en plus vive, la température montait rapidement et à  $130^\circ$  une explosion assez violente eut lieu. Deux vitres derrière lesquelles l'expérience fut exécutée furent brisées, les appareils en verre réduits en poudre assez fine et la tôle en cuivre, sur laquelle le vase de verre avait été placé, déchiré. Donc il est bien évident qu'il faille éviter tout échauffement un peu considérable de l'hydroxylamine à la pression ordinaire de l'atmosphère; je l'ai chauffée cependant à plusieurs reprises à une température de  $40$  à  $45^\circ$ , p. e. en la faisant fondre par de l'eau tiède pour pou-

voir la transvaser, sans qu'aucune élévation de température spontanée n'ait eu lieu. Je n'ai pas réussi à faire détoner l'hydroxylamine par un coup de marteau.

Quand le tube abducteur d'un ballon à fractionner qui avait servi à la distillation de l'hydroxylamine et qui contenait encore les vapeurs de cette substance fut chauffé à la flamme nue dans le but de le courber, une flamme naquit dans le ballon, sans donner lieu pourtant à une explosion.

Une action nuisible des vapeurs d'hydroxylamine sur l'organisme n'a pas été observée; la propriété de cette substance de provoquer des vessies sur la peau est bien connue. Si l'on met sur la peau quelques gouttes d'hydroxylamine pure pendant plusieurs minutes on n'aperçoit aucune action corrosive, celle-ci s'établit cependant après un ou deux jours.

Par rapport aux liquides l'hydroxylamine se comporte à peu près comme l'eau. A l'état fondu et à la température ordinaire elle est miscible en toutes proportions avec les alcools méthylique et éthylique; les mélanges concentrés cependant sont sursaturés pas rapport à l'hydroxylamine solide; refroidis ou mis en contact avec un fragment cristallin ils déposent des aiguilles ou des lamelles. Pourtant, tandis que l'alcool propylique se mélange avec l'eau en toutes proportions, l'hydroxylamine ne s'y dissout que très peu; car quoique une goutte soit soluble dans un c.c.m. de cet alcool, une seconde goutte, restant liquide, ne l'est plus. Aussi la solubilité dans l'alcool méthylique est de beaucoup plus grande que celle dans l'alcool éthylique; une solution dans ce dernier alcool, saturée à 15°, contient 15 % d'hydroxylamine, celle dans l'alcool méthylique à la température plus basse de 5° en contient 35% environ <sup>1)</sup>.

La solubilité de l'hydroxylamine dans l'éther sec n'est pas très-considérable. Une solution bouillante en contient 1.2 %, refroidie à la température ordinaire elle dépose de

---

1) Je vais étudier encore plus amplement la solubilité de l'hydroxylamine dans quelques dissolvants.

petites aiguilles et renferme encore 0.85 %. L'éther acétique donne une solution contenant 1.6 % à la température ordinaire, le chloroforme une avec 0.3 %; elle est pour ainsi dire insoluble dans la benzine et dans l'éther de pétrole; le sulfure de carbone <sup>1)</sup> et l'acétone s'y combinent.

J'ai étudié encore la façon dont se comportent plusieurs corps par rapport à l'hydroxylamine pure. Dans plusieurs de ces expériences il est de rigueur de ne prendre que quelques gouttes de la substance fondue, car dans quelques-unes d'entre elles une détonation a lieu, dans d'autres l'action est violente et il peut arriver alors que la chaleur développée par la transformation d'une partie de la substance provoque l'explosion de la partie non attaquée encore en la chauffant jusqu'à la température de détonation. Il est donc nécessaire d'exécuter toutes ces expériences derrière une vitre.

Les halogènes attaquent violemment l'hydroxylamine; elle s'enflamme dans un courant rapide de chlore sec, le brome et l'iode la décomposent sans flamme avec production des acides brom- et iodhydrique <sup>2)</sup>. L'oxygène de l'air exerce une influence oxydatrice sur l'hydroxylamine; ainsi les bouchons de plusieurs des petits flacons dans lesquels l'hydroxylamine fut conservée s'étaient couverts peu à peu d'un dépôt blanc, contenant abondamment, outre de l'ammoniaque et de l'hydroxylamine, de l'acide nitreux. Un courant d'oxygène, introduit dans un peu d'hydroxylamine fondue, mise dans un flacon, produit des nuages blancs, cependant sans échauffement sensible; il se forme de cette façon de l'acide nitreux. J'ai signalé dans ma communication provisoire le phénomène que des morceaux de papier buvard, qui avaient servi à exprimer des cristaux d'hydroxylamine un peu humide, s'étaient échauffés spontanément, et j'ai considéré alors

1) Voir ce Rec. X, 110.

2) Voir, quant à l'action de l'iode sur une solution d'hydroxylamine M. MEIJERINGH. Ber. 10, 1940.

comme probable que ce fait avait été dû à une réaction entre cette substance et la cellulose. Il n'en est pas ainsi cependant; le phénomène observé est exclusivement une oxydation de l'hydroxylamine accompagnée d'une décomposition; il est causé par l'état de division extrême de la substance imbibée dans le papier. Car d'une part j'ai pu constater que le papier buvard n'a pas changé son poids après la réaction; d'autre part on peut reproduire le même phénomène de l'échauffement lent à l'air en employant l'amiante. Seulement il est nécessaire de débarrasser préalablement l'amiante des parties alcalines qu'il contient, car en faisant emploi de l'amiante tel quel la réaction est de beaucoup plus violente et peut finir par une inflammation. L'hydroxylamine fondue versée sur un morceau de bois s'échauffe aussi notablement à l'air avec production de vapeurs d'eau. L'oxydation de l'hydroxylamine par l'oxygène peut donc avoir lieu d'après l'équation:  $AzH_2OH + O_2 = Az(OH)^3 = AzO_2H + H_2O$ ; elle a lieu aussi en solution aqueuse et est beaucoup favorisée par la présence des alcalis ou de l'ammoniaque.

J'ai fait passer un courant d'hydrogène sec sur de l'hydroxylamine imbibée dans du papier buvard. Aucune réaction ne se manifestait, quoique la réaction  $AzH_2OH + H_2 = AzH_3 + H_2O$  dégage une quantité notable de chaleur <sup>1)</sup>. En faisant entrer de l'air l'hydroxylamine commençait à s'échauffer, elle se refroidissait de nouveau en remplaçant l'air par de l'hydrogène.

En la chauffant lentement sur une lame de platine l'hydroxylamine se décompose avec production d'une flamme jaune-claire; on peut l'allumer aussi; il en est encore de même d'une solution concentrée de 85 %. Les gaz qui se développent contiennent de l'ammoniaque.

Le sodium attaque violemment l'hydroxylamine avec production d'une flamme. Sa solution dans l'éther sec, en contact avec du sodium, donne lieu à un dégagement d'hydrogène

---

1) BERTHELOT et ANDRÉ, Ann. Chim. Ph. (VI) 21, 384. — C. R. 110, 830.

avec formation d'un corps blanc volumineux et amorphe. Cette substance est extrêmement hygroscopique; exposée à l'air elle se liquéfie et s'échauffe en se gonflant par le dégagement d'un gaz, avec formation d'acide nitreux; parfois elle s'enflamme. Dans le but d'étudier quantitativement la réaction, j'ai introduit du sodium en forme de lamelles dans de l'éther sec dans lequel on met une quantité pesée d'hydroxylamine solide, tout en évitant le contact direct des deux corps. L'hydroxylamine se dissout peu à peu au fur et à mesure que le métal transforme la partie dissoute. Le dégagement de l'hydrogène qui fut recueilli et mesuré <sup>1)</sup> dura quelques semaines en se ralentissant de plus en plus. Cinq jours après le commencement de l'expérience une partie du corps blanc formé fut introduit aussi vite que possible dans un flacon à peser et débarrassé de l'éther dans un courant d'hydrogène sec, puis titré à l'aide d'un acide sulfurique au  $\frac{1}{10}$  n. (méthylorangé comme indicateur); le liquide provenant du titrage fut évaporé pour doser le sodium en forme de sulfate.

Voici le résultat de l'expérience et des analyses :

Hydroxylamine 0.815 gr.

H<sub>2</sub> dégagé après cinq jours  $\pm$  135 c.c.m.

	I.		II.	
Produit de la réaction	0.2068	gr.	0.1384	gr.
Titrage	68.5	c.c.m.	48.4	c.c.m.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1688		0.1276	
Na	0.0547		0.0413	
	Calculé pour		Trouvé :	
	NaOAzH <sub>2</sub>	NaOAzH <sub>2</sub> . AzH <sub>3</sub> O	I.	II.
Na	42. — %	26.1 %	26.4 %	29.8 % <sup>2)</sup>
H	275 c.c.m.	137 c.c.m.	$\pm$ 135 c.c.m. (après 5 jours).	

1) L'hydrogène fut débarrassé des vapeurs d'éther par de l'acide sulfurique concentré, dont un c.c.m. environ fut introduit dans le tube à mesurer.

2) Après la pesée de la portion II j'observais, en ajoutant l'eau, qu'une mince particule de sodium était présente; cela explique les chiffres un peu plus élevés pour la teneur en sodium et pour le titrage comparés à ceux de la portion I.

	I.	II.
Le résultat du titrage calculé pour la formule $\text{NaOAzH}_2$ est	91.— %	96.1 %
” ” ” ” ” $\text{NaOAzH}_2 \cdot \text{AzH}_3\text{O}$	97.2	103.—

En mettant en ligne de compte que le produit de la réaction est très-hygroscopique et s'oxyde facilement à l'air [le produit tel quel présentait la réaction de l'acide nitreux], il résulte de l'analyse que le corps formé dans la réaction entre l'hydroxylamine et le sodium peut constituer un mélange de l'hydroxylamine et le sodium peut constituer un mélange de l'hydroxylamine et le sodium peut constituer un mélange de l'hydroxylamine de sodium avec une molécule d'hydroxylamine. Cependant, je venais de le remarquer déjà, le dégagement d'hydrogène ne s'arrête pas au moment où le produit formé répond à peu près à la formule citée; elle continue toujours, quoique très-lente, la teneur en sodium du produit formé s'élevant en même temps. Ainsi dans une autre expérience j'ai trouvé 32.7 % Na; enfin dans une troisième expérience, dans laquelle par hasard un morceau du sodium a été en contact direct avec l'hydroxylamine, de sorte que la vitesse de dégagement de l'hydrogène au début a été plus grande que dans la première, les nombres suivants, représentant le volume d'hydrogène recueilli successivement, ont été obtenus. Le poids de l'hydroxylamine était de 0.517 gr., ce qui correspond à 175 c.c.m. en admettant la formation de  $\text{NaOAzH}_2$ .

Après 20 h.	±	83 c.c.m.
” 44 ”	”	104 ”
” 3 jours	”	110 ”
” 5 ”	”	121 ”
” 9 ”	”	136 ”
” 19 ”	”	163 ”
” 30 ”	”	173 ”

Donc après environ toute l'hydroxylamine avait été transformée. Le  $\text{NaOAzH}_2$  formé sec, mis en contact avec l'air, peut détoner spontanément<sup>1)</sup>.

1) En voulant analyser le produit de la réaction, je pesais un peu de la *Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas.*



Le magnésium en poudre, le soufre et le phosphore blanc ne réagissent pas avec l'hydroxylamine. La poudre de zinc préalablement chauffée la réduit avec formation d'ammoniaque et d'oxyde de zinc. Cette réaction a lieu tout aussi bien dans le vide que dans un courant d'azote ou d'hydrogène sec. Au cas où la quantité de l'hydroxylamine est un peu notable, elle peut finir par une inflammation ou une explosion, quoique jusqu'à 10 minutes peuvent s'écouler avant que l'action se manifeste.

Quelques cristaux de permanganate de potasse, mis en contact avec l'hydroxylamine fondue, produisent momentanément une flamme blanche; un peu de poudre de bichromate de potasse ou de soude, ajouté à une seule goutte de la substance, provoque une détonation instantanée, aiguë et violente; l'acide chromique solide et le bichromate d'ammonium agissent moins violemment que les sels de potasse et de soude; chose assez curieuse, il faut attendre quelques instants après l'addition des substances avant que l'inflammation, non accompagnée d'une détonation, se manifeste; les chromates de potasse et de soude se comportent comme

substance, séchée dans un courant d'hydrogène. Observant pendant le pesage que le poids augmentait, j'ouvrais un moment le bouchon pour faire échapper l'hydrogène que je croyais encore présent. Cela fait l'augmentation du poids allait un contraire de plus en plus vite; après quelques minutes le contenu du flacon ( $\pm 0,100$  gr.), placé encore dans la balance, fit explosion assez violemment. Dans un courant d'hydrogène sec le corps peut être chauffé doucement sans s'altérer.

J'ai répété la même expérience en remplaçant l'hydroxylamine par une petite quantité pesée d'eau. Dans ce cas la vitesse de dégagement de l'hydrogène au début est plus grande que dans le cas de l'hydroxylamine; elle va aussi en diminuant, de sorte qu'après plusieurs jours l'on n'a pas encore recueilli le volume calculé d'hydrogène. Ceci démontre que les dernières parties de l'eau sont retenues obstinément par la soude formée, comme l'hydroxylamine par le corps  $AzH_2ONa$ . Cette observation explique aussi le phénomène observé par tous ceux qui ont préparé de l'éther sec, qu'il n'est pas possible d'atteindre le point où l'éther, en contact avec du sodium, ne dégage plus de petites bulles d'hydrogène.

ces derniers corps. Les peroxydes de baryum et de plomb et l'oxyde de cuivre provoquent aussi une inflammation; les oxydes de mercure et de plomb sont réduits moins violemment. Le chlorate, le perchlorate et le bromate de potassium et le chlorate de baryum sont sans aucune action; une goutte d'acide sulfurique, ajoutée ensuite, produit une inflammation. Le pentoxyde d'iode attaque l'hydroxylamine avec formation d'iode libre au cas où l'hydroxylamine n'est pas en excès; l'iodate de sodium est réduit en iodure de sodium; ces deux réactions, quoique assez violentes, se passent sans inflammation. Il en est ainsi du nitrate d'argent en poudre et du sulfate de cobalt anhydre; le premier sel est réduit en argent avec production de nuages blancs, le second est transformé en une masse brune amorphe et volumineuse, évidemment une cobaltamine. Le sulfate de cuivre anhydre fait enflammer l'hydroxylamine, le sel hydraté en poudre est attaqué et réduit aussi avec violence, (également en faisant emploi d'une solution concentrée d'hydroxylamine). Les sulfates anhydres de nickel, de manganèse, de magnésium et de zinc sont sans aucune action notable. Ce dernier donne lieu à un léger échauffement (voir p. 38).

L'oxyde de baryum provoque une inflammation. La soude caustique solide et l'hydrate de baryte cristallisé ne réagissent pas avec l'hydroxylamine fondue, ces deux corps au contraire se dissolvent abondamment. Le premier corps donne lieu à un dégagement de gaz très-peu considérable; exposée à l'air la solution se gonfle et attire l'oxygène de l'atmosphère, avec formation d'acide nitreux; elle s'échauffe peu à peu spontanément, de sorte qu'il peut arriver que la solution de la soude caustique entre en effervescence avec production de vapeurs d'eau et d'ammoniaque.

Quelques gouttes d'hydroxylamine, mélangées avec 5 c.c.m. d'une solution de peroxyde d'hydrogène de 2.5 0/0, donnent lieu à un dégagement d'un gaz en s'échauffant peu à peu; le gaz éteint une allumette brûlante; quand toute l'hydroxylamine a disparu l'on peut démontrer la formation

d'acide nitreux <sup>1)</sup>, L'hypobromite de soude en solution concentrée peut oxyder l'hydroxylamine assez violemment; avec le chlorhydrate l'on obtient du protoxyde d'azote, puis les acides nitreux et nitrique <sup>2)</sup>.

Une très-petite quantité de tri- ou de pentachlorure de phosphore produit aussi une inflammation; en ajoutant à de l'hydroxylamine solide, surnageant dans du chloroforme sec, du trichlorure de phosphore dilué par du chloroforme, une masse blanche, amorphe, volumineuse se produit avec dégagement de chaleur. La solution aqueuse de ce corps, lavé au préalable par d'alcool absolu et séché, contient de l'acide phosphoreux, de l'hydroxylamine et du chlore.

Un courant rapide d'oxyde de carbone, d'oxyde et de protoxyde d'azote secs ne réagissent pas avec l'hydroxylamine fondue, tandis que le bioxyde d'azote liquide est réduit fortement sans provoquer d'inflammation. L'acide carbonique et le sulfure l'hydrogène gazeux et secs sont absorbés en quantités assez notables, avec dégagement d'un peu de chaleur. L'on obtient des corps liquides épais qui ne se solidifient pas par un refroidissement à  $-10^{\circ}$ . Le produit de la dernière réaction se colore lentement en jaune, puis en orangé en restant limpide, ensuite il dépose peu à peu du soufre, probablement sous l'influence de l'oxygène de l'air. Le gaz ammoniaque est dissout assez abondamment (voir p. 40).

Le chlorure de benzoyle, l'iodure de méthyle et l'acétone réagissent vivement avec l'hydroxylamine, avec formation de produits solides; dans le cas de l'acétone l'acétoxime prend naissance. Avec l'éther acétylacétique l'échauffement n'est

---

1) M. WURSTER, (Ber. 20, 2631), a observé déjà la transformation de l'hydroxylamine (en forme du sulfate ou du chlorhydrate) par le peroxyde d'hydrogène en acide nitreux, ainsi que la transformation en acide nitrique.

2) M. KOLOTOFF a observé que dans cette réaction de l'ammoniaque se forme aussi en quantité notable (Bull. (3) VI, 924 (1891) Extrait). Je n'ai pas pu confirmer cette observation (voir la note p. 47).

que peu considérable. La mononitrobenzine n'est pas attaquée par l'hydroxylamine, du moins à la température ordinaire, et en ajoutant un peu d'alcool pour dissoudre les deux corps. Au contraire les trois dinitrobenzènes, notamment l'ortho- et le para-, réagissent, quoique lentement, avec une solution concentrée d'hydroxylamine dans l'alcool méthylique absolu. Cette dernière solution réduit aussi en métal le nitrate d'argent dissous dans le même alcool; avec une solution de sulfate de cuivre anhydre dans l'alcool méthylique absolu elle donne lieu à la formation d'un précipité bleu-violet.

Dans ma communication provisoire j'ai appelé déjà l'attention sur le fait que l'hydroxylamine par rapport aux sels se comporte à la façon de l'eau. Non seulement elle dissout les sels, mais elle se combine aussi à quelques-uns d'entre eux en occupant la place de l'eau de cristallisation. C'est à M. CRISMER qu'on doit la découverte intéressante de cette dernière propriété<sup>1)</sup>, observation qui m'avait échappé en rédigeant ma note antérieure, n'ayant pas encore consulté alors toute la littérature. Ce chimiste a démontré, il y a deux ans environ, que le zinc métallique ou l'oxyde de zinc, et les carbonates de cadmium et de baryum se dissolvent dans une solution aqueuse ou éthylalcoolique du chlorhydrate, en faisant naître les corps  $ZnCl_2 \cdot 2 AzH_2OH$ ,

---

1) Bull. Soc. Ch. (3) III, 114 (1890). Cependant l'on pourrait signaler ici la combinaison  $PtCl_2 \cdot 4 NH_3O$ , le chlorhydrate de la première base de REISET, substance sur laquelle M. LOSSEN (Ber. 8, 357), appelle l'attention. Ce savant dit encore (l. c.): „La réduction de plusieurs sels de métaux par l'hydroxylamine conduit à la formation de quelques corps intéressants, dont l'étude n'est pas encore finie” . . . . „Les substances cristallisées qui ont pu être isolées étaient des sels doubles d'hydroxylamine ou bien des dérivés de l'hydroxylamine contenant des métaux, ainsi par exemple la combinaison  $4 AzH_3O \cdot PtCl_2$ , décrite déjà (Ann. Chem. 160, 247), qui constitue la première base de REISET.”

D'après ce que j'en sais M. LOSSEN n'est pas revenu sur ces expériences.

$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{AzH}_2\text{OH}$  et  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{AzH}_2\text{OH}$ . L'on sait que la première combinaison lui a servi à préparer aussi l'hydroxylamine libre, en remplaçant cette dernière substance par l'aniline ou l'ammoniaque (voir p. 20).

Quant aux propriétés dissolvantes de l'hydroxylamine liquide j'ai fait des déterminations de solubilité de quelques sels. Les nombres obtenus ne peuvent pas avoir la même exactitude que ceux qu'on obtient avec d'autres dissolvants. Ceci est dû principalement, outre à la circonstance que l'hydroxylamine est hygroscopique et oxydé un peu par l'oxygène de l'air, au fait que le dissolvant même exerce sur les sels dissous une action hydrolytique (on plutôt amidohydrolytique) qui, à cause des propriétés basiques de ce corps, surpasse de beaucoup celle de l'eau. C'est ainsi que les sels qui, comme les chlorures et les nitrates des métaux alcalins ou alcalino-terreux, sont stables en solution aqueuse, dissous dans l'hydroxylamine, sont décomposés, quoique très-peu et lentement, par le dissolvant même. Les alcalis ainsi formés engendrent à leur tour la décomposition de l'hydroxylamine avec formation d'ammoniaque<sup>1)</sup>. Ceci explique aussi pourquoi les solutions aqueuses même diluées de l'hydroxylamine, contenant des sels, telles qu'on les emploie pour ainsi dire journellement en chimie synthétique, sont si instables, tandis que l'hydroxylamine et les solutions pures plus ou moins diluées peuvent être conservées inaltérées pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois, à condition

---

1) Je ne suis pas sûr que ce ne soient des traces d'humidité qui soient la cause primaire de l'action décomposante de l'hydroxylamine en excès sur les sels, p. e. d'après l'équation  $\text{NaCl} + \text{AzH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{AzH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + \text{NaOH}$ . Cette réaction serait donc réversible d'après les quantités relatives des corps présents. La soude caustique une fois formée peut décomposer ensuite des quantités illimitées de l'hydroxylamine. Au cas contraire il faudrait admettre que l'action première eût lieu d'après l'équation  $2 \text{AzH}_2\text{OH} + \text{NaCl} = \text{AzH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + \text{AzH}_2\text{ONa}$ , et que ce dernier produit se scindât en  $\text{NaOH}$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{NH}_3$ . Cependant il n'est pas du tout impossible qu'il en soit ainsi, car l'existence du corps  $\text{AzH}_2\text{ONa}$  est certaine (voir p. 32).

que le verre des flacons soit assez résistant<sup>1)</sup>. L'action décomposante de l'hydroxylamine sur plusieurs sels ammoniacaux, qui tous se dissolvent bien, est très-manifeste. Quelque temps après que ces sels se sont dissous, la solution prend une odeur ammoniacale, de sorte que je n'en ai pas fait de déterminations de solubilité. Donc la réaction  $AzH_2OH + H_3Az \cdot HCl = AzH_2OH \cdot HCl + H_3Az$  peut avoir lieu quand l'hydroxylamine même est le dissolvant et par conséquent en excès, quoique l'ammoniaque soit la base la plus forte des deux. Les sels secs de quelques métaux sont décomposés de même, p. e. le nitrate de plomb, qui se convertit peu à peu en une masse blanche amorphe, probablement constituée de combinaisons basiques. J'ai remarqué déjà que le sulfate de cobalt anhydre se transforme en une masse amorphe brune en donnant lieu à une action vive; puis que l'action du sulfate de cuivre anhydre est tellement violente qu'elle est accompagnée d'une inflammation, mais que, au contraire, les sulfates anhydres de nickel, de manganèse, de zinc et de magnésium se dissolvent un peu. Le

---

1) Ainsi j'ai conservé une solution distillée d'environ 50 % pendant quatre à six semaines sans que son titre se fût abaissé et qu'une odeur ammoniacale fût perceptible. De l'autre côté je me suis préparé, en partant de quantités théoriques de solutions concentrées de chlorhydrate d'hydroxylamine et de potasse caustique, une solution d'hydroxylamine qui contenait un peu de sel en excès. Le titre théorique était de 14 %; immédiatement après la préparation j'ai trouvé 13,6 %, après deux jours le titre était de 9,2 %, après quatre jours de 8,4 % (l'ammoniaque formée mise en ligne de compte pour de l'hydroxylamine); après quelques semaines toute l'hydroxylamine avait disparu; un peu d'acide nitreux s'était formé en même temps, sous l'influence de l'oxygène de l'air.

Je rappelle encore ce que j'ai communiqué déjà (l. c. p. 111), qu'une solution d'hydroxylamine de 5,8 %, bouillie lentement à réfrigérant ascendant pendant trois heures, avait abaissé son titre à 5,5 %. Des solutions plus concentrées sont décomposées à un plus haut degré dans les mêmes circonstances.

Je reviens encore sur l'action décomposante des alcalis libres et des sels sur l'hydroxylamine, réaction qui jusqu'ici n'est pas éclaircie (voir p. 43).

sulfate de nickel donne une solution rose, le sulfate de manganèse une solution brun-rouge, toutes les deux comme celle du sulfate de zinc se troublent en les diluant par de l'eau; le sulfate de magnésium ne se dissout que fort peu.

J'ai déterminé la solubilité de huit sels anhydres, savoir des nitrates de sodium et de baryum, du chlorure de sodium, du chlorure, du bromure, de l'iodure, du cyanure et du sulfate de potassium, enfin du gaz ammoniac. J'ai fait emploi de petits tubes épais, fermés par un bouchon de caoutchouc, traversé par une baguette de verre qui permit de remuer le contenu des tubes. De quelques-unes de ces solutions le point de congélation ne s'était abaissé que de quelques degrés, pas conséquent elles se solidifiaient à la température ambiante du laboratoire et devaient donc être fondues de temps en temps pour pouvoir agiter les solutions. Les solubilités se rapportent à la température ordinaire (17 à 18°), outre pour les dernières solutions (de  $\text{NaAzO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{AzO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ); celles-ci cependant restaient souvent en surfusion en se refroidissant. Pourtant il semble que les solubilités ne soient que très-peu variables avec la température, car je n'ai pas observé de cristallisation du sel en quelque sorte notable en refroidissant les solutions, malgré la présence des sels solides en excès<sup>1)</sup>. Ce refroidissement fut appliqué pour pouvoir déterminer l'abaissement du point de congélation; l'indication d'un petit thermomètre mis à la place de la baguette de verre restait constante pendant plusieurs minutes lors de la solidification. Dans une expérience avec 2.3 gr. d'hydroxylamine, avec du chlorure de sodium un peu en excès, le point de congélation s'était abaissé de 32°.5 à 24°.5; il restait constant pendant toute la durée de la solidification, savoir pendant plus d'une demi-heure, la température ambiante étant de

---

1) Toutefois il se peut que la formation de l'équilibre soit en retard.

19°. Lors des déterminations de solubilité les solutions saturées (qui avaient été en contact avec les sels pendant 6 à 30 h.) furent mises d'abord dans un exsiccateur, de sorte qu'on pouvait observer la formation des cristaux (p. e. les cubes de NaCl et de KJ); puis le résidu fixe fut chauffé lentement jusqu'à 110° pour décomposer la petite quantité des sels d'hydroxylamine formés par l'action hydrolytique du dissolvant même; enfin tout le résidu fut transformé en sulfate et pesé. La solution aqueuse des sels chauffée à 110° présentait une réaction alcaline, preuve directe de l'action décomposante du dissolvant; seul le nitrate de sodium faisait exception, sa solution aqueuse était neutre, de sorte qu'il semble que ce sel, quoique assez soluble, n'éprouve aucune action décomposante du dissolvant. Avec le nitrate de baryum l'on put démontrer la présence du carbonate dans le résidu sec, la baryte ayant attiré l'acide carbonique de l'atmosphère. Le résidu de la solution de l'iodure de potassium s'était coloré en jaune après l'échauffement, ce qui est dû à la décomposition de la petite quantité de  $AzH_2OH.HJ$  formée. De même que les solutions aqueuses saturées, celles dans l'hydroxylamine ne se mélangaient pas avec l'alcool ordinaire. L'ammoniaque sèche en se dissolvant dans l'hydroxylamine fait fondre ce corps et donne lieu à une élévation de température, de sorte qu'il est nécessaire de refroidir le liquide.

Je donne les nombres, tels que je les ai obtenus, quoique, comme je viens de le faire remarquer, ils ne puissent être exacts et n'aient qu'une valeur plutôt qualitative <sup>1)</sup>. Dans le tableau suivant P est le nombre des parties du sel dissous par 100 parties d'hydroxylamine, t indique l'abaissement du point de congélation.

---

1) La circonstance que l'hydroxylamine est un corps couteux dont je n'avais pas à ma disposition des quantités notables, m'a obligé de ne prendre que de petites quantités pour chaque détermination (un à deux grammes environ). Ceci fait diminuer aussi la valeur des nombres.



	P	t	
NaAzO <sub>2</sub>	13.1	3.4	
Ba(AzO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	11.4	1.9	
NaCl	14.7 1)	8.0	
KCl	12.3	5.5	
KBr	44.7	13.5	
KJ	111.0	> 32	} Refroidie à 0° la solution ne se solidifiait pas en y introduisant un fragment de AzH <sub>2</sub> OH solide.
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.5	—	
KCAz	41.0	—	A ± 10° le tout se solidifiait.

H<sub>3</sub>Az. la solution contenait 19 à 20 ‰ H<sub>3</sub>Az à 15°—16°.

" " " " 26 ‰ " " ± 0°.

L'on voit par conséquent que la solubilité de tous les sels et de l'ammoniaque dans l'hydroxylamine est en général assez considérable, quoique, outre pour le nitrate de baryum <sup>2)</sup>, elle soit moins grande que dans l'eau. Le chlorure de sodium est plus soluble que le chlorure de potassium, l'iodure de potassium plus soluble que le bromure, celui-ci plus soluble que le chlorure, donc la même régularité que celle qui existe par rapport à l'eau.

Il y a quelque intérêt à remarquer que les solutions de nitrate de baryte et de sulfate de potasse dans l'hydroxylamine (la dernière cependant ne contient que 3.5 ‰ environ) peuvent être mélangées sans qu'un dépôt de sulfate de baryte ne soit formé. La solution limpide diluée et chauffée se trouble légèrement. En faisant emploi d'une solution de

1) Dans une seconde expérience avec le chlorure de sodium, le contact avec le sel avait duré six jours environ. L'odeur de l'ammoniaque était déjà assez forte; à la température ordinaire une partie restait liquide. Le tout fondu j'ai trouvé 16.5 ‰ NaCl, 78 ‰ AzH<sub>2</sub>OH et AzH<sub>3</sub> (par titrage), donc tout au moins 5 ‰ d'eau s'était formé.

2) On trouve pour la solubilité de ce corps dans 100 p. d'eau à 20° 9.2, à 30° 11,6 parties.

sulfate d'ammonium, qui est de beaucoup plus concentrée que celle du sulfate de potassium, (et qui sentait un peu l'ammoniaque) l'on obtient un précipité colloïdal de sulfate de baryte.

Dans ce qui précède j'ai pu communiquer plusieurs propriétés de l'hydroxylamine; le caractère chimique de cette substance à l'état libre vient confirmer la formule adoptée déjà pour plusieurs raisons. D'après cette formule l'hydroxylamine est de l'ammoniaque dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe hydroxyle. Car nous retrouvons les propriétés de ce groupe dans cette substance, propriétés qui correspondent à celles de l'eau. Non seulement que par rapport à d'autres liquides l'hydroxylamine se comporte tout à fait comme l'eau, elle aussi dissout plusieurs sels, quelques-uns même assez considérablement. Que le pouvoir dissolvant soit en général plus petit que celui de l'eau, cela tient probablement au fait que sa molécule est plus grande; pour les alcools méthylique et éthylique, ce pouvoir dissolvant par rapport aux sels (abstraction faite de quelques exceptions) est aussi plus petit que celui de l'eau, il est plus grand pour l'alcool méthylique que pour l'alcool éthylique<sup>1)</sup>. La façon dont se comporte l'hydroxylamine par rapport au sodium indique aussi la présence du groupe hydroxyle. On pourrait citer enfin, si l'on veut, sa propriété de former des combinaisons doubles avec quelques sels, combinaisons qui sont comparables aux hydrates des sels.

L'existence du pouvoir réducteur notable de l'hydroxylamine, observée déjà par M. LOSSEN, a été confirmée par plusieurs observations relatives à la substance libre; cette propriété n'a rien de surprenant. L'on sait que les alcools, comparés aux carbures d'hydrogène, sont attaqués plus aisément par les réactifs oxydants; quand une fois un atome d'oxygène a été introduit dans la molécule, la fixation d'un

---

1) Je vais publier prochainement les déterminations de solubilité de plusieurs corps dans ces deux alcools. Voir ce Rec. X, p. 102, note.

second se fait plus facilement. Or si l'on se rappelle que l'hydrogène de l'ammoniaque résiste moins à l'action des oxydants que p. e. celui du méthane (quoique ce dernier en raison de son atome de carbone brûle plus facilement), il ne saurait paraître étrange que l'hydroxylamine soit attaquée aisément par les agents oxydants. L'oxygène de l'air surtout en présence d'un alcali la transforme déjà lentement en acide nitreux; à l'état d'une division extrême cette oxydation est plus vive. Probablement l'acide hypoazoteux  $AzHO$  prend naissance comme produit intermédiaire; car dans plusieurs occasions la formation du protoxyde d'azote, qui est pour ainsi dire l'anhydride de cet acide, a été observée lors d'une oxydation par MM. LOSSEN <sup>1)</sup>, MELJERINGH <sup>2)</sup>, DONATH <sup>3)</sup>, BERTONI <sup>4)</sup> et WURSTER <sup>5)</sup>. Dans ce cas l'hydroxylamine se transformerait d'abord en  $AzH(OH)^2$ , puis en  $Az(OH)^3$ , tout comme le  $CH_3OH$  se transforme successivement en  $CH_2(OH)^2$ ,  $CH(OH)^3$  et  $C(OH)^4$  <sup>6)</sup>.

On peut, quant à sa formule, considérer l'hydroxylamine comme l'alcool de l'ammoniaque (l'acide hypoazoteux comme son aldéhyde et l'acide azoteux comme son acide). Aussi cette analogie dans les formules des deux corps, notamment l'existence d'un groupe hydroxyle, peut être rapprochée à quelques-unes de leurs propriétés. Les deux substances ont en commun qu'elles dissolvent toutes les deux des sels (l'hydroxylamine plus fortement que l'alcool méthylique), et qu'elles

---

1) Ber. 8, 357.

2) Ber. 10, 1940.

3) Ber. 10, 766.

4) Gazz. Chim. 1879, 571.

5) Ber. 20, 2631.

6) La transformation de l'hydroxylamine jusqu'en acide nitrique a été observée par MM. BERTONI et WURSTER. Quant à la formation du protoxyde d'azote, ce gaz pourrait se former aussi par la décomposition du nitrite d'hydroxylamine, sans qu'il soit nécessaire d'admettre la formation de l'acide hypoazoteux. Ce nitrite est instable, du moins à une température surpassant environ 20°. M. BERTONI a appelé déjà l'attention sur la transformation successive de l'hydroxylamine en acides hypoazoteux, azoteux et azotique.

se comportent d'une façon analogue par rapport au sodium. Ils présentent un caractère différent vis-à-vis des acides; en premier lieu à cause des propriétés basiques si prépondérantes de l'hydroxylamine, en second lieu par la propriété de l'alcool méthylique à former des esters. Pour l'hydroxylamine les corps, correspondant à ces dernières substances, qui seraient isomères avec les acides hydroxamiques, font jusqu'ici défaut; on en connaît des dérivés; peut-être réussira-t-on à les préparer en partant des chlorures des acides et de l'hydroxylamine de sodium. Par son pouvoir réducteur notable l'hydroxylamine s'éloigne aussi de l'alcool méthylique; cette propriété comme celle de son explosivité correspondent au fait que l'hydroxylamine, par rapport aux produits gazeux de décomposition, savoir l'azote, l'ammoniaque et l'eau, est une substance endothermique<sup>1)</sup>, tandis que pour l'alcool méthylique il n'en est pas de même.

L'action singulière des alcalis caustiques et des sels sur l'hydroxylamine dissoute et diluée mérite encore quelque attention. J'ai fixé déjà l'attention sur le fait que l'hydroxylamine pure fondue ne réagit pas avec la soude ou la potasse solide, elle en dissout beaucoup sans donner lieu à une réaction violente, réaction que j'attendais en faisant l'expérience. Au contraire si l'on prend une solution de 20 à 50 % et qu'on y introduise de la soude solide, celle-ci se dissout en produisant un échauffement spontané avec dégagement assez violent de gaz. (En refroidissant cependant le liquide l'on peut dissoudre de la soude dans une solution concentrée d'hydroxylamine sans qu'un dégagement de gaz très-notable se produise). De même en ajoutant une lessive concentrée à une solution d'hydroxylamine d'environ 50 %, l'on voit se former pour ainsi dire un précipité blanc qui se résout en petites bulles gazeuses. Dans tous ces cas la décomposition spontanée continue est lente à la température ordinaire, elle s'accélère de plus en plus avec l'aug-

---

1) BERTHELOT et ANDRÉ, C. R. 110, 830.

mentation de la température. En présence de sels l'hydroxylamine est aussi instable, fait qu'a pu observer tout chimiste qui a opéré avec une solution d'hydroxylamine préparée en partant du chlorhydrate et de soude caustique ou carbonate de soude. Au contraire les solutions aqueuses pures, telles qu'on les obtient dans la préparation de la substance libre par distillation fractionnée, peuvent être conservées inaltérées pendant quelques mois, à condition que le verre soit résistant. Dans le cas de la présence de sels l'on peut supposer que l'hydroxylamine décompose un peu de sel en faisant naître la base libre; l'on aurait ainsi réduit à une même cause l'action décomposante des sels et des bases. Cependant il s'agit ici justement d'éclaircir cette action même. Eh bien il me semble probable qu'on donne une explication assez suffisante en acceptant que l'hydroxylamine diluée sous l'influence des alcalis et de l'ammoniaque aqueuses (peut être des sels tels quels), se scinde en peroxyde d'hydrogène et en ammoniaque (est saponifiée pour ainsi dire) d'après l'équation  $AzH_2OH + H_2O = H_2O_2 + AzH_3$ , et que ce soit la première substance qui, au moment de sa naissance, exerce une influence oxydatrice sur l'ammoniaque formée (et sur l'hydroxylamine non transformée). La réaction principale de décomposition  $3 AzH_2OH = Az_2 + AzH_3 + 3 H_2O$  n'est pas en contradiction avec cette manière de voir; elle explique en même temps la présence, plusieurs fois constatée, d'une petite quantité de protoxyde d'azote dans les produits de décomposition mentionnés, ce gaz pouvant être un produit d'oxydation direct ou bien le résultat de la décomposition du nitrite d'hydroxylamine <sup>1)</sup>.

1) Il faut remarquer cependant qu'au cas où mon hypothèse sur la transformation de l'hydroxylamine en peroxyde d'hydrogène et en ammoniaque soit correcte, il paraît un peu étonnant que la quantité de protoxyde d'azote soit assez minime. Car le peroxyde d'hydrogène transforme l'hydroxylamine (et l'ammoniaque) en acide nitreux (voir p. 34), tandis que cette même substance, mélangée aux alcalis aqueux à la température ordinaire, et en se décomposant à l'abri de l'oxygène de l'air, ne fait pas

De plus il me semble que cette façon d'envisager la décomposition de l'hydroxylamine puisse expliquer le fait curieux que cette substance, réducteur puissant, agit quelquefois comme agent oxydateur. Il existe quelques observations d'après lesquelles l'hydroxylamine, soit mise en liberté de la façon ordinaire, soit en forme de chlorhydrate, ne réagit pas ou non exclusivement avec un oxygène cétonique de la manière bien connue, mais au contraire transforme des groupes hydroxyle, présents dans la même molécule, en quinones, donc enlève des atomes d'hydrogène. L'observation de M. E. v. MEIJER de la transformation de l'oxanthranol en anthraquinone ne saurait être citée ici, parce que la réaction avec le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique a eu lieu à une température de 160° à 170°, température à laquelle ce sel est décomposé déjà en totalité <sup>1)</sup>. Cependant M.M. NIETZKI et BENCKISER <sup>2)</sup>, lors de leurs intéressantes recherches sur les acides croconique et leuconique, ont constaté que le premier de ces acides  $(CO)_3(COH)_2$  avec du chlorhydrate d'hydroxylamine en excès et en solution acide, engendre la pentoxime de l'acide leuconique anhydre, savoir le corps  $C_5(AzOH)_5$ . Donc il faut que les deux groupes  $C(OH)$  soient oxydés en groupes  $CO$ . Enfin dans une étude récente sur les synthèses au moyen de l'acide déhydracétique, M. FEIST <sup>3)</sup> a observé que le corps  $C_{12}H_{12}O_8$  ne réagit pas avec l'hydroxylamine de telle sorte, que le groupe oximido soit introduit dans la molécule en remplaçant deux atomes d'oxygène, mais que la substance  $C_{12}H_{10}O_8$  prend naissance; par conséquent deux atomes d'hydrogène

---

naître trace de cet acide; ceci arrive bien au contact de l'atmosphère. Cependant il ne faut pas oublier que, dans le cas que j'ai en vue ici, il s'agit de peroxyde d'hydrogène à l'état naissant.

Je vais étudier encore de plus près l'action des alcalis sur l'hydroxylamine plus ou moins diluée.

1) J. pr. Ch. 137, 497.

2) Ber. 19, 307.

3) Ber. 25, 332.

sont simplement éliminés. M. FEIST a opéré avec l'hydroxylamine libre, l'alcali étant en excès.

Si dans ces cas ma supposition que l'hydroxylamine, en réagissant avec l'eau, se scinde en ammoniaque et peroxyde d'hydrogène, et que ce dernier corps réagisse comme agent oxydant, est correcte, il faut que les deux transformations que je viens de citer n'aient pas lieu si l'on opère dans un milieu exempt d'eau, p. e. en faisant emploi d'une solution du chlorhydrate dans l'alcool méthylique absolu et de méthylate de sodium <sup>1)</sup>. L'hypothèse émise pourrait ainsi être vérifiée <sup>2)</sup>.

L'on a proposé pour l'hydroxylamine encore d'autres formules que celle qui est généralement adoptée aujourd'hui. Ainsi M. Divers a présenté la formule  $(\text{AzH}_2)_2\text{O}$  <sup>3)</sup>, M. DONATH  $\text{AzH}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{AzH}_3$  <sup>4)</sup>. Toutes les deux sont écartées par la détermination du poids moléculaire d'après RAOULT, le premier de même par l'analyse élémentaire. Le corps  $(\text{AzH}_2)_2\text{O}$  serait l'anhydride de l'hydroxylamine. Il serait d'un grand intérêt d'isoler cette substance; cependant autant qu'on peut en juger, sa préparation présentera plusieurs difficultés.

M.M. BERTHELOT et ANDRÉ <sup>5)</sup> sont d'avis que, d'après l'étude thermo-chimique de l'hydroxylamine, l'on ne saurait la comparer aux alcools ordinaires. Ces savants disent que la chaleur dégagée par la transformation de l'ammoniaque en hydroxylamine, tant à l'état libre qu'à l'état dissous, ne répond nullement à une oxydation proprement dite. Car la transformation  $\text{AzH}_3$  diss. +  $\text{O} = \text{AzH}_3\text{O}$  diss., dégageant seulement 2.3 Cal., présente une grande différence comparée

1) Je suppose qu'en plusieurs cas les solutions de l'hydroxylamine préparées dans l'alcool méthylique absolu soient préférables aux solutions aqueuses ou alcooliques diluées toujours employées.

2) Elle n'explique pourtant pas l'oxydation directe de la poudre de zinc par l'hydroxylamine.

3) Chem. Soc. 1884. I. 19.

4) Ber. 10, 766.

5) C. R. 110, 830.

soit à la transformation exothermique des carbures d'hydrogène en alcools ou aldéhydes, soit à celle de  $H_2O$  en  $H_2O_2$  qui est endothermique. Par conséquent, disent M.M. BERTHELOT et ANDRÉ, „on voit par ces rapprochements que la transformation de l'ammoniaque en hydroxylamine et par suite la fonction chimique de celle-ci offrent un caractère tout à fait spécial.” Pourtant il me semble que, si l'on déduit la „fonction chimique” de l'hydroxylamine non exclusivement des valeurs thermochimiques de cette substance, mais tout aussi bien et en premier lieu de tout son caractère chimique, la seule formule, d'après laquelle l'hydroxylamine contient le groupe hydroxyle, puisse être admise. Cette formule  $AzH_2OH$  me paraît définitivement établie <sup>1)</sup>.

Je vais poursuivre encore l'étude de l'hydroxylamine. La circonstance qu'une assez grande partie de la portion d'hydroxylamine que je m'étais préparée, au mois de septembre, s'est décomposée spontanément, décomposition qui est due

---

1) Quant à la formule  $H_3AzO$  (avec Az pentatomique), celle-ci a été discutée déjà souvent; elle a été abandonnée à peu près généralement. Cependant récemment M. KOLOTOFF en a repris la défense; comme sa note (J. Ph. R. 23, 3) ne m'est accessible que par un extrait (Bull. (3) VI. 924), et que cet extrait contient quelques contradictions, je ne puis insister sur ce travail (voir p. 34).

L'on ne saurait nier pourtant que, vu les recherches intéressantes de M. JOANNIS (C. R. 112, 337 et 392), qui a préparé (outre les corps  $NaCl$ ,  $5AzH_3$  et  $BaCl_2$ ,  $4AzH_3$ ) l'amidure de sodium  $NaAzH_2$  à l'état cristallisé, l'on n'a plus le droit de citer, en faveur de la formule  $AzH_2OH$ , l'action du sodium sur l'hydroxylamine. Il en est ainsi des combinaisons doubles de M. CRISMER. Car si l'ammoniaque même fait naître les combinaisons que je viens de nommer (et auxquelles il faut joindre encore un grand nombre d'autres combinaisons directes de l'ammoniaque avec des sels de mercure, de cuivre, d'ammonium, etc.), un corps ayant la formule  $H_3AzO$  posséderait à plus forte raison la faculté de réagir avec le sodium et de se combiner aux sels. Toutefois cependant si ce n'était que la formule  $H_3AzOH$  a été établie déjà par le caractère chimique de l'hydroxylamine, notamment par l'isomérisie de ses dérivés innombrables en chimie organique, l'on pourrait citer encore en faveur de cette formule la façon tout à fait analogue à celle de l'eau dont se comporte cette substance par rapport aux dissolvants les plus différents.



à la qualité du verre des flacons, jointe à une oxydation lente par l'oxygène de l'air et qui fut favorisée par le fait que je n'ai pu exécuter cette recherche sans interruptions, de longue durée parfois, m'a empêché de faire une étude plus étendue de ce corps. Aussitôt que j'en aurai préparé de nouvelles quantités, je ferai l'étude cryoscopique des solutions diluées de l'eau et des sels dans l'hydroxylamine, la détermination des poids spécifiques des solutions de différentes concentrations, l'étude de la façon dont cette substance et ses solutions se comportent par rapport au courant électrique, etc. Aussi je tâcherai e. a. d'obtenir les oxamines des acides, corps comparables aux esters et dont on connaît plusieurs dérivés, qui peut-être pourront être préparés en partant des chlorures des acides et de l'hydroxylamate de sodium.

*Laboratoire de la Marine Néerlandaise.*

Amsterdam, avril 1892.

---