

Sur l'hydroxylamine libre. (Communication provisoire)

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

L'hydroxylamine est considérée comme un corps tellement instable qu'on accepte généralement qu'elle ne saurait exister à l'état libre. Ainsi il semble que dans les vingt-cinq années qui se sont écoulées déjà depuis sa découverte¹⁾ l'on n'ait plus tâché pour ainsi dire d'isoler ce corps intéressant. M. LOSSEN lui-même qui a découvert cette base en forme de sels en parle ainsi²⁾: „Je n'ai préparé ni l'hydroxylamine ni l'hydrate d'hydroxylammonium: je ne saurais dire qu'on puisse trouver la voie qui mènera à leur préparation.” Et plus loin³⁾ après avoir fait remarquer qu'on peut s'en préparer aisément des solutions aqueuses ou dans l'alcool dilué: „Si l'on ajoute à un sel quelconque d'hydroxylamine un „excès d'une lessive de potasse ou de soude assez concentrée „l'hydroxylamine naissante se décompose. J'ai tâché d'obtenir „la base exempte d'eau dans une expérience dans laquelle „j'ai décomposé la solution très-concentrée du chlorhydrate „par de la magnésie, afin que le chlorure de magnesium „fixât l'eau; à la température ordinaire aucune réaction ne

1) W. LOSSEN, Z. f. Chem. N. F. I. 151.

Ann. d. Chem. Supp. 6, 220, T. 160, 242.

2) l. c. Supp. 6, p. 226.

3) „ „ „ „ 234.

„se manifestait, à l'échauffement cependant un dégagement „abondant de gaz et d'ammoniaque se produisait.”.....
 „En distillant la solution aqueuse une partie de la base „passe intacte, l'autre partie se décompose en faisant naître „de l'ammoniaque.” Et enfin ¹⁾: „De l'hydroxylamine non „décomposée ne distille pas d'une solution additionnée d'un „excès de potasse.”

D'après ce que je sais aucun chimiste après M. LOSSEN n'a plus tâché d'isoler l'hydroxylamine libre ²⁾. On considérait cette substance généralement comme un corps non existant à l'état isolé, de même que p. e. l'acide hypoazoteux de M. DIVERS. Récemment cependant M. VICTOR MELIER ³⁾ appelle l'attention sur le fait que l'hydroxylamine n'est pas du tout aussi instable qu'on l'a admis jusqu'ici, car en faisant bouillir une solution concentrée de chlorhydrate d'hydroxylamine avec une forte lessive de potasse il a observé qu'après 6 minutes de chauffage la base n'était pas encore détruite totalement.

Il est superflu de rappeler ici le rôle important que joue l'hydroxylamine dans la chimie organique. Cependant ce n'est pas pour cela, mais en premier lieu à cause des propriétés remarquables qu'on avait le droit d'espérer [outre les propriétés déjà connues du groupe amido e. a. celles dues à la présence du groupe hydroxyle], qu'un effort nouveau à isoler l'hydroxylamine était justifié à tout égard. Dans ce qui va suivre on verra qu'en effet et même d'une façon assez facile j'ai réussi à isoler l'hydroxylamine libre.

Les expériences de M. LOSSEN ont été toutes faites en présence d'eau, soit en solution aqueuse, soit en solution alcoolique diluée. Eh bien il n'était pas impossible que cette présence de l'eau fût la cause de l'instabilité de l'hydroxylamine ou du moins la favorisât. Or j'avais observé que le

1) l. c. p. 237.

2) Voir la note pag. 105 de ce mémoire.

3) Ann. d. Chem. **264**, 126.

chlorhydrate d'hydroxylamine est de beaucoup plus soluble dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique absolu ¹⁾. Par conséquent, vu cette grande solubilité, je résolus d'essayer l'isolement de l'hydroxylamine en faisant emploi de l'alcool méthylique absolu comme dissolvant.

Supposant au début de mes expériences que l'hydroxylamine libre, si cette substance pouvait exister, serait un gaz ou du moins un corps très-volatil, j'ai commencé par additionner dans un petit ballon à fractionner, à une solution de 6 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine sec et pur dans 50 c. c. m. d'alcool méthylique absolu la quantité équivalente de méthylate de sodium [16 c. c. m. d'une solution

1) Pendant plus de trois ans je me suis occupé de temps à temps et à des intervalles irréguliers à faire des déterminations des solubilités comparatives dans les alcools méthylique et éthylique. Ce sont surtout des sels qui jusqu'ici ont été étudiés sous ce point de vue. Dans ces derniers mois M. TIMOFEIEW a publié dans les Comptes Rendus (112, p. 1137, 1223) quelques déterminations de solubilité dans les trois premiers alcools de la série grasse, dont quelques-unes se rapportent à des substances étudiées aussi par moi. Il en est ainsi pour le bichlorure de mercure, la naphthaline et l'urée. Nos résultats sont suffisamment concordants excepté pour la solubilité de l'urée dans l'alcool éthylique absolu. M. T. a trouvé qu'à une température de 20°, 24,5 mol. d'alcool éthylique absolu dissolvent 1 mol. d'urée; j'ai trouvé le nombre 25,8. Après la publication de M. T. j'ai répété ma détermination et trouvé à peu près le même nombre (25, 7). Je communiquerai bientôt les résultats obtenus jusqu'ici. Je ne me suis pas occupé en même temps de l'étude de la chaleur de dissolution comme le fait à présent M. TIMOFEIEW.

Ce sont ces déterminations de solubilité comparatives qui m'ont conduit aux expériences sur l'hydroxylamine libre. Pour le chlorhydrate d'hydroxylamine j'ai trouvé le résultat suivant:

100 p. d'alc. éthyl. absolu dissolvent 4.43 p. de $AzH_2.OH.HCl$ à 19°.75

 " " " méthyl. " " 16.4 " " " " "

Le résultat général de ces déterminations de solubilité dans les deux alcools est, du moins pour les sels, celui-ci: la solubilité dans l'alcool méthylique est plus grande que celle dans l'alcool éthylique; les différences sont souvent très-notables. Dans plusieurs cas l'on pourra sans aucun doute faire emploi avantageusement de cette différence, p. e. dans les expériences de M.M. VAN DEVENTER et REICHER sur la chaleur de formation de quelques sels en solution éthylalcoolique. (Z. f. physik. Ch. V, 177).

qui contenait 0.1265 gr. de sodium par c. c. m.¹⁾]. Un précipité de chlorure de sodium se formait sous dégagement de chaleur. D'abord j'abandonnais le ballon à lui-même pendant trois jours; après ce laps de temps aucune trace d'ammoniaque n'avait pris naissance au sein du liquide qui devait contenir l'hydroxylamine. Sans l'avoir filtrée, je distillais la solution et je recueillis quatre portions d'environ 10, 10, 35 et 10 c. c. m. Ayant établi d'abord que l'hydroxylamine pouvait être dosée par titration en faisant emploi du méthylorangé comme indicateur; puis, par la réaction avec la liqueur de FÉHLING, que chaque portion contenait de l'hydroxylamine, j'en ai dosé la quantité:

I (± 10)	par c. c. m	2.05	c. c. m.	d'un	acide	chlorhydrique	$\frac{1}{10}$	n.
II (± 10)	"	"	2.55	"	"	"	"	"
III (± 35)	"	"	4.3	"	"	"	"	"
IV (± 10)	"	"	8.	"	"	"	"	"

La portion I fût versée dans un petit cristalliseur et exposée à l'air pendant quatre heures environ; une partie de l'alcool s'était évaporée, cependant le titre s'était élevé de 2.05 à 2.35.

Le résultat obtenu n'était pas celui qu'on avait espéré. Il était évident que tout au plus la troisième partie de

1) Le sodium se dissout beaucoup plus dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique absolu, ou plutôt l'éthylate de sodium est moins soluble dans l'alcool éthylique que le méthylate de sodium dans l'alcool méthylique. Aussi le méthylate, exposé à l'air, ne se colore pas en brun, du moins si l'on a évité dans sa préparation le contact avec des corps organiques, comme les bouchons. Une solution très-concentrée, exposée pendant six mois au contact de l'air sec, privé d'acide carbonique, était restée limpide et incolore; elle était devenue un peu plus épaisse par perte d'alcool méthylique. Le titre d'une autre solution qui contenait par c. c. m 0,1265 gr. de sodium n'avait pas changé sensiblement après six mois environ. Une telle solution concentrée de sodium dans l'alcool méthylique peut remplacer sans doute le sodium métallique dans un grand nombre de cas où l'on fait emploi de ce métal en chimie organique, et où la présence de l'alcool ne gêne pas ou est nécessaire même. Dans ces cas elle rend l'emploi de la presse à sodium superflu.

l'hydroxylamine avait passé avec l'alcool distillé (0.85 gr. au lieu de 2.85 gr.). Ce fait joint à cette autre observation, qu'une solution dans l'alcool méthylique exposée à l'air augmentait sa concentration, confirmait en quelque sorte l'hypothèse, que l'hydroxylamine n'était pas un gaz mais un liquide volatil.

Dans le but de tâcher d'obtenir une quantité plus grande d'une solution plus concentrée, j'ai pris dans l'expérience suivante des quantités plus petites d'alcool méthylique. 50 gr. de chlorhydrate, mis dans un ballon à distiller pourvu d'un thermomètre, furent mouillés par 50 c. c. m. d'alcool méthylique. La quantité calculée d'une solution de sodium [150 c. c. m. d'une solution contenant 0,1105 gr. de Na par c. c. m.] fut ajoutée d'un seul coup. En chauffant doucement au bain-marie la réaction eut lieu, de sorte que l'alcool entraînait en ébullition et commençait à passer à 66°. D'abord on recueillit une petite quantité, puis une portion plus grande, le thermomètre montant de 66° à 72°, puis une troisième portion jusqu'à 74°, enfin une quatrième. Presque tout l'alcool méthylique avait passé maintenant; cependant parce que de temps en temps, quoique très lentement, des gouttes distillaient encore et que la masse cristalline dans le ballon fût encore très-humide, l'échauffement dans le bain-marie, bouillant bientôt, fut poussé plus haut encore. Après quelque temps cependant le ballon fit violemment explosion avec production d'une grande flamme jaune.

Le titrage des quatre portions recueillies donnait le résultat suivant:

I	par	c.c.m.	1.4	c. c. m.	d'un	acide	$\frac{1}{10}$	n.
II	"	"	2.9	"	"	"	"	"
III	"	"	4.4	"	"	"	"	"
IV	"	"	6.1	"	"	"	"	1).

1) Toutes ces portions comme celles de la première expérience étaient exemptes d'ammoniaque.

Comme 1 c. c. m. de la solution présente dans le ballon avant la distillation devait correspondre à 70 c. c. m. d'un acide $\frac{1}{10}$ normal, il est évident que la majeure partie de l'hydroxylamine était restée dans le ballon au moment de l'explosion.

Les résultats obtenus jusqu'ici faisaient paraître à peu près comme certain, que l'hydroxylamine libre serait un liquide. Eh bien si l'on voudrait se former à priori une opinion sur l'état d'aggrégation et le degré de volatilité de ce corps on parviendrait à la même supposition. Car si dans une substance quelconque un des groupes amido ou hydroxyle prend la place d'un atome d'hydrogène, le point d'ébullition monte et s'élève parfois considérablement. De plus, vu les points de congélation et d'ébullition de l'eau, la grande probabilité devrait être admise à priori, qu'une substance dérivée de l'eau par substitution d'un atome d'hydrogène par le groupe amido soit un corps solide à la température ordinaire. Eh bien, l'on verra dans ce qui va suivre que cette dernière hypothèse est juste ¹⁾.

En continuant les expériences j'ai pris soin de dissoudre tout le chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool méthylique avant d'ajouter le méthylate de sodium, afin que le chlorure de sodium formé n'enveloppât pas le chlorhydrate non dissous: puis que le chlorure de sodium fut éloigné par filtration. Inutile d'ajouter que quelques précautions ont été prises vu les propriétés explosives de l'hydroxylamine libre.

Ayant établi encore par quelques expériences, dont il n'est pas nécessaire de donner les détails, qu'en distillant sous pression réduite, l'alcool méthylique entraîne une quan-

1) Ces expériences finies j'ai vu que, plusieurs années avant, M. BERTHELOT, lors d'une expérience sur l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, a émis déjà l'opinion que l'hydroxylamine libre était un liquide [C. R. 83, p. 473. — Sur la force des matières explosives 2^e Ed. T. I. p. 373.].

Ce savant dit (l. c. p. 374): „Il résulte de ces faits que l'oxyammoniaque est stable seulement en présence des acides . . .”

tité moindre d'hydroxylamine que si l'on distille à la pression de l'atmosphère, et que de cette façon l'on peut obtenir aisément une solution contenant par c. c. m. plus de 0.5 gr. d'hydroxylamine, j'ai atteint mon but à peu de choses près et provisoirement par les expériences suivantes.

Cent grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine ont été dissous dans 0.6 L. d'alcool méthylique absolu en chauffant légèrement. A la solution encore tiède fut additionnée en remuant la quantité calculée d'une solution concentrée et titrée de méthylate de sodium. Il faut prendre soin cependant que le chlorhydrate soit un peu en excès, ce dont on se convainc aisément en faisant évaporer à flamme nue quelques gouttes de la solution et en établissant que le résidu ne présente plus de réaction alcaline. Au cas contraire il faut ajouter encore un peu de sel. On laissa se déposer ensuite le chlorure de sodium précipité, on décanta la solution, puis on filtra le résidu par un filtre plié sec et on lava à quelques reprises. Sous une pression de 160 à 200 m. m. l'alcool méthylique fut distillé; une petite quantité d'hydroxylamine passa encore avec les vapeurs de l'alcool¹⁾; en même temps les sels restés dissous se déposèrent. La majeure partie de l'alcool méthylique étant distillée, on faisait refroidir le résidu. Dans le but de précipiter les sels encore dissous on ajouta de l'éther sec. Cependant deux couches prenaient naissance²⁾; la couche inférieure consistait en hydroxylamine libre (53.5 %) mêlée à un peu d'alcool méthylique, un peu d'eau et sentant l'éther, elle tenait des sels en solution³⁾; la couche supérieure était de

1) Pour chaque portion recueillie de 100 c. c. m. environ j'avais trouvé respectivement par 5 c. c. m.: 8, 8.8, 9.2, 10, 10.6, 12 et 14.6 c. c. m. d'un acide $\frac{1}{10}$ n.

2) Dans une expérience antérieure où la distillation de l'alcool n'avait pas été poussée si loin, le liquide ne s'était pas séparé en deux couches après l'addition de l'éther. Seul les sels en solution s'étaient déposés en majeure partie.

3) Par c. c. m. cette solution contenait 0.66 gr. d'hydroxylamine.

l'éther avec un peu d'alcool et contenait 5.5 % d'hydroxylamine.

Une partie de la couche inférieure (25 c. c. m. environ) fut distillée alors sous une pression de 165 m. m. La petite portion qui passait d'abord avait une faible odeur ammoniacale, elle contenait de l'hydroxylamine (1 c. c. m. = 8.6 c. c. m. d'un acide $\frac{1}{10}$ n.). Tandis que la température s'élevait régulièrement jusqu'à 86° (le point d'ébullition de l'eau à une pression de 165 m. m. est de 62°) quelques c. c. m. furent recueillis encore qui contenaient 0.317 gr. d'hydroxylamine libre par c. c. m. (= 96.0 c. c. m. d'un acide $\frac{1}{10}$ n.). Arrivé à ce point je fus forcé à regret d'arrêter provisoirement l'expérience, parce que la pression de l'eau dans le conduit d'eau de mon laboratoire est tellement basse qu'il était impossible d'atteindre une pression inférieure à 165 m. m. et que, vu le fait que l'hydroxylamine chauffée à 100° avait fait explosion, il ne parut pas à propos de dépasser pour le moment la température déjà atteinte. Le résidu dans le ballon consistait en un liquide inodore un peu épais qui d'après l'analyse contenait 70 % d'hydroxylamine libre, 8 % d'eau et 22 % de sels en solution (9.9 % NaCl et 12.1 % $\text{AzH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$). Donc l'on pourrait considérer ce liquide comme une solution de ces deux sels ¹⁾ dans l'hydroxylamine très-peu diluée.

Par la circonstance que je viens de mentionner et par d'autres encore j'étais forcé d'arrêter les expériences pendant plus de six semaines, jusqu'à ce que l'occasion se présentât de les pousser plus loin ailleurs. Pendant ce laps de temps cependant la solution concentrée de 70 %, tout aussi bien que d'autres solutions provenant d'expériences antérieures, avaient pris une forte odeur ammoniacale. Secouées elles moussaient; donc toutes s'étaient décomposées spontanément. Le titre de la solution de 53.5 % s'était abaissé jusqu'à

¹⁾ Ou plutôt de $(\text{AzH}_2 \cdot \text{OH})^+\text{HCl}$. (Voir LOSSEN, Ann. d. Chem. 160).

48 % (l'ammoniaque mise en ligne de compte comme de l'hydroxylamine). Cependant comme il avait été démontré que l'ammoniaque pouvait être éloigné aisément avec les premières parties de la distillation, j'ai mêlé toutes les solutions que je possédais encore ensemble, puis j'ai fractionné à l'aide d'un récipient de LOTHAR MEYER à une pression de 60 m. m. L'ammoniaque ayant été chassée, deux portions furent recueillies contenant de l'alcool méthylique et sentant un peu l'ammoniaque; ensuite l'on obtint une partie qui contenait 32 % d'hydroxylamine, enfin la dernière portion (25 c. c. m. environ) en contenait 80 %, tandis qu'un mélange des deux sels restait dans le ballon. Cette dernière portion fut séparée par fractionnement en trois parties. Je pouvais observer nettement que chaque goutte, comme une substance plus lourde, tombait jusqu'au fond dans le liquide déjà passé. Le point d'ébullition qui au commencement était de 52° environ, allait toujours en s'élevant. La première portion contenait 27.2 %, la seconde 60 % d'hydroxylamine. Enfin la dernière se solidifiait, en forme de longues aiguilles, dans le réfrigérant et dans le récipient, refroidis par de l'eau glacée; la dernière partie de cette portion, qui bouchait le réfrigérant, passait à 70° à une pression d'environ 60 m. m, (l'eau bout à cette même pression à 42°). Ce corps solide constitue de l'hydroxylamine libre.

Toute la dernière portion, jointe à la masse cristalline solidifiée dans le réfrigérant, refroidie à 0°, fut exprimée à deux reprises entre du papier buvard refroidi au préalable. De cette façon j'obtins une masse cristalline dure, dans laquelle l'on pouvait distinguer aisément des aiguilles. La titration donnait le résultat suivant:

après la première pression :

0.0796 gr. = 23.3 c. c. m. d'un acide $\frac{1}{10}$ n. = 96.6 % AzH_2OH ;

après la deuxième pression :

0.0820 gr. = 24.7 c. c. m. d'un acide $\frac{1}{10}$ n. = 99.4 % . „

L'hydroxylamine solide (de 99.4 %), dont j'avais obtenu

4 gr. environ, est très-hygroscopique et se liquéfie à l'air en peu de temps. J'avais effectué déjà quelques opérations avant que j'eusse observé que cette hygroscopicité était si grande, ainsi que la pesée d'une petite quantité pour l'analyse élémentaire. Voilà pourquoi le résultat de cette analyse est plus bas que celui de la titration, effectuée directement après la pression. Malgré cela elle met hors de doute que la substance est bien réellement de l'hydroxylamine. L'analyse élémentaire a été faite dans un courant d'acide carbonique sec, développé dans un appareil de Norblad. Au bout du tube, en avant de l'appareil à potasse caustique qui servait à recueillir l'azote, on plaça un tube pesé à chlorure de calcium. Voici le résultat de l'analyse :

0.1708 gr. ont donné 0,1626 gr. H_2O et 57,4 c. c. m. d'Az à 756 m.m. et 23°.

	Trouvé.	Calculé pour Az H_3O pure.
Az	37.— %	42.4 %
H	10.6 „	9.— „

Le point de fusion du produit solide fut déterminé aussi quelques heures après sa préparation ¹⁾. Je l'ai fait en plaçant le thermomètre dans les cristaux fondants (± 3 gr.); celui-ci restait constant pendant plusieurs minutes à 27°5. Le point de fusion de l'hydroxylamine pure sera donc plus élevé encore.

Une propriété remarquable de l'hydroxylamine liquide est celle de dissoudre des sels. Le chlorure de sodium du moins est dissous aisément; en faisant évaporer le dissolvant à l'air le sel se dépose en forme de cristaux cubiques ordinaires. De la poudre de salpêtre semée sur de l'hydroxylamine solide la fait liquéfier. Ces propriétés sont celles de

1) Inutile de dire que j'avais mis toute l'hydroxylamine dans un petit flacon. Cependant après coup je constatais que le bouchon de verre fermait mal; la substance dont j'ai déterminé le point de fusion peut donc avoir attiré encore un peu d'humidité.

l'eau et de la glace, propriétés qu'il faut rapprocher de la formule de constitution de hydroxylamine, notamment de la présence du groupe hydroxyle. Le sodium lui-aussi attaque violemment la substance solide (de 99.4 %) ¹⁾.

L'hydroxylamine libre est inodore, plus lourde que l'eau. Chauffée rapidement sur une lame de platine elle se décompose violemment avec production d'une grande flamme jaune-claire. Elle ne se dissout guère ou très-peu dans le chloroforme, la benzine, l'éther, l'éther acétique ou le sulfure de carbone. Avec ce dernier dissolvant elle se colore d'abord en jaune, puis elle fait naître au bout de quelques jours un dépôt blanc; une dizaine de jours plus tard de petits cristaux de soufre s'étaient formés. Exposée à l'air l'hydroxylamine solide se liquéfie rapidement en attirant l'humidité; quelques centigrammes après liquéfaction s'étaient évaporées en quelques heures. Les vapeurs attaquent un peu les bouchons de liège. Quelques gouttes d'hydroxylamine liquide, portées sur du papier buvard, donnent lieu spontanément à un développement de chaleur assez considérable; il en était ainsi des disques de papier qui avaient servi à exprimer les cristaux d'hydroxylamine. Ce phénomène est dû probablement à une réaction entre la cellulose et l'hydroxylamine.

Il me semble que l'hydroxylamine pure est suffisamment stable; cependant l'observation que quelques solutions concentrées dégagèrent spontanément de l'ammoniaque, tandis que d'autres conservaient leur titre pendant plusieurs semaines sans avoir pris une odeur ammoniacale, montre avec assez de certitude que l'alcalinité du verre exerce une influence nuisible. Du reste l'instabilité de l'hydroxylamine par rapport aux alcalis est bien connue. Il est donc nécessaire de bien purifier d'avance tous les appareils en verre; peut-être ceux en platine vaudraient mieux encore.

1) La question se pose e. a. si l'hydroxylamine peut prendre la place de l'eau de cristallisation, puis, vu la théorie de la dissociation électrolytique, comment se comporteront les solutions des sels dans ce corps par rapport au courant électrique.

Je venais de remarquer que des solutions aqueuses, concentrées d'hydroxylamine (exemptes de sels) sont stables; c'est ainsi que la deuxième portion de la dernière distillation a parfaitement conservé son titre de 60 % pendant plusieurs semaines. Le poids spécifique de cette solution est de 1.15 à 20°. La consistance des solutions aqueuses est plus grande que celle de l'eau. L'hydroxylamine fondue est un liquide un peu épais.

J'ai fait encore quelques expériences avec la solution de 60 %. 0.538 gr. exposés à l'air dans un petit cristalliseur pesaient 0.322 gr. après 21 heures. Le titre s'était abaissé jusqu'à 33.6 %. Donc la quantité d'eau était restée constante, ce qui prouve que l'hydroxylamine retient l'eau. Une faible quantité d'acide carbonique avait été fixée; il ne s'était pas formé de l'ammoniaque.

Agitée avec quelques gouttes d'iodure de méthyle et d'alcool méthylique la solution de 60 % se prend après quelques heures en une masse blanche cristalline. Le brome et l'iode l'attaquent avec une violence extraordinaire. L'iode en forme de petits morceaux est dissous momentanément avec dégagement d'un gaz et d'une quantité considérable de chaleur. La solution reste incolore et limpide. Le brome agit plus violemment encore que l'iode en faisant naître un gaz et de l'acide bromhydrique¹⁾.

A une température élevée la solution aqueuse diluée de l'hydroxylamine (exempte de sels) est encore assez stable. Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à air taillé à l'éméri j'ai fait bouillir lentement une solution contenant 5.8 %

1) M. W. MEIJERINGH (Berl. Ber. 10, 1940) a prouvé qu'en solution aqueuse l'hydroxylamine est transformée par l'iode en acide iodhydrique et protoxyde d'azote, d'après l'équation :



Ce chimiste s'est servi de cette réaction pour doser l'hydroxylamine iodométriquement.

Il faut appeler l'attention sur la différence entre l'ammoniaque et l'hydroxylamine pas rapport à l'iode.

d'hydroxylamine. Après trois heures de chauffage le titre s'était abaissé à 5.5 %¹⁾.

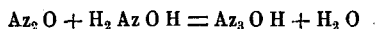
Je n'aurais pas encore communiqué ces observations à cause de leur nature provisoire et par conséquent très-incomplète, si M. VICTOR MEYER n'avait pas publié récemment la note sur la stabilité de l'hydroxylamine, note à laquelle j'ai fait allusion au commencement de ce mémoire. Je me suis mis déjà à préparer la reprise et l'extension des expériences que je viens de décrire; en premier lieu la préparation d'une quantité plus grande d'hydroxylamine pure²⁾. Cependant il prendra quelque temps avant que l'étude plus précise de l'hydroxylamine soit portée jusqu'à un certain point. Car d'une part cet intéressant corps donne matière à plusieurs questions, d'autre part le temps dont je puis disposer est restreint.

Les expériences décrites ci-dessus ont été faites entre la fin de Mars et la fin de Juillet.

Amsterdam, Juillet 1891.

Laboratoire de la Marine néerlandaise.

1) J'ai tâché en vain de faire réagir le protoxyde d'azote avec l'hydroxylamine en solution méthylalcoolique concentrée en présence de méthylate de sodium. Il eut été possible que d'après l'équation :



l'oxyacide de l'acide azothydrique de M. CURTIUS eût pris naissance.

2) M. FRANCHIMONT de Leide a eu l'obligeance de mettre à ma disposition des quantités plus grandes des substances qui servent de point de départ.

P.S. La note précédente a été présentée à la rédaction le 1 Août; à cause des vacances la publication en a été retardée. L'occasion s'est présentée depuis à reprendre l'étude de l'hydroxylamine; pure elle fond à 33°.

Octobre 1891.