



HAL
open science

Action du méthanal sur les sels d'ammonium : étude des produits et du rendement de la réaction applications analytiques

Philippe Baudot

► **To cite this version:**

Philippe Baudot. Action du méthanal sur les sels d'ammonium : étude des produits et du rendement de la réaction applications analytiques. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1971. Français. NNT : 1971METZ001S . tel-01775545

HAL Id: tel-01775545

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775545>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U. E. R. "Sciences Exactes et Naturelles"

THESE

présentée à

l'U. E. R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES" de METZ

Pour obtenir le Grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

PHILIPPE BAUDOT

Pharmacien

Maître - Assistant à la Faculté de Pharmacie de NANCY
Diplômé d'Etudes Approfondies de Chimie Minérale

○

**ACTION DU METHANAL SUR LES SELS D'AMMONIUM
ETUDE DES PRODUITS ET DU RENDEMENT DE LA REACTION
APPLICATIONS ANALYTIQUES**

○

Soutenue le 27 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420139 7

M. WERDLING maître de Conférence

sur
sur
sur à la Faculté de Pharmacie de NANCY

UDART & CLÉMENT
RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 - NANCY

U.E.R. " Sciences Exactes et Naturelles "

T H E S E

présentée à

l' U.E.R. " Sciences Exactes et Naturelles " de Metz

pour obtenir le Grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

PHILIPPE B A U D O T

Pharmacien

Maître-Assistant à la Faculté de Pharmacie de Nancy
Diplômé d'Etudes Approfondies de Chimie minérale

*S/M3-71/1
3^{ex.}*

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19710045
Cote	S/M3 71/1
Loc	Magasin

ACTION DU METHANAL SUR LES SELS D'AMMONIUM :
ETUDE DES PRODUITS ET DU RENDEMENT DE LA REACTION
APPLICATIONS ANALYTIQUES

Soutenue le 27 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen.

Président - M. BLOCH Professeur.
Juge - Mme CAGNIANT Professeur.
" - M. MARTIN Professeur
à la Faculté de Pharmacie de Nancy.
" - M. WENDLING Maître de Conférences.

UNIVERSITE DE METZ

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

(Faculté des Sciences)

DIRECTEUR

Professeur : J.M. BLOCH

PERSONNEL ENSEIGNANT

au 1.10.1971

PROFESSEUR :

M. LONCHAMP J.P.	T.T.P. Physique
Mme CAGNIANT D.	P.S.C. Chimie
M. LERAY J.	P.S.C. Physique
M. BLOCH J.M.	T.T.P. Chimie
M. GERARD R.	P.S.C. Mathématique

MAITRES DE CONFERENCES :

M. CHARLIER A.	Physique
M. TAVARD D.	Physique
M. WEBER J.D.	Mécanique
M. WENDLING E.	Chimie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

Mme SEC A.	Mathématique
M. WEIL M.	Mathématique

A NOS MAITRES ,

Monsieur Le Professeur J.-M. B L O C H

Monsieur Le Professeur J.-A. M A R T I N

En témoignage de notre reconnaissance,

Et de notre respectueux attachement.

A V A N T - P R O P O S

Avant de commencer l'exposé de nos recherches, il nous est particulièrement agréable de remercier ici tous ceux qui en ont permis la réalisation.

Monsieur le Professeur BLOCH, dont nous avons suivi l'enseignement de Chimie Minérale et de Toxicologie avec passion quand nous étions étudiant, qui nous a accueilli très tôt dans son Laboratoire pour nous guider vers les tâches de préparateur, puis d'assistant de la Chaire de Toxicologie, et qui nous a prodigué ses directives, ses conseils et son aide toujours bienveillante pour l'élaboration de cette thèse. Nous sommes heureux d'assurer notre Maître de notre profonde reconnaissance et de notre sincère admiration.

Monsieur le Professeur MARTIN qui nous a toujours soutenu et conseillé à notre poste de Chef de Travaux, puis de Maître-Assistant, nous faisant bénéficier de son temps, de ses efforts et de sa terrible efficacité pour notre travail et pour notre thèse, nous accordant par surcroît son amitié. Nous lui témoignons reconnaissance et attachement.

Madame CAGNIANT, Professeur de Chimie Organique qui a bien voulu nous faire l'honneur de juger notre thèse, nous lui exprimons notre profonde gratitude.

Notre reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur WENDLING, Maître de Conférences de Chimie, qui a accepté de s'intéresser à notre travail et de le juger.

Nous ne saurions oublier tous nos Maîtres de la Faculté de Pharmacie et de la Faculté des Sciences de Nancy pour leur enseignement et leurs encouragements.

Nos remerciements vont à nos collègues et amis, plus particulièrement à Monsieur VILLOUTREIX pour ses nombreux conseils en chromatographie et à Messieurs BROCHET et DIXNEUF pour l'élaboration et le traitement du programme des statistiques.

J'associe enfin à ces remerciements, Madame PERRIN et Mademoiselle ERHART pour le soin minutieux et le temps qu'elles ont consacré à la frappe et à la présentation dactylographique de cette thèse ainsi que nos fidèles moniteurs pour son impression typographique.

TABLE DES CHAPITRES *

	<u>Pages</u>
Introduction.....	I
CHAPITRE I.....	13
Essais d'isolement des produits formés dans la réaction entre le méthanal et l'ion NH_4^+ , par précipitation en milieu acide	
CHAPITRE II.....	51
Dosages potentiométriques dans des mélanges contenant de fortes proportions de méthanal : application au dosage protométrique des ions $(\text{NH}_4)^+$	
CHAPITRE III.....	87
Essais de caractérisation des produits de la réaction entre CH_2O & NH_4^+ par chromatographie sur couche mince	
CHAPITRE IV.....	122
Essais de mise en évidence de chlorhydrates d'amines, par chromatographie en phase gazeuse, dans les produits de la réaction entre CH_2O et NH_4^+	
Conclusions générales.....	130
Bibliographie.....	135

* Une table des matières se trouve en tête de chaque chapitre

I N T R O D U C T I O N

ABREVIATIONS UTILISEES DANS CETTE THESE

HMT.....(hexaméthylènetétramine)

Me.....(méthylamine)

DiMe.....(diméthylamine)

TriMe.....(triméthylamine)

E.....(éthylamine)

DiE.....(diéthylamine)

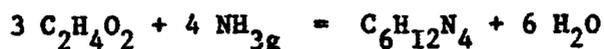
TriE.....(triéthylamine)

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE PRELIMINAIRE

0.I - HISTORIQUE

En 1859, BOUTLEROW (23) découvrit l'hexaméthylèneamine en faisant passer des vapeurs d'ammoniac sur le polymère solide de l'aldéhyde formique qu'il appelle " dioxyméthylène " $C_2H_4O_2$.

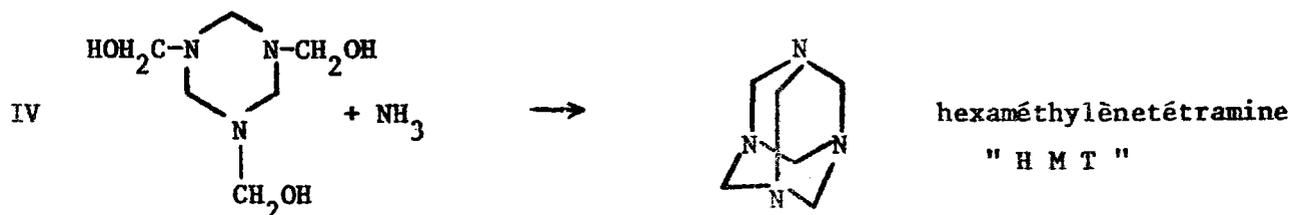
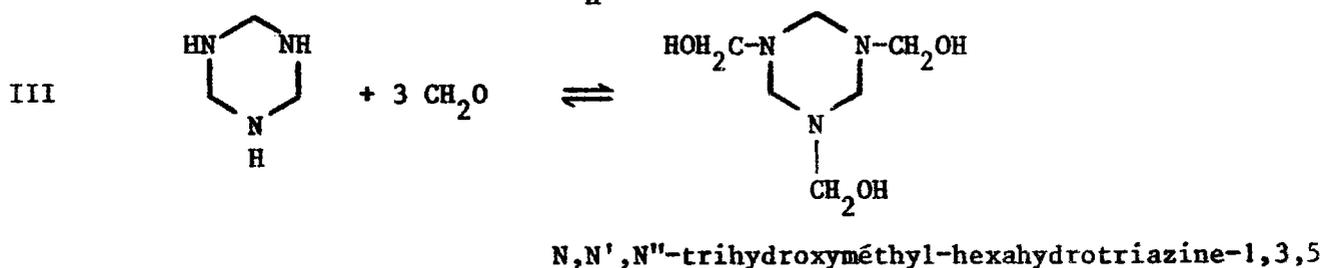
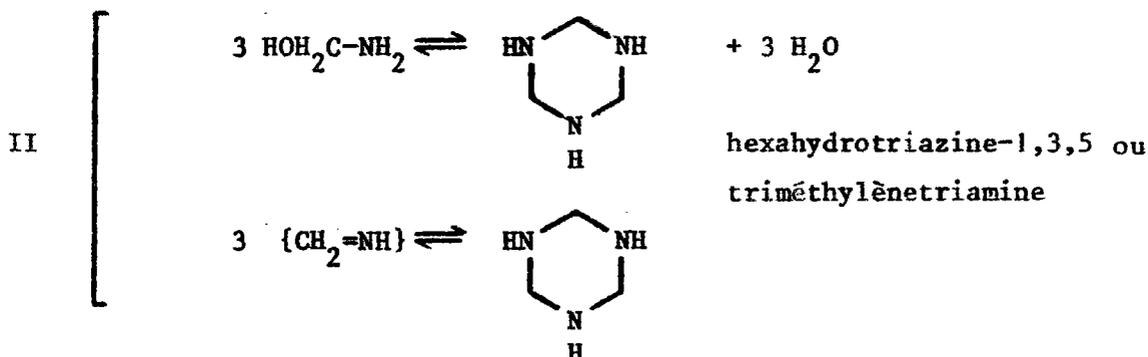
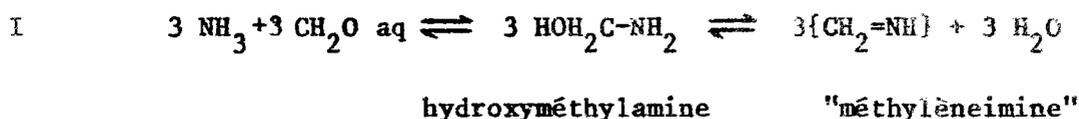
Il écrit ainsi la réaction :



Il faut attendre dix ans pour que HOFMANN (60) décrive cette même réaction, qu'il effectue cette fois en solution aqueuse.

L'étude véritable de l'action du méthanal sur l'ammoniac débute avec les travaux de DUDEN et SCHARF (36) ; puis de nombreux auteurs apportent leur contribution à l'étude du mécanisme (14, 24, 31, 42, 59, 110, 131) .

A l'heure actuelle, les différentes étapes de ce mécanisme ne sont pas connues parfaitement, d'autant plus que d'autres réactions compétitives sont possibles en fonction du pH, de la température et de la concentration des réactifs. Néanmoins, il est probable qu'en milieu alcalin, le mécanisme suivant prédomine (36, 131) .



On aurait ainsi des réactions successives ou jumelles, rapides, avec condensation, l'équation finale IV étant irréversible en milieu alcalin (131). Le corps intermédiaire serait bien la cyclotriméthylènetriamine (36,131) et non la trihydroxyméthylamine $\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ comme le pensait HENRY (59) .

Les auteurs tirent leurs conclusions de l'isolement des produits intermédiaires, d'autres au contraire suggèrent ce mécanisme après une étude de la cinétique de la réaction.

0.2 - C I N E T I Q U E

DELEPINE (31) le premier, aborda l'étude de la vitesse de formation de l'hexaméthylèneamine.

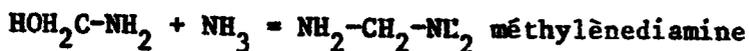
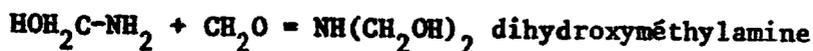
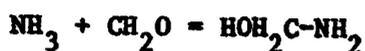
BAUR et RUETSCHI (14) pensent que la réaction est du troisième ordre, la consommation initiale d'ammoniac et de formol étant dans le rapport stoechiométrique de 1 à 2 .

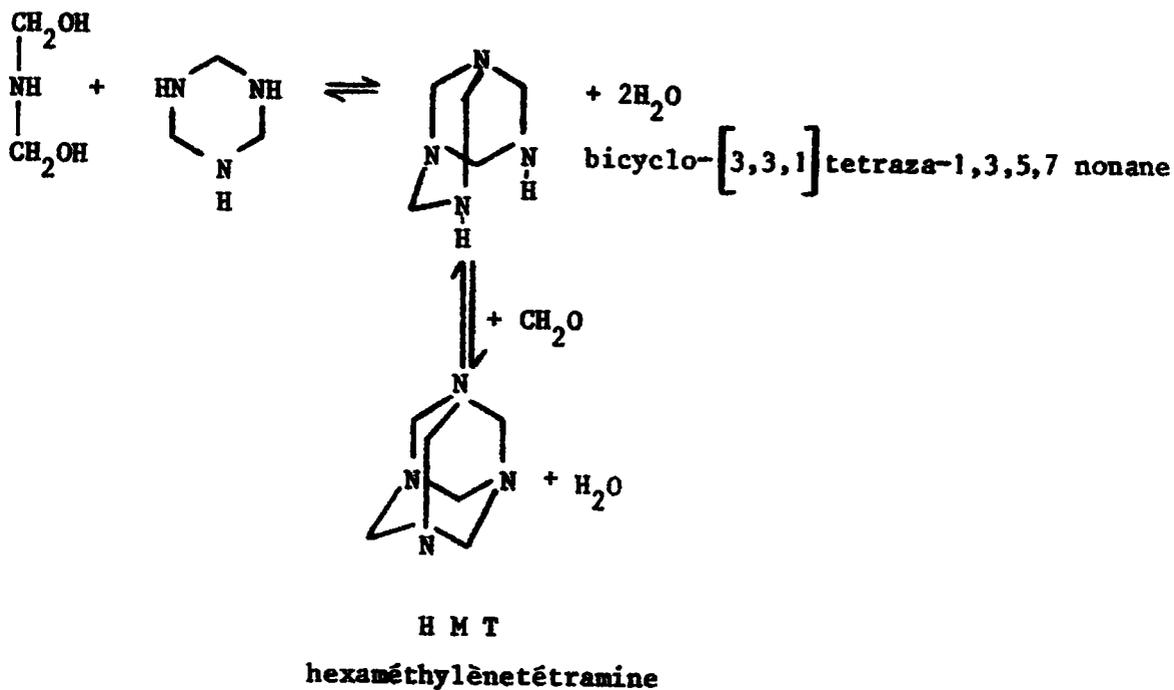
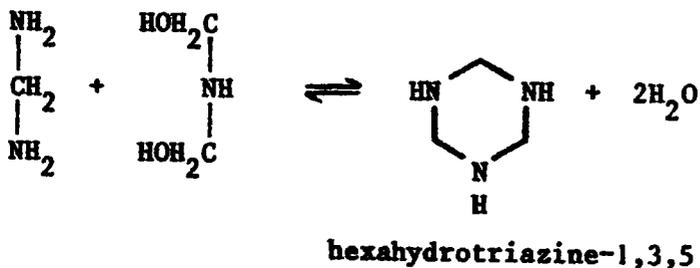
Au contraire RICHMOND et coll. (131) notent que la formation de cyclotri-méthylènetriamine est rapide, mais elle est suivie par une réaction beaucoup plus lente, conduisant à la formation de HMT par l'intermédiaire de "triméthylotriméthylènetriamine" ou N,N',N''-Trihydroxyméthyl-hexahydrotriazine-1,3,5 qui réagit avec NH₃ dans la phase finale.

BOYD et WINKLER (24) en concluent que la réaction initialement rapide est une réaction complexe qui n'admet pas d'ordre : cette conclusion se déduit des réactions indiquées plus haut.

BOSE (21) conclut que la réaction est du troisième ordre comme BAUR et RUETSCHI (14) et que, notamment, une réaction de condensation type MANNICH formerait le complexe "CH₂=N-CH₂-N=CH₂" qui se polymériserait en HMT. Cependant, OGATA et KAWASAKI (110) affirment qu'à 20°C et à pH compris entre 6,3 et 11,9, la réaction est du premier ordre par rapport à NH₃ et du deuxième ordre par rapport au formol. La vitesse passe par un maximum à pH 9 - 10 .

Ces résultats seraient expliqués par le mécanisme suivant qui remettrait partiellement en cause le schéma indiqué plus haut :





Il est difficile d'admettre les conclusions de OGATA (110), un tel schéma correspondant certainement à un mécanisme complexe dans lequel on pourrait tout au plus calculer les ordres partiels des réactions les plus simples. De plus, les composés intermédiaires n'ont pas été isolés. Quoi qu'il en soit, notre sujet de recherche est différent : il correspond à l'étude de l'action de $(\text{NH}_4)^+$ sur CH_2O , donc à une réaction ayant bien lieu en milieu acide.

0.3 - DOSAGE DE L'ION $(\text{NH}_4)^+$: "METHODE DE RONCHESE" ou FORMOLTITRATION

PLÖCHL (I24), en 1887, signale qu'un mélange de formol et de sel d'ammonium devient acide. Nous reproduisons, à ce sujet, les termes mêmes employés par RONCHESE (I32) en 1908 :

"M. DELEPINE (31) a, le premier, signalé qu'en combinant six mo-
"lécules d'aldéhyde formique et quatre de chlorhydrate d'ammoniaque,
"il y avait formation d'hexaméthylène-amine avec mise en liberté
"d'acide, mais dans les conditions de l'expérience, la réaction était
"limitée par la réaction inverse.

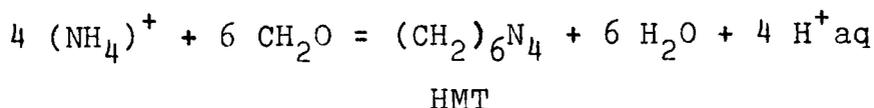
"Plus tard, MM. CAMBIER et BROCHET (27 bis), opérant en présence
"d'un excès de formol, constatèrent qu'il y avait dans ces conditions
"mises en liberté de tout l'acide du sel ammoniacal.*.....

"..... VON HUGO SCHIFF (I37) s'occupe incidemment de la question
"et confirme la constatation de MM. CAMBIER et BROCHET (27 bis).

"Il émet l'opinion qu'une telle réaction peut servir au dosage
"des sels ammoniacaux, mais il ne considère que le cas d'un sel neutre
"dissous dans l'eau et n'indique aucune technique générale ou spéciale...

Il faut donc attribuer à RONCHESE (I32) le mérite d'avoir trans-
formé ces observations qualitatives en un dosage des sels d'ammonium
que nous appelons maintenant "La méthode de RONCHESE".

Cette méthode est particulièrement rapide, elle se résume en un
dosage protométrique correspondant au schéma global :



A 10 cm³ d'une solution aqueuse d'ion ammonium 0,1 M, on ajoute
20 cm³ de formol 30% dilué au 1/2 - neutre à la phénolphtaléine - ;
ou neutralisé par de la soude 0,1 M en présence du même indicateur.

* On doit signaler que pour ces auteurs, l'excès de formol correspond
à deux moles de méthanal pour une de chlorure d'ammonium et que le
titrage est effectué par de la soude en présence de phtaléine et
comporte une erreur par excès.

O.4 - ETUDE CRITIQUE DE CETTE METHODE

Plus tard, des auteurs tels que SORENSEN (150), MALFATTI (91), GAILLOT (48), DUSSOL (39), BURKHARDT (26), ARNOLD (6), KOLTHOFF (74), SHAW (142), SORRENTINO (151), HEMMLER (58) reprennent le mode opératoire de RONCHESE (132), le vérifient et le comparent à d'autres méthodes de dosages de l'azote plutôt qu'ils ne cherchent à l'améliorer.

Finalement, trois courants se dessinent parmi les nombreux chercheurs, peu satisfaits de la correction de 1/30ème introduite par RONCHESE et de la précision même du dosage :

- Les premiers cherchent à améliorer la qualité du dosage, soit en modifiant l'indicateur coloré employé par RONCHESE, la phénolphtaléine, et essayent d'autres indicateurs (acide rosolique, méthylorange, rouge de phénol, rouge de méthyle, bleu de thymol), VAN BERS (169), KOLTHOFF (75), MEURICE (99), BOURSOL (22), BLOCH (18), SCHCHEGLONA (143), soit en effectuant un dosage potentiométrique GAL (48 bis).

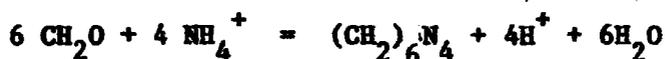
- D'autres adoptent une méthode de titration par retour, VAN BERS (169), GRISSOM (52), KOLTHOFF (75), STOCKDALE (156).

- Enfin, un troisième groupe suppose que le mécanisme de la réaction est plus compliqué que le laisse prévoir la réaction théorique de RONCHESE.

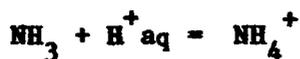
La question se pose alors de savoir s'il y a ou non formation de HMT dès que l'on mélange les réactifs ?

CAMBIER et BROCHET (27 bis) pensent que " le produit final est de l'hexaméthylèneamine stable en milieu alcalin, mais que transitoirement, il se forme du chlorhydrate de triméthylènetriamine par polymérisation de méthylèneimine ". De même WERNER (174) estime qu'en milieu acide il ne se forme pas de HMT puisqu'il n'obtient, par addition d'acide picrique, aucun précipité de picrate de HMT, mais plutôt de la méthylèneimine.

BAUR et RUETSCHI (14) étudient, en solution tamponnée, la cinétique de la réaction du formaldéhyde sur le sulfate d'ammonium et de la décomposition de HMT : ils donnent les valeurs calculées pour la constante d'équilibre et la vitesse de réaction à différentes températures sur la base de l'équation :

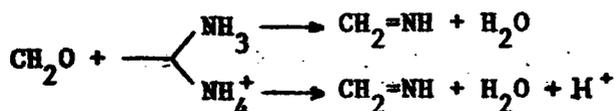


POLLEY, WINKLER et NICHOLLS (125) montrent que l'action du formaldéhyde sur les solutions relativement concentrées 2,5 et 0,2 M de sels d'ammonium, soit en solution aqueuse, soit en solution dans l'acide acétique glacial, conduit toujours à la formation d'un peu de HMT, comme l'indique sa précipitation sous l'influence du chlorure mercurique. Mais que celle-ci n'est isolée quantitativement qu'en évaporant sous vide la solution alcalinisée. La vitesse de la réaction et le rendement global augmentent avec le pH. Ils en concluent que l'agent réactif est l'ammoniac, les effets du pH sur la réaction étant expliqués par l'équilibre :



Ceci revient à dire que NH_3 conduit bien à la formation de HMT, mais qu'en milieu acide, l'ion $(\text{NH}_4)^+$ réagit différemment. Cependant, en présence d'un excès de formaldéhyde, les auteurs montrent la formation d'un sous-produit " non identifié " qui augmente avec la température mais dont la formation est indépendante du pH.

TURJAN et JHANTALAJ (166) déterminent par polarographie la méthylèneimine transitoirement formée.



JAKOVLEV et MALININA (63) confirment leurs travaux.

YVERNAULT et GAL (179) présupposent la formation d'imines, intermédiaires de la formation de HMT.

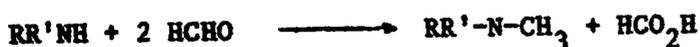
0.5 - REACTIONS ENTRE LES AMINES ET LE METHANAL

Certains auteurs (125) ont émis l'hypothèse de la formation d'amines au cours de la réaction de RONCHESE (132) sans réussir ou sans chercher à les déceler. Cela peut en effet être vraisemblable puisqu'il est connu que par action de l'ammoniaque (83 bis, 124) ou d'un sel d'ammonium (73 bis) sur du formol, il y a formation d'amines : en milieu alcalin et dès 22° C.

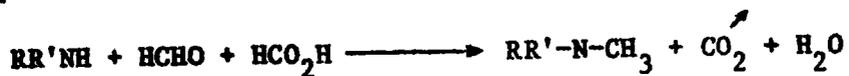
Le problème de la réaction entre les amines et le méthanal est différent de celui posé par l'étude de la réaction de RONCHESE dans sa phase initiale. Si nous l'évoquons dès maintenant, c'est que précisément, il interfère avec la formoltitration de l'ion (NH₄⁺) ; et nous verrons ultérieurement que la présence d'amines est évidente.

La méthylation des amines par le formol peut s'effectuer selon deux réactions différentes.

- Premièrement dans la réaction de PLOCHL (124) : le formol est réduit d'une part en un groupe méthyle, d'autre part oxydé en acide formique.

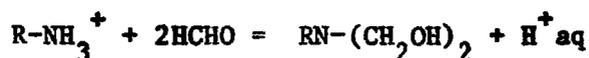
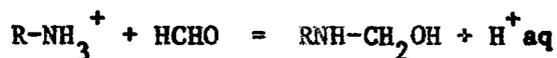


- Deuxièmement selon la réaction d'amination de LEUCKART (86). Avec le formol, la réaction est rapide en solution aqueuse à chaud : on lui donne généralement le nom de réaction de WALLACH ou de CLARKE-ESCHWEILLER (29, 43).



Mais si la séparation d'amines méthylées a été réalisée par l'une ou l'autre de ces méthodes, l'étude précise du mécanisme de ces réactions n'a pas été entreprise vu la complexité, la rapidité et la réversibilité des réactions.

LEVY (87, 88) étudie les courbes obtenues en dosant l'acidité libérée par l'action du formol sur des sels d'amines :



Il conclut à la formation de dérivés hydroxyméthylaminés et à la libération d'un proton.

D'autres auteurs, DYBING (41), FRENCH (47) et, plus récemment, SAIDEL (134), KALLEN (70) et LE HENAFF (85) pensent que les produits susceptibles de se former sont très complexes : à côté de dérivés hydroxyméthylaminés peuvent se trouver des structures hétérocycliques comme les trimères de méthylèneamine substituée. La structure de ces produits et le mécanisme de la méthylation dépendent de la nature de l'amine primaire ou secondaire, ainsi que du pH du milieu.

- Pour des mélanges amines primaires formol, en milieu acide, on a pu mettre en évidence : $RNH_2^+-CH_2OH$ et probablement $RNH^+(CH_2OH)_2$; en milieu neutre ou peu acide $(RN = CH_2)_3H^+$, en milieu plus alcalin $(RN = CH_2)_3$. Des mécanismes de réarrangement intramoléculaire d'ions ammonocarboniums complexes régleraient leur mécanisme de formation.

- Pour des mélanges amines secondaires-formol, en milieu acide, on aurait $R_2NH^+-CH_2OH$ et, en milieu alcalin, R_2N-CH_2OH et $R_2N-CH_2-NR_2$. Ces composés se formeraient par des mécanismes bimoléculaires mettant en jeu des cations ammonocarboniums et des anions dérivés du formol ou de l'acide formique.

En conclusion, il est permis de penser que le mécanisme de la réaction utilisée par RONCHESE (132) pour doser rapidement, par alcalimétrie, l'ion NH_4^+ , est très complexe.

De nombreux produits sont susceptibles de se former, mais aucun n'a été isolé avec certitude : c'est d'ailleurs le cas pour HMT qui a été la première base organique signalée dans la réaction, et que BLOCH et GASCHARD (18) n'ont pu réussir à précipiter dans le milieu réactionnel par les divers réactifs de ce composé.

Notre but est donc, à la fois :

- De tenter d'améliorer cette méthode de dosage, et pour cela,

- D'étudier en détail le mécanisme de la réaction. Nous partons pour ce faire de l'ion NH_4^+ et non pas de NH_3 , dont l'action sur le formol est bien connue et qui n'intervient dans ce dosage des sels d'ammonium que lorsqu'on s'approche de la neutralité.

CHAPITRE I

ESSAIS D' ISOLEMENT DES PRODUITS FORMES DANS LA REACTION
ENTRE LE METHANAL ET L' ION $(\text{NH}_4)^+$
PAR PRECIPITATION EN MILIEU ACIDE

CHAPITRE I

	<u>Pages</u>
- <u>Essais d'isolement des produits formés dans la réaction entre le méthanal et l'ion NH_4^+, par précipitation en milieu acide</u>	13
I.1 - Introduction	16
I.2 - Emploi du silico-12 tungstate comme réactif précipitant HMT	16
I.3 - Etude du silico-12 tungstate de HMT	18
I.31 - Précipitation de HMT en solution pure et de titre connu	18
I.32 - Analyse du précipité obtenu	20
I.321 - Détermination de l'azote, du formol et du carbone	20
I.322 - Analyse élémentaire du silico-12 tungstate de HMT	22
I.323 - Analyse polarographique	22
I.324 - Analyse ampérométrique	23
I.325 - Analyse thermique	27
I.33 - Conclusions	27
I.4 - Précipitation à partir des mélanges sels d'ammonium-méthanal en milieu acide	27
I.41 - Etude du rendement de la précipitation et interprétation des résultats	27
I.42 - Analyse des précipités obtenus à partir des mélanges $\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$	32
I.421 - Hypothèse de travail	32
I.422 - Détermination de l'azote, du formol et du carbone	34
I.423 - Analyse thermique	37
I.424 - Spectres de rayons X des précipités	37
I.425 - Spectres I.R. des précipités	
I.43 - Conclusions	38

I.5 - Modes opératoires employés dans ce chapitre	38
I.5I - Préparation du silico-12 tungstate de HMT	38
I.5II - Réactifs utilisés	38
I.5I2 - Précipitation du silico-12 tungstate de HMT	41
I.52 - Analyses chimiques du silico-12 tungstate de HMT	41
I.52I - Dosage de l'azote	41
I.522 - Dosage du formol	41
I.523 - Dosage du carbone	42
I.53 - Analyses physico-chimiques utilisées pour la détermination du rapport acide-base dans le silico-12 tungstate de HMT	42
I.53I - Méthode polarographique de dosage de l'acide silico-12 tungstique libre	42
I.53I.1 - Précipitation du silico-12 tungstate de HMT ..	42
I.53I.2 - Dosage polarographique de l'acide silico-12 tungstique libre avec une électrode à goutte de mercure	43
I.53I.3 - Dosage polarographique de l'acide silico-12 tungstique libre avec une électrode de platine tournante	44
I.53I.4 - Silico-12 tungstate de HMT	44
I.532 - Méthode ampérométrique	49
I.54 - Précipitation des mélanges sels d'ammonium-méthanal par l'acide silico-12 tungstique	49
I.54I - Réactifs utilisés	49
I.542 - Composition et préparation des différents essais	50
I.55 - Précipitation des silico-12 tungstates d'amines témoins	50

I.1 - INTRODUCTION

Lorsqu'on fait agir du formol sur une solution d'ammoniac, il est possible d'isoler, à partir du mélange, de l' HMT dont c'est d'ailleurs une préparation. Au contraire, si l'on opère en milieu acide, donc avec l'ion NH_4^+ , les résultats varient beaucoup suivant les auteurs.

DELEPINE (32) parvient à insolubiliser HMT à partir de solutions 4 M de NH_4Cl traitées par le formol, en les additionnant de chlorure mercurique ou d'une solution aqueuse d'iode ; la réaction est lente et limitée. POLLEY et coll. (125) obtiennent un résultat analogue avec des solutions 2 à 5 M de sels d'ammonium.

BLOCH et GASCHARD (18), opérant avec des solutions 4 à 40 fois plus diluées que celles de DELEPINE (32) c'est-à-dire avec des solutions qui sont couramment dosées, constatent que de nombreux réactifs décrits comme précipitant HMT, fournissent des résultats mauvais ou nuls : l'iode, le chlorure mercurique, le mercuritetraiodate de potassium, l'acide picrique (174), le tanin, les acides silico-12 tungstique et silico-12 molybdique, le sel de REINECKE, le réactif sulfo-uranique de FOUCRY (45), etc.....

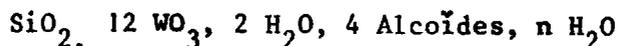
I.2 - EMPLOI DU SILICO-12 TUNGSTATE COMME REACTIF PRECIPITANT HMT

BLOCH et GASCHARD (18) réussissent cependant à isoler HMT en ajoutant, au mélange NH_4^+ - formol, un des plus mauvais solvants de cette base, l'éther sulfurique (en présence d'éthanol pour homogénéiser le mélange).

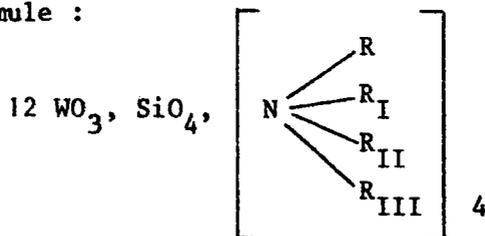
Dans ces conditions, un précipité se forme au bout de 12 h. avec l'acide silico-12 tungstique et en deux heures avec le chlorure mercurique si le mélange est à pH 5,5.

Nous avons réussi à précipiter, même en l'absence d'éther, une quantité importante de HMT, en augmentant le titre en méthanal dans le mélange et en employant également l'acide silico-12 tungstique.

G.BERTRAND (17) indique le premier, en 1899, la composition de silico-12 tungstates de bases organiques, soit :



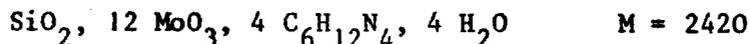
E. et M. KAHANE (69), qui ont fait de nombreuses recherches sur les phospho- et silicotungstates, notent que le précipité de silicotungstates de bases azotées correspond à la formule :



JEAN (67), dans son étude sur les hétéropolyacides tungstiques et molybdiques, note que les molécules contenant plusieurs atomes d'azote basiques donnent des sels souvent mal définis, dont la composition dépend des conditions opératoires.

Celle-ci, ainsi que l'observe SOUCHAY (147) au moyen de mesures conductimétriques, correspond assez généralement à des silicotungstates à 2 ou 3 moles de bases aminées de masse molaire relativement peu élevée. Ces silicotungstates sont parfaitement définis et sont obtenus anhydres (ou seulement faiblement hydratés), après dessiccation à 100° C. ; ils ne contiennent pas d'eau d'hydratation (69).

Par analogie, mentionnons les travaux de DUVAL (40) sur le silicomolybdate de HMT de formule :



OGAWA (111, 112), par titration ampérométrique et polarographique, montre l'existence de complexes insolubles obtenus par action de l'acide silico-12 tungstique sur plusieurs alcaloïdes ; le rapport base-acide dans ces complexes varie suivant la base organique de 2 à 4 .

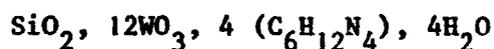
BOBTELSKY et coll. (20), grâce à des dosages microhétérométriques, apportent de nombreux éclaircissements au comportement de plusieurs composés azotés vis-à-vis des hétéropolyacides. Les auteurs pensent que HMT, en solution 0,02 M, précipiterait peu ou pas sous l'influence de ces réactifs.

La question se pose ainsi de déterminer si effectivement un hétéropolyacide peut précipiter HMT, et dans l'affirmative, quelle est la solubilité du complexe éventuellement obtenu, et quelle est sa formule.

I.3 - ETUDE DU SILICO-12 TUNGSTATE DE HMT

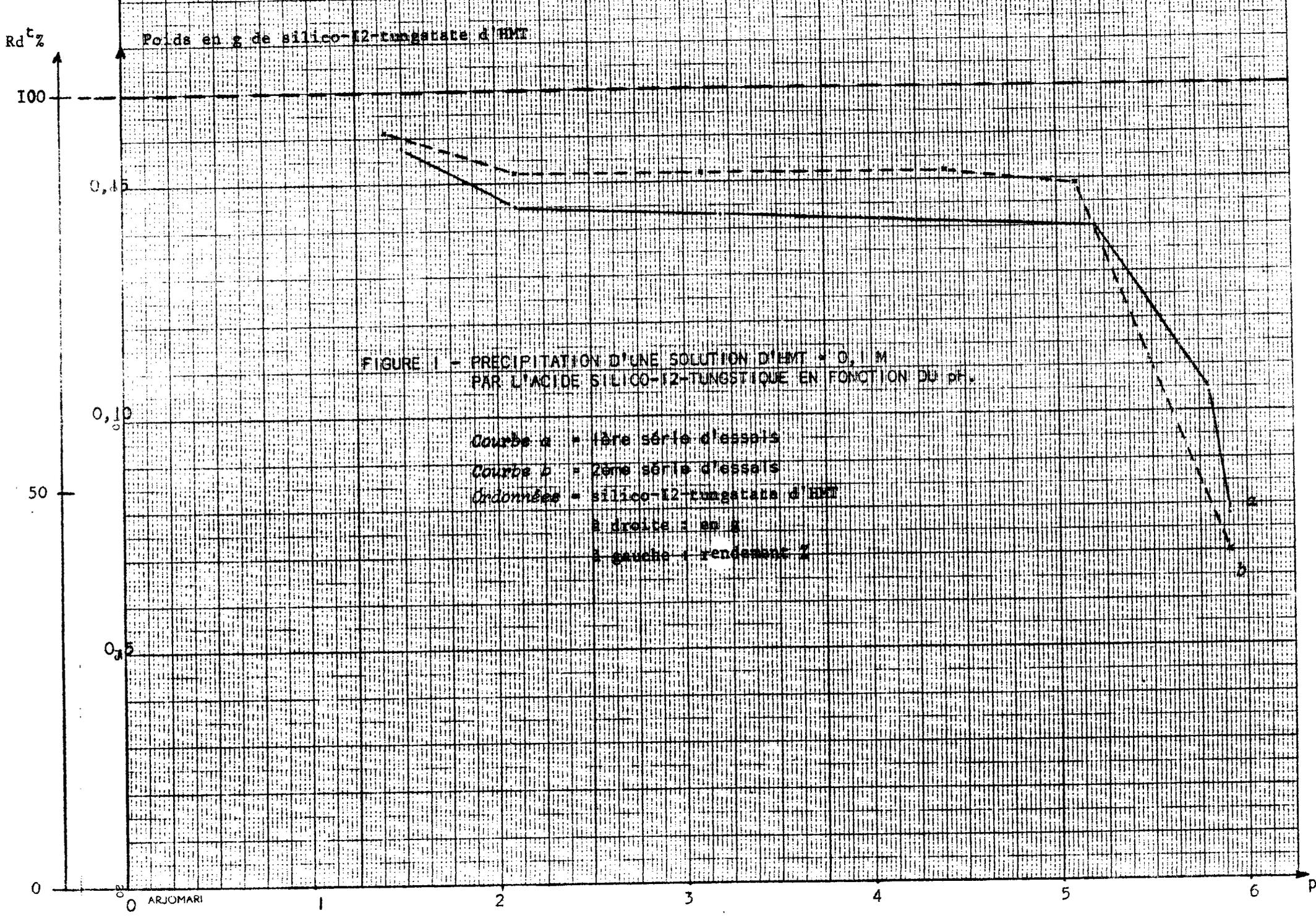
I.3I - PRECIPITATION DE HMT EN SOLUTION PURE ET DE TITRE CONNU

Dans nos premiers essais, nous admettons que le silico-12 tungstate de HMT a pour formule :



par analogie avec la formule du silicomolybdate indiquée ci-dessus.

Nous additionnons une masse connue de HMT pure en solution, d'un excès de réactif et étudions la précipitation en fonction du pH (*Figure 1*). On voit que le rendement varie de 94 à 88 % entre pH 1 et pH 5 . A pH supérieur, la précipitation est beaucoup plus faible : ceci



peut provenir de la modification de l'ionisation de HMT en milieu peu acide et de la transformation à partir de pH 4,5 de l'acide silico-12 tungstique en silico-11 tungstique (148). Par ailleurs, l'emploi de milieux plus acides (pH < 1) en vue d'améliorer le rendement risquerait de causer la décomposition de HMT.

Ces premiers essais nous encouragent donc à utiliser l'acide silico-12 tungstique comme réactif précipitant HMT entre pH 1 et 4,5, mais ils montrent que la réaction de précipitation n'est pas totale.

I.32 - ANALYSE DU PRECIPITE OBTENU

I.32I - DETERMINATION DE L'AZOTE, DU FORMOL ET DU CARBONE

Après décomposition du précipité, nous y avons dosé l'azote, le formol et le carbone (*Voir ci-après, paragraphe I.5 " LES TECHNIQUES UTILISEES "*).

Le dosage de l'azote est relativement simple, celui du carbone est long et minutieux mais les résultats sont reproductibles dans les deux cas. Le dosage du formol est long et peu précis et requiert une assez grande quantité de produit, environ 1 g .

Les résultats obtenus sont résumés dans le *tableau I* .

Les dosages montrent bien, avec une précision moyenne de 3 % environ, que le précipité contient 4 moles de HMT par anion silicotungstique, soit 6,5 % d'azote, ou 224 g par mole de silicotungstate de HMT ; 8,5 % de carbone, ou 296 g par mole de silicotungstate de HMT ; 1,56 % d'hydrogène, ou 54,4 g par mole de silicotungstate de HMT .

ANALYSE DU SILICOTUNGSTATE HMT : AZOTE - CARBONE - HYDROGENE - FORMOL

(Teneurs exprimées en gramme pour 100 g de produit)

Traitement préalable du produit	A Z O T E			C A R B O N E			F O R M O L			H Y D R O G E N E		
	Trouvé	Calculé	Erreur %	Trouvé	Calculé	Erreur %	Trouvé	Calculé	Erreur %	Trouvé	Calculé	Erreur %
Produit séché sous vide à froid sur P ₄ O ₁₀	6,30	6,45	-2,3	8,60	8,29	3,7	20,25	20,73	-2,4			
	6,22		-3,5	8,46		2,0	19,96		-3,7			
	6,25		-3,1	8,59		3,6	19,95		-5,2			
	6,83		5,9	7,75		-6,5						
	6,79		5,3	8,15		-1,7						
	6,25		-3,1	8,26		-0,4						
				8,22		-0,9						
				8,18		-1,3						
				8,18		-1,3						
				8,03		-3,2						
				8,83		0,5						
				8,64		4,2						
				8,54		3,0						
		8,30	0,1									
Produit lavé avec HCl à pH 2, séché sous vide à froid sur P ₄ O ₁₀	6,53 ⁺	6,45	1,2	8,00 ⁺	8,29	-3,5				1,57 ⁺		-3,1
	6,70 ⁺		3,9	8,10 ⁺		-2,3			1,55 ⁺	-4,3		
Produit séché à l'étuve 50°C	6,80	6,45	5,4									
	6,61		2,5									
Produit lavé à l'eau, séché sous vide à froid sur P ₄ O ₁₀	6,43	6,45	-0,2	8,21	8,29	-1,0						
	6,56		1,7	7,94		-4,3						

(+) - Résultats du SERVICE CENTRAL DE MICROANALYSE DU C.N.R.S. (Résidu minéral : trouvé 82,42 - calculé 81,80).

(a) - Précision rapportée à la formule : SiO₂,12 WO₃,4 HMT,4 H₂O.

I.322 - DETERMINATION DE LA COMPOSITION DU SILICO-12 TUNGSTATE
DE HMT TEMOIN - ANALYSE ELEMENTAIRE

Pour corroborer nos résultats d'analyse du silico-12 tungstate de HMT, nous l'avons fait analyser concurremment par le Laboratoire Central de Microanalyse du C.N.R.S. (Tableau I, Deuxième série d'essais) .

La concordance est bonne, compte tenu des difficultés présentées par ces dosages dans lesquels le résidu minéral représente en moyenne 90 % du poids total du produit (la masse molaire de l'acide silico-tungstique anhydre est égale à 2843, la fraction organique est faible en comparaison, 560 g) .

Il aurait été intéressant de doser également l'oxygène, malheureusement cela n'a pas été possible dans un tel produit, en présence de silice et de tungstène.

I.323 - ANALYSE POLAROGRAPHIQUE

Nous précipitons des quantités connues de HMT par de l'acide silico-12 tungstique dans la zone de pH optimal déterminée précédemment et dosons l'excès d'acide silico-12 tungstique dans une partie aliquote des eaux mères après élimination du précipité

Le dosage polarographique de l'acide silico-12 tungstique est effectué suivant la technique de SOUCHAY (148, 149) : celui-ci a montré que la hauteur du premier palier de réduction était proportionnelle à la concentration de l'acide. Dans nos conditions opératoires, le potentiel correspondant à la première réduction a été déterminé sur des solutions étalons d'acide silico-12 tungstique ; il est de - 0,336 volt.

Le *tableau II* résume les résultats de la détermination de la formule du silico-12 tungstate de HMT par cette méthode. Nous voyons qu'avec des solutions 0,1 et 0,02 M de HMT, le rapport acide-base est bien égal à $5,061/1,24 = 4,08 = 4$.

I.324 - ANALYSE AMPEROMETRIQUE

Nous venons d'étudier par polarographie la formation du silico-12 tungstate de HMT en milieu très acide et en présence d'un gros excès de réactif précipitant. Il nous a semblé intéressant d'étudier cette formation lorsque nous ajoutons des doses croissantes de l'hétéropolyanion, dont nous suivons immédiatement la combinaison à HMT par ampérométrie.

Nous traçons la courbe de l'intensité en fonction de la quantité d'acide ajouté pour un potentiel fixé à - 0,336 volt. A ce potentiel HMT et l'acide silico-12 tungstique sont réductibles tous deux : nous obtenons une courbe en V (*Figure 2*) ou plus exactement une courbe en U par suite de la solubilité non négligeable du précipité formé. Le maximum observé à gauche du diagramme indique que le réactif n'est pas utilisé immédiatement : la combinaison ne se forme qu'à partir d'une certaine concentration en réactif.

La détermination du point d'équivalence nous permet de définir la formule du silicotungstate de HMT. Nous voyons dans le *tableau III* que pour les mêmes concentrations en HMT que ci-dessus, le rapport acide-base de 1/4 est toujours conservé.

TABLEAU II

DETERMINATION PAR POLAROGRAPHIE DE LA FORMULE DU SILICOTUNGSTATE DE HMT

(x = 30,75 cm³, volume total de l'essai lors de la précipitation de 5 cm³ de HMT = 0,1 M)

(x = 30,83 cm³, volume total de l'essai lors de la précipitation de 20 cm³ de HMT = 0,02 M)

Prise d'essai de HMT		Quantité (a) en g d'acide silico-12 tungstique ajoutée en excès	Hauteur relative du 1er palier (Unités arbitr.)	Sensibilité du polarogramme	Quantité (b) en mg d'acide retrouvée par polarographie de 1 cm ³ des eaux mères	Quantité d'acide en mg retrouvée dans 10 cm ³ des eaux mères (Poids du résidu porté à 400°C)	Différence (a-10 ⁻³ x b) = Quantité d'acide silico-12 tungstique combinée à HMT		Rapport base-acide
en cm ³	en mole 10 ⁻⁴						en g	en mole .10 ⁻⁴	
5	5,061	1,411	66,4	15	34,21	346	0,359	1,26	4,00
5	5,061	1,411	66,5	15	34,23	343	0,358	1,26	4,01
5	5,061	1,411	67,8	15	34,90	342	0,338	1,19	4,25
5	5,061	1,411	66,8	15	34,38	342	0,354	1,24	4,06
5	5,061	1,411	66,5	15	34,23	344	0,358	1,26	4,01
20	4,05	0,564	52,5	7	9,01	89	0,286	1,01	4,01
20	4,05	0,564	49,9	7	8,57	89	0,300	1,05	3,83
20	4,05	0,564	53,5	7	9,18	91	0,281	0,98	4,09
20	4,05	0,564	53,5	7	9,18	88	0,281	0,98	4,09
20	4,05	0,564	52	7	8,93	90	0,289	1,01	3,98
20	4,05	0,564	52,4	7	8,99	89	0,287	1,01	4,01

Figure 2 - DOSAGE AMPEROMETRIQUE DE L'ACIDE SILICO-12-TUNGSTIQUE

— électrode de mercure
- - - sensibilité 30

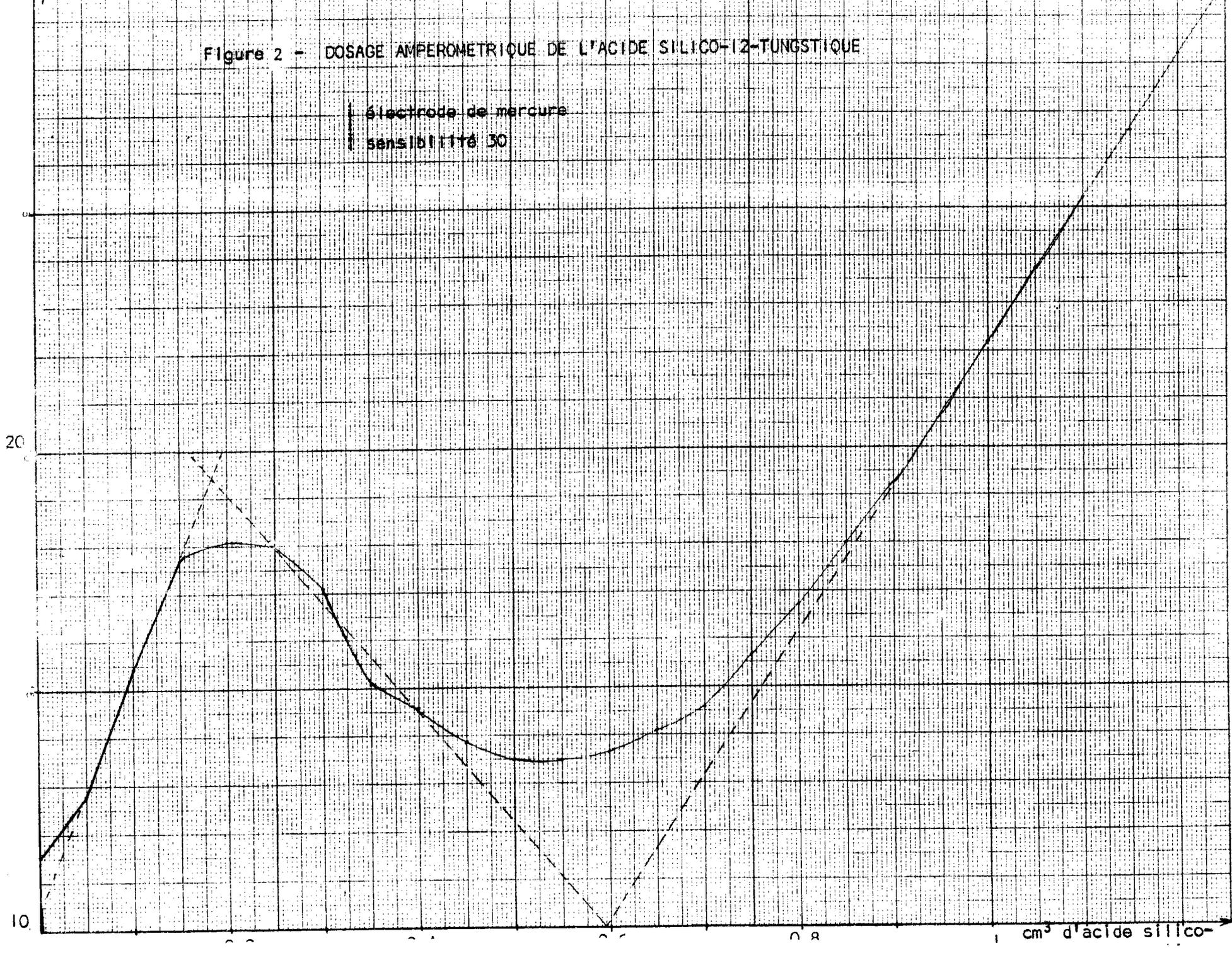


TABLEAU III

DETERMINATION DE LA FORMULE DU SILICOTUNGSTATE DE HMT PAR AMPEROMETRIE

Prise d'essai de H M T			Quantité d'acide ajoutée au point d'équivalence			Rapport base / acide au point d'équivalence
<i>en cm³</i>	<i>en mg</i>	<i>en mole</i>	<i>en cm³</i>	<i>en mg</i>	<i>en mole</i>	
1	7	$5 \cdot 10^{-5}$	0,595	33,8	$1,18 \cdot 10^{-5}$	4,237
1	7	$5 \cdot 10^{-5}$	0,640	36,4	$1,28 \cdot 10^{-5}$	3,906
1	7	$5 \cdot 10^{-5}$	0,655	37,2	$1,315 \cdot 10^{-5}$	3,802
1	7	$5 \cdot 10^{-5}$	0,66	36,62	$1,288 \cdot 10^{-5}$	3,959

I.325 - ANALYSE THERMIQUE : COMPORTEMENT PAR CHAUFFAGE A L'AIR

Le silicotungstate de HMT légèrement hygroscopique à température ambiante, est stable jusqu'à 130° C environ (Figure 3 A) : la perte de poids repérée par pesée discontinue est inférieure à 10% à 100° C.

Par chauffage en atmosphère normale, le thermogramme enregistré montre aussi la stabilité jusqu'à 200° et la décomposition complète à partir de 600° avec un résidu minéral égal à 80,8 % du poids initial (figure 3 bis A)

On obtient un résultat analogue, d'après Cl. DUVAL (38) avec le silico-molybdate de HMT stable jusqu'à 150° C.

I.33 - CONCLUSIONS

Nous pensons que le complexe insoluble obtenu en précipitant l'hexaméthylènetétramine pure en solution aqueuse par l'acide silico-I2 tungstique à pH compris entre 1 et 5, contient bien quatre moles de la base organique pour 1 d'acide. Le précipité possède une stabilité suffisante à température inférieure à 100° C pour permettre son analyse.

I.4 - PRECIPITATION A PARTIR DES MELANGES (SELS D'AMMONIUM-METHANAL) EN MILIEU ACIDE

I.4I - ETUDE DU RENDEMENT DE LA PRECIPITATION - INTERPRETATION DES RESULTATS

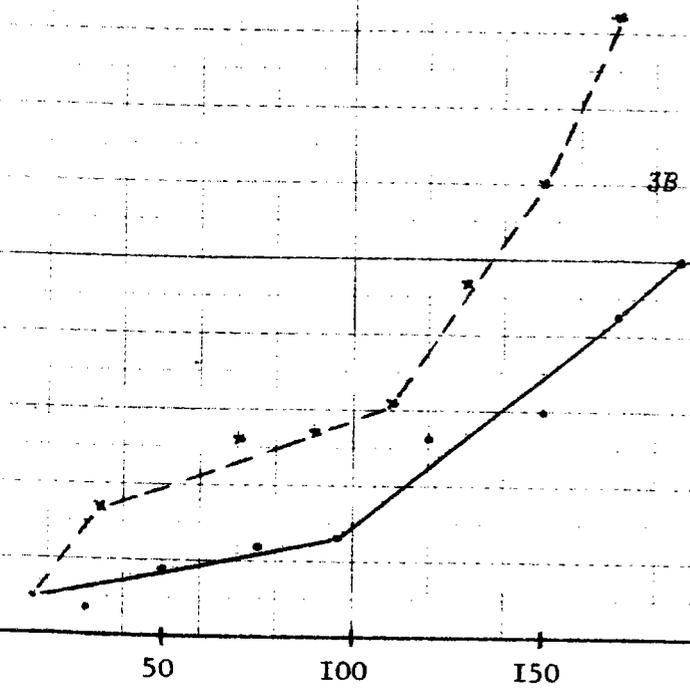
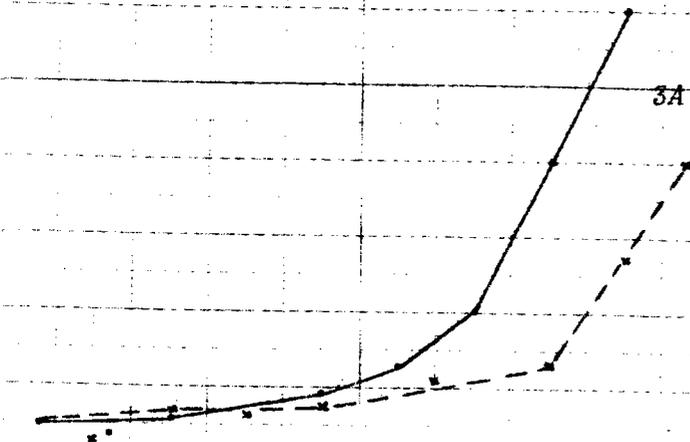
Nous avons vu précédemment que l'acide silico-I2 tungstique permet d'obtenir dans certaines conditions, un précipité à partir des

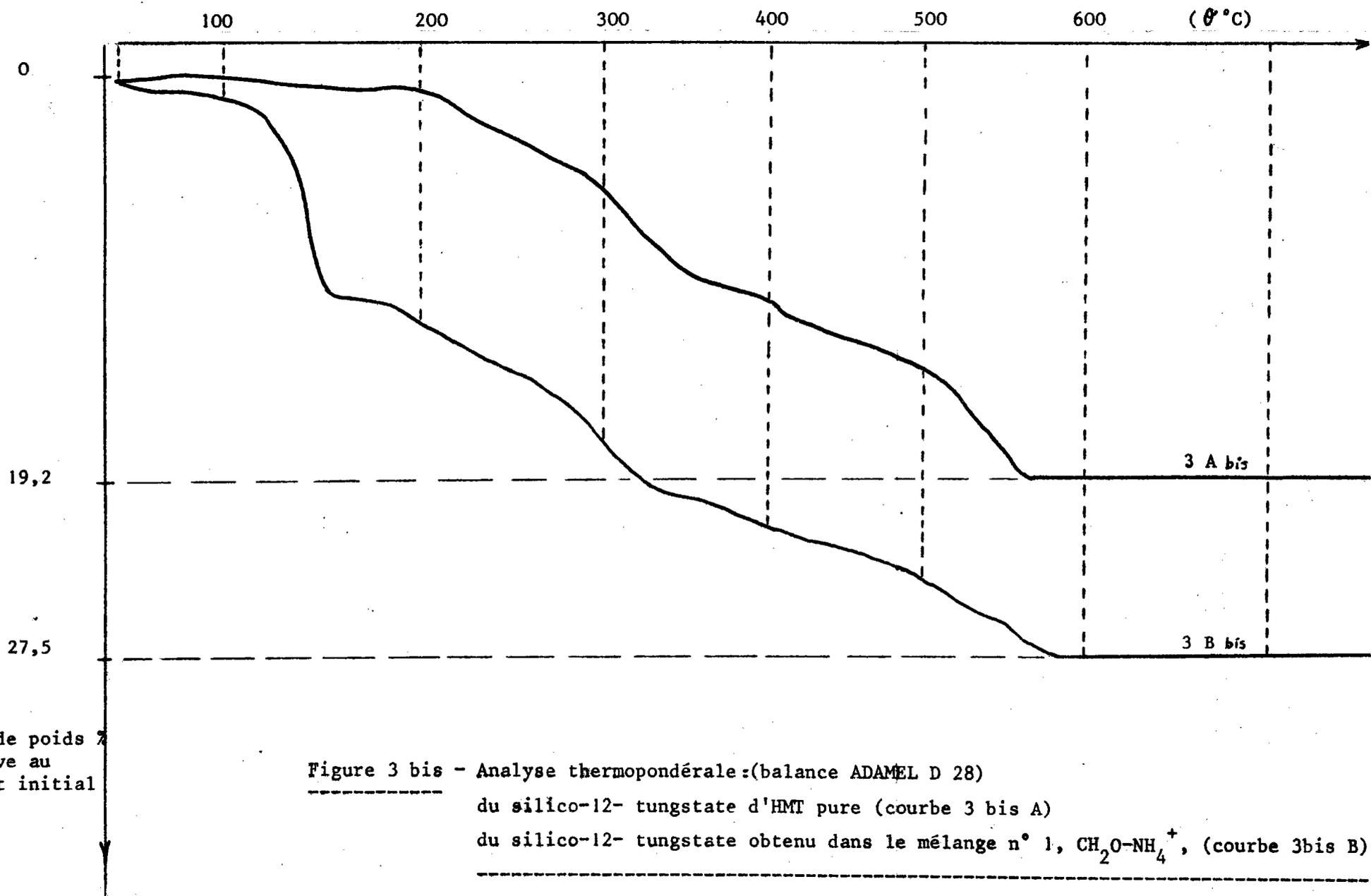
FIGURE 3 - PERTE DE POIDS PAR CHAUFFAGE A L'ETUVE :

du silico-12 tungstate d' HMT pure (courbe 3A)

du silico-12 tungstate obtenu dans le mélange n° I $\text{CH}_2\text{O-NH}_4^+$ (courbe 3B)

Perte de poids %





mélanges méthanal - NH_4^+ en phase aqueuse.

Nous déterminons la masse du précipité et la nature du produit obtenu dans différents essais, en fonction de leur titre en méthanal (*Tableau IV*). Les précipités sont séparés après 12 heures de repos et la *figure 4* montre qu'avec un titre final égal à 0,05 M en NH_4^+ dans les mélanges :

- Le rendement est maximal dans les essais 1, 2 et 3 mais il ne correspond qu'à 60 % de la théorie (si le résultat est exprimé en silico-tungstate de HMT).
- Dans l'essai n° 4, le rendement atteint encore 50 %. Il est beaucoup plus faible dans les essais 5 à 8. Le précipité n'apparaît d'ailleurs pas immédiatement mais parfois au bout de 30 minutes.
- Comme l'acide silico-12 tungstique précipite environ 90 % de HMT à partir des solutions étalons de cette base, entre pH 1 et 4,5 (*voir plus haut*), ceci nous suggère que les rendements obtenus ici proviennent d'un défaut de formation de HMT et non pas d'une mauvaise précipitation par le silicotungstate.

Il est probable qu'en milieu acide et en l'absence d'un réactif précipitant, le rendement en HMT selon la technique habituelle de RONCHESE (132) est plus faible encore, aucun déplacement d'équilibre ne pouvant favoriser la formation de HMT.

Nous voyons donc immédiatement :

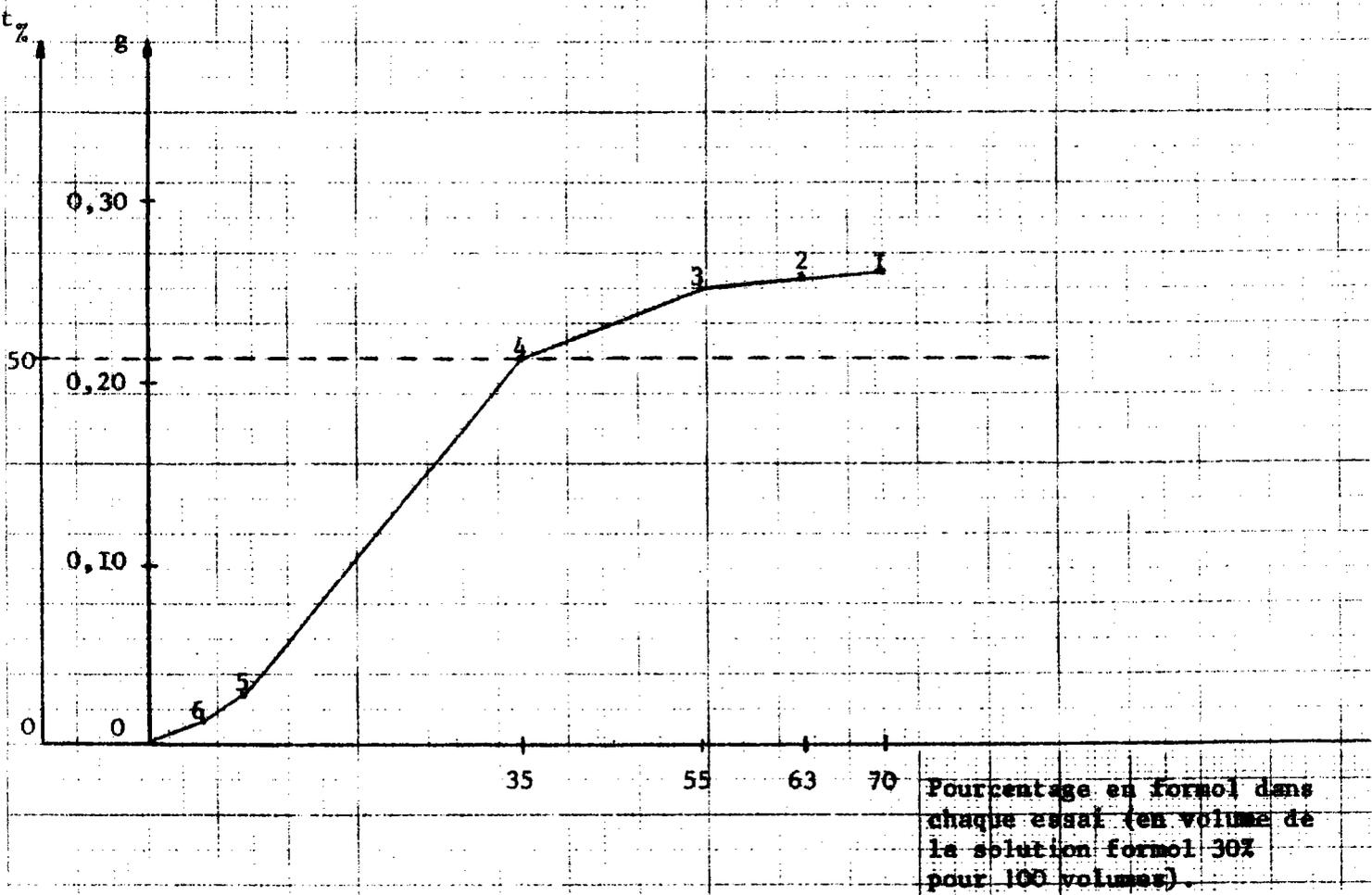
- Que la réaction décrite par RONCHESE n'est jamais totale, HMT se formant difficilement dans les conditions employées par cet auteur (Essais n° 4 ou 5).
- Que le taux de base précipitable est directement influencé par le titre en méthanal du mélange.

TABLEAU IV

PREPARATION DES MELANGES REACTIONNELS TYPES

Numéros des Essais	1	2	3	4	5	6	7	8
cm ³ de NH ₄ Cl M	2	2	2	2	2	2	2	2
cm ³ de formol 30 %	40	35	30	20	10	5	3	1
cm ³ d'eau	0	5	10	20	30	35	37	39
cm ³ de solution à 50 g/l d'acide silico-12 tungstique	<u>15</u> dans tous les essais							

FIGURE 4 - POIDS DES SILICOTUNGSTATES PRECIPITES DANS LES ESSAIS N° 1 A 6 ($\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$).



I.42 - ANALYSE DES PRECIPITES OBTENUS A PARTIR DES MELANGES $\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$

I.421 - RESUMONS LES HYPOTHESES QUI NOUS ONT GUIDE POUR
L'ANALYSE DE CES PRECIPITES

1. Nous supposons que les silicotungstates qui précipitent dans les mélanges de sels d'ammonium et de quantités croissantes de méthanal contiennent effectivement HMT.
2. Nous supposons qu'il se forme également des amines relativement simples, peut-être des alkylamines en C_1 ou C_2 . Nous pensons que les trois méthylamines et les trois éthylamines peuvent apparaître car elles se formeraient dans les mélanges ammoniac-méthanal (124, 73 bis, 83 bis).

Des essais préliminaires nous ont confirmé ce qu'annonçait JEAN (67) à propos de la précipitation des amines par les hétéropolyacides silico et phospho-12 tungstique : cette précipitation a lieu et elle s'applique à la diagnose microchimique des amines simples. Comme pour les bases azotées, elle est rarement complète par suite de la réversibilité de la combinaison envisagée. Cette précipitation est maximale en milieu très acide (pH 1 à 2).

La solubilité de ces silicotungstates d'alkylamine varie dans l'ordre $\text{Me} > \text{E} > \text{DiMe} > \text{DiE} > \text{TriMe} > \text{TriE}$. Des deux isomères DiMe et E, la DiMe est la moins soluble.

Afin d'avoir des produits de référence, nous avons analysé les silicotungstates de ces six amines (*Tableau V*).

ANALYSE DES SILICOTUNGSTATES D'ALKYLAMINES
(Teneurs exprimées en g pour 100 g de produit)

	Carbone		Hydrogène		Azote		Résidu minéral	
	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé
Me	1,70	1,58	0,74	0,92	1,89	1,84	95,21	93,55
DiMe	3,10	3,10	1,23	1,16	1,84	1,81	93,34	91,86
TriMe	4,55 4,73	4,58	1,36 1,28	1,40	1,82 1,91	1,78	88,68	90,21
E	3,10 3,22	3,10	1,02 1,04	1,16	1,98 2,13	1,81	92,72	91,86
DiE	6,17	6,00	1,63	1,63	1,82	1,75	88,60	88,62
TriE	8,83	8,67	1,98	2,05	1,80	1,69	86,59	85,66

I.422 - L'ANALYSE DES SILICOTUNGSTATES OBTENUS A
PARTIR DES MELANGES $\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$

Cette analyse est donnée dans le *tableau IV* .

Notons que l'acide silico-12 tungstique est réputé ne pas précipiter certains produits azotés comme la "méthylèneimine" considérée comme un intermédiaire possible dans le processus de formation de HMT (*voir introduction*) .

Les résultats de l'analyse des silicotungstates des essais 1 à 4 du *tableau VI* indiquent qu'aucun de ces précipités ne correspond à un des sept témoins : silicotungstates de HMT, Me, DiMe, TriMe, E, DiE et TriE (*Tableaux I et V*) .

Les résultats fournis par le service de microanalyse correspondent à des taux de carbone et d'oxygène supérieurs à ceux de tous les témoins, les taux d'hydrogène d'azote se rapprochant des valeurs fournies par HMT .

L'étude du rapport carbone-azote dans les précipités des essais 1 à 4 par comparaison aux précipités témoins montre qu'il est toujours supérieur et le résidu minéral toujours plus faible que ceux du témoin HMT (*tableau VII*). Cela montre évidemment que les précipités ne contiennent pas HMT pure, ni exclusivement des alkylamines légères. Nous supposons y trouver un mélange HMT et d'autres bases azotées : la valeur moyenne du rapport C/N doit dépasser 1,80 ; un mélange des amines citées peut y parvenir.

ANALYSE DES SILICOTUNGSTATES OBTENUS DANS LE MELANGE [CH₂O-NH₄]
(Teneurs exprimées en g pour 100 g de produit)

Traitement préalable du produit	N° b des essais	AZOTE		CARBONE		FORMOL		HYDROGENE		RESIDU MINERAL	
		Trouvé	Rapport ^a	Trouvé	Rapport ^a	Trouvé	Rapport ^a	Trouvé	Rapport ^a	Trouvé	Rapport ^a
Lavé 4 fois à l'eau (*6 lavages) Séché sous vide à froid sur P ₄ O ₁₀	1	6,06	0,94	7,75	0,93						
		5,80	0,90	7,90	0,95						
		5,66 *	0,88	7,82	0,94						
		6,25	0,97	8,41	1,02						
		6,33	0,98	8,27	1,00						
Lavé 4 fois à l'éther sulfurique (*6 lavages) Séché sous vide à froid sur P ₄ O ₁₀	1	5,76	0,89	7,72	0,93						
		5,61	0,87	7,86	0,95						
		5,77	0,89	7,90	0,95						
		5,93 *	0,92	8,98	1,08						
		6,18	0,96	8,35	1,01						
6,00	0,93	8,74	1,06								
Séché à l'étuve à 50°C	1	6,45	1,00	7,59	0,91	19,9	0,96				
		6,59	1,02	7,67	0,93	19,1	0,92				
				7,55	0,91	20,1	0,98				
				7,98	0,96	19,0	0,92				
						19,0	0,92				
				19,2	0,93						
Séché sous vide à froid, sur P ₄ O ₁₀	1	4,45	0,69	15,2	1,83						
		4,43	0,69	15,1	1,82						
		5,66	0,88		excès de méthanal?						
		5,78	0,89								
Lavé avec HCl pH 1,5 à 2 Séché sous vide à froid, sur P ₄ O ₁₀	1	6,05	0,94	9,89	1,19			1,70	1,05	79,31	0,97
		6,08	0,94	9,81	1,18			1,94	1,20		
	2	6,03	0,94	9,27	1,12			1,74	1,07		
		6,10	0,95	9,12	1,10			1,84	1,13	79,99	0,98
	3	6,08	0,94	9,21	1,11			1,83	1,13		
		6,00	0,93	9,45	1,14			1,83	1,13	78,51	0,96
	4	6,05	0,93	9,44	1,14			1,70	1,05		
		6,08	0,94	9,16	1,10			1,94	1,20	80,12	0,98

(a) - Rapport de la teneur trouvée à la teneur calculée pour un silico-12 tungstate de HMT pur.

(b) - Voir le tableau IV.

TABLEAU VII

RAPPORT CARBONE - AZOTE ET RESIDU MINERAL
 DANS LES SILICOTUNGSTATES DE BASES TEMOINS
 ET DES ESSAIS I A 4

Bases	C/N (en nombre d'atomes)		Résidu Minéral	
	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé
HMT.....	1,42	1,5	82,42	81,80
Méthylamine....	1,05	1	95,21	93,55
Diméthylamine.	1,96	2	93,34	91,86
Triméthylamine.	2,90	3	88,68	90,21
Ethylamine.....	1,80	2	92,72	91,86
Diéthylamine...	3,95	4	88,60	88,62
Triéthylamine..	5,72	6	86,59	85,66
<hr/>				
Essais n° 1..	1,89		79,31	
- 2..	1,78		79,99	
- 3..	1,80		78,51	
- 4..	1,79		80,12	

La teneur en oxygène (obtenue par différence il est vrai) atteint des valeurs doubles de celles attendues dans la formule SiO_2 , 12WO_3 , 4 Base, 4 H_2O .

Faut-il suspecter une hydratation supplémentaire, ou une fixation concurrente d'eau et de formol ? La première hypothèse n'est pas confirmée par les analyses des silicotungstates de bases connues précipitées en solution aqueuse.

On pourrait imaginer la fixation d'un excès de formol sur les précipités.

Il est donc difficile de tirer une conclusion de ces résultats, si ce n'est que le silico-12 tungstate précipite probablement un mélange de bases azotées.

I.423 - ANALYSE THERMIQUE

La perte de poids, en fonction de la température, est indiquée sur les courbes B (figures 3 et 3 bis, pages 28 et 28 bis). Elle diffère légèrement des courbes A, mais le produit paraît stable jusqu'à 100°C . D'autre part, nous avons soumis tous nos précipités à l'analyse thermique différentielle. Les diagrammes obtenus sont très complexes : il semble que le silico-12 tungstate de HMT étalon apparaisse dans tous les diagrammes (crochets exothermiques à 200°C , endothermiques à 100, 240, 300°C). Les silico-12 tungstates d'amines témoins ne se retrouvent pas dans les essais. De toute façon, ces diagrammes sont difficiles à interpréter et peu significatifs.

I.424 - SPECTRES DE RAYONS X DES PRECIPITES

Nous avons finalement effectué des radiogrammes de tous nos précipités à l'aide de la caméra GUINIER-NONIUS dans un bon vide de 10^{-2} Torr. Les spectres obtenus présentent de très nombreuses raies. Ils permettent de caractériser le silico-12 tungstate d'HMT.

Mais les raies supplémentaires sont difficiles à attribuer de façon certaine à d'autres corps tels que les silicotungstates d'amines grasses étudiés précédemment.

I.425 - SPECTRES I.R. DES PRECIPITES

L'étude des spectres I.R. des précipités de silicotungstates obtenus dans les essais I à 4 (voir page 30) est faite par comparaison avec les silicotungstates témoins de HMT et des six amines dont nous supposons l'existence grâce au spectrographe PERKING-ELMER IR 457, sur des pastilles de KBr. La présence de HMT dans les essais I à 4 est facilement mise en évidence (bandes à 1065, 1125, 1150, 1460 \pm 5 cm^{-1}): figure 4 bis.

La bande à 1245 cm^{-1} , qui apparaît dans tous les spectres, semble appartenir à la fois à HMT et aux méthylamines, alors que les bandes à 1190 et 1320 cm^{-1} appartiennent à HMT et aux éthylamines.

Par contre, la bande à 1480 \pm 5 cm^{-1} , présente dans les essais I à 4 indique bien en se référant aux silicotungstates d'amines pures la présence d'éthyl et de triméthylamine. L'attribution de cette bande à une liaison est difficile car on n'oublie pas qu'il s'agit d'amines combinées à l'acide silicotungstique, ce qui peut entraîner un déplacement des bandes d'absorption (Voir tableau VII bis : HMT et silicotungstate d'HMT).

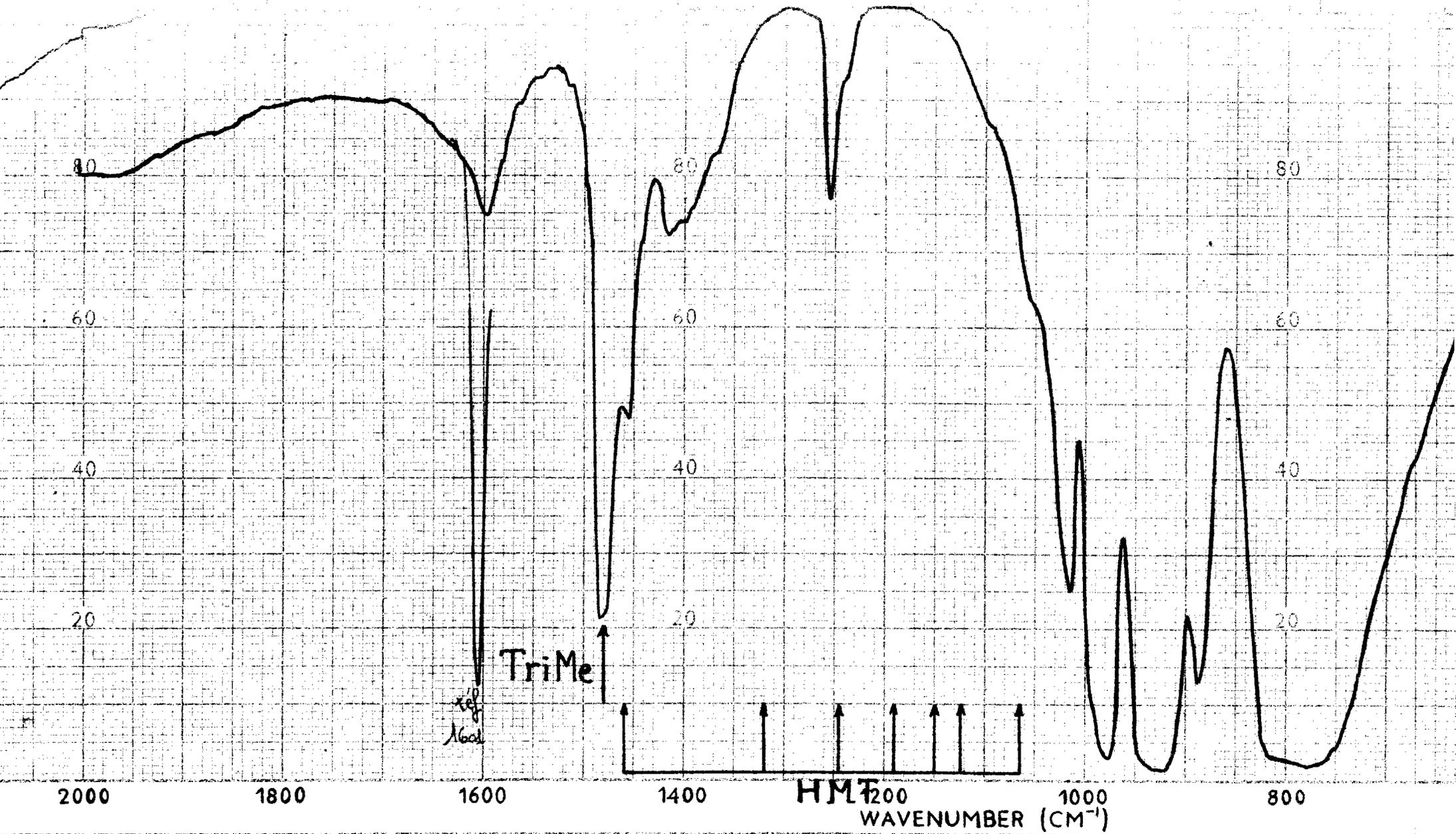
Tableau VII bis - SPECTRES INFRAROUGES
BANDES CARACTERISTIQUES ENTRE 1 000 et 1 500 cm^{-1}

Acide Silicotungst.		1020						
H M T		1048 1050			1238 1240	1372 1372	1428-55 1440-60	(a)
Silicotungstate	HMT	1065	1125	1150	1190	1245	1320	1460
	E (b)				1190		1320	1480
	TriMe (c)					1245		1480
	Essais n° I-4	1065	1125	1150	1190	1245	1320	1460 1480

(a) Valeurs trouvées par J.SALA-PALA et J.E. GUERCHAIS, *Bull.Soc.Chim.*, 1971, 9, 3178.

(b) DiE, TriE : mêmes spectres sauf la bande 1480 absente.

(c) DiMe : même spectre sauf la bande 1480 absente.



REMARKS

SPECTRE I.R. DU SILICOTUNGSTATE
DE TRIMÉTHYLAMINE

SCAN SPEED

SPLIT

PREPARED BY

I.43 - CONCLUSIONS

En conclusion, nous avons montré que l'action de la solution aqueuse de formol sur l'ion ammonium en solution aqueuse, dans les conditions décrites par les auteurs, conduit à une formation d'HMT nettement inférieure à la théorie.

Il se forme d'autres bases azotées, précipitant comme HMT, sous l'influence de l'acide silico-12 tungstique. Notre hypothèse de la présence d'alkylamines légères, plausible d'après les résultats de l'analyse chimique, se confirme grâce à l'étude par spectrographie I.R. en ce qui concerne E et TriMe.

I.5 - MODES OPERATOIRES EMPLOYES DANS LE CHAPITRE I

I.51 - PREPARATION DU SILICO-12 TUNGSTATE DE HMT

I.511 - REACTIFS UTILISES

L'acide silico-12 tungstique utilisé est le produit Prolabo RP. , produit cristallisé contenant d'après sa fiche technique en moyenne 16,7 % d'eau, soit environ 24 molécules.

Dans les lots récents d'acide, la teneur moyenne en eau n'est plus exprimée. Par suite de sa teneur assez variable en eau de cristallisation, il faut vérifier le titre des solutions employées.

Les dosages volumétriques directs ou par retour (action de la soude à chaud sur l'acide) (117), ne nous ont pas donné de résultats intéressants ; le virage est trop progressif et difficile à apprécier.

PASCAL (117), DUVAL (38), WEST et AUDRIETH (175) ont montré que le résidu sec d'une solution d'acide, porté à 400 - 420°C, est constitué par l'acide silico-12 tungstique anhydre.

Notre technique consiste donc à évaporer à 100°C une partie aliquote de la solution, puis à porter le résidu à 400 - 420°C durant 3 heures.

La solution mère d'acide est obtenue par pesée d'environ 65 g d'acide pour un litre d'eau. Cette solution de pH voisin de 1,1 est amenée à pH 1,85 par addition d'ammoniac en solution aqueuse concentrée.

Nos résultats, consignés dans le *tableau VIII*, montrent que l'acide employé cristallise avec environ 24 molécules d'eau ou tout au moins contient la quantité d'eau correspondante.

La solution mère de HMT est obtenue par pesée de 140 g de HMT base cristallisée pour un litre d'eau (HMT, Prolabo RP., lavée plusieurs fois à l'éther afin d'entraîner les éventuels produits de dégradation).

Le titre d'une telle solution est déterminé, après minéralisation d'une prise d'essai aliquote par H_2SO_4 , en dosant l'azote par la méthode de PARNAS et WAGNER.

Cette solution mère de HMT sert à faire extemporanément toutes les solutions de chlorhydrate de HMT, par neutralisation lente jusqu'à pH convenable, d'une prise d'essai connue de HMT, maintenue dans un bain de glace, grâce à une solution d'acide chlorhydrique.

TABLEAU VIII

DOSAGE DE L'EAU DANS L'ACIDE SILICO-12 TUNGSTIQUE
 PAR CHAUFFAGE A POIDS CONSTANT A 100 ET 400 ° C

Solution N°	Prise d'essai (cm ³)	Poids d'acide mis en oeuvre (mg)	Poids à 100°C (mg)	Poids à 400°C (mg)	Nombre de molécules d'eau perdues rapporté à l'acide anhydre	
					à 100°C	à 400°C
1	5	328,2	290,7	275,8	21,5	30,1
	-	-	291,1	276,5	21,2	29,5
2	5	326,8	295,5	282,0	17,5	25,1
	-	-	-	287,9		21,4
	-	-	-	284,5		23,5
	-	-	-	283,9		23,8
	-	-	-	280,4		26,1
	-	-	-	283,0		24,5

I.512 - SILICO-12 TUNGSTATE DE HMT

Nous traitons diverses fractions d'une solution de HMT base à 13,86 g/l, amenées à différents pH selon la technique décrite ci-dessus, par un excès de solution d'acide silico-tungstique à 50 g/l. Le volume total de chaque mélange est toujours le même. Le précipité qui se dépose a une couleur jaune pâle; les eaux mères sont très légèrement rosées (couleur de la solution d'acide silicotungstique). Après un repos de 24 heures, les précipités obtenus sont recueillis sur creuset de verre fritté G4, séchés sous vide jusqu'à poids constant en présence de P_4O_{10} . Les produits, blanc jaunâtre, sont conservés sous vide à l'abri de la lumière.

I.52 - ANALYSES CHIMIQUES DU SILICO-12 TUNGSTATE DE HMT

I.521 - DOSAGE DE L'AZOTE

Un poids déterminé de produit sec, environ 1 g, est minéralisé par la méthode de KJELDAHL. Après filtration, l'azote est dosé par la technique de PARNAS et WAGNER.

I.522 - DOSAGE DU FORMOL

Nous avons pour cela suivi la méthode de PAULAIS (123) décrite par FOUILLOUZE (46). 0,50 g à 1 g de précipité sec est traité par l'acide tartrique et le formol libéré est entraîné par la vapeur d'eau.

Cette méthode est très longue, techniquement délicate, la fin du dosage imprécise.

I.523 - DOSAGE DU CARBONE

Les méthodes sulfo et phospho-chromique de CORDEBARD (30) appliquées à ces précipités ne nous ont pas donné de bons résultats; mais la méthode nitro-chromique s'est révélée excellente si l'on suit très précisément le mode opératoire que nous avons mis au point: après pesée rapide d'environ 170 mg de précipité sec, l'introduire dans un petit ballon à col rodé s'adaptant à un réfrigérant à reflux, verser lentement 10 cm³ exactement d'une solution nitrochromique normale (solution normale de K₂Cr₂O₇ dans l'acide nitrique pur). Faire bouillir une heure à très petit feu le mélange avec trois petites billes de verre. Le précipité se dissout parfaitement dès 70°C. Refroidir, puis transvaser le mélange dans une fiole jaugée de 100 cm³. Compléter à 100 cm³ par additions successives d'eau en agitant et en refroidissant chaque fois. Terminer par un dosage iodométrique sur une partie aliquote de cette solution: par exemple à 5 cm³ de solution mis dans un erlen à col rodé, ajouter 10 cm³ d'eau, 20 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 30 g/l. Boucher l'erlen, agiter, laisser reposer 5 minutes à l'obscurité; doser par une solution décimale de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon ajouté à la fin du dosage seulement.

I.53 - ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES UTILISEES POUR LA DETERMINATION DU RAPPORT ACIDE/BASE DANS LE SILICO-12 TUNGSTATE DE HMT

I.531 - METHODE POLAROGRAPHIQUE DE DOSAGE DE L'ACIDE SILICO-12 TUNGSTIQUE LIBRE

I.531.1 - PRECIPITATION DU SILICO-TUNGSTATE HMT.
- SOLUTION HMT 0,1 M

Dans un tube à centrifuger, on verse 5 cm³ d'une solution de HMT base titrant 14,17 g/l; 0,75 cm³ d'acide chlorhydrique M (quantité nécessaire pour former extemporanément une solution de chlorhydrate de HMT de pH 1,87); 25 cm³ (soit un excès)

d'une solution d'acide silico-12 tungstique titrant 56,46 g/l, amenée à pH 1,75 . Le précipité se forme immédiatement. On laisse en repos 30 minutes, mais en agitant toutes les dix minutes. On centrifuge à 5 000 t/mn durant 10 minutes, on décante le liquide surnageant dans lequel on dose l'excès d'acide silico-12 tungstique, non combiné, sur une partie aliquote par décomposition thermique et pesée, et par polarographie.

- Solution HMT 0,02 M = même processus avec :
 - . 20 cm³ d'une solution de HMT à 2,835 g/l
 - . 0,83 cm³ de HCl M
 - . 10 cm³ d'acide silico-12 tungstique à 56,46 g/l.

I.531.2 - DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DE L'ACIDE SILICO-TUNGSTIQUE LIBRE AVEC UNE ELECTRODE A GOUTTE DE MERCURE

Le polarographe utilisé est du type Radiometer PO4 : Electrode de mesure à goutte de mercure (une goutte toutes les trois secondes). Electrode de référence au calomel saturé. Electrolyte support : solution KCl 3 M. Solution tampon : acide monochloracétique et monochloracétate de potassium : à pH 1,85.

La cellule du polarographe est un tube cylindrique en verre de 25 mm de diamètre sur 40 mm de hauteur ; nous y versons deux volumes de solution tampon, un volume d'électrolyte, puis la prise d'essai.

Les prises d'essai (0,14 à 0,62 cm³) de solution d'acide silicotungstique à analyser sont introduites dans la cellule grâce à une microburette automatique Metrohm E 298 dont l'écoulement est linéaire en fonction du temps. Le mélange est privé de l'oxygène dissous par barbottage d'azote R durant 15 minutes : nous avons pu alors vérifier expérimentalement que la vague due à l'oxygène devenait négligeable.

Le déroulement du papier enregistreur est réglé pour que 5 cm sur l'axe des x correspondent à 0,1 volt. Nous mesurons la hauteur du premier palier de la courbe polarographique

pour x égal à $-0,336$ volt, valeur moyenne du premier palier de réduction, donnée par les courbes polarographiques dérivées. Connaissant la sensibilité de l'appareil lors de chaque expérience, un calcul simple donne la hauteur exprimée en μA .

Exemple - Sensibilité 7 - Hauteur 61/100 - Intensité calculée par cette expérience : $\frac{7 \times 61}{100} = \mu\text{A}$

Un exemple des courbes polarographiques et de la courbe dérivée est donné sur la *figure 5*. Les résultats pour les solutions d'acide silicotungstique pur sont consignés dans le *tableau IX* et sur la *figure 6*.

I.531.3 - DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DE L'ACIDE SILICO-TUNGSTIQUE LIBRE AVEC UNE ELECTRODE DE PLATINE TOURNANTE

Nous utilisons une électrode de platine de notre fabrication. Cette électrode tournante est entraînée à 600 t/mn.

Description de l'électrode : elle est constituée d'un fil de platine cylindrique de 5/10e de diamètre et de 6 mm de long.

En utilisant les mêmes solutions d'acide silico-12 tungstique que précédemment, nous obtenons les résultats groupés dans le *tableau X* et sur la courbe n° 3 c de la *figure 6*.

Les résultats sont excellents et reproductibles si l'on prend soin de régénérer l'électrode de platine après chaque essai en la trempant quelques minutes dans HNO_3 dilué au demi et porté à 80°C .

I.531.4 - SILICOTUNGSTATE HMT

Nous avons donné dans le *tableau II*, page 24, les résultats des dosages polarographiques appliqués à la détermination de la formule du silico-12 tungstate de HMT, et par comparaison les résultats des dosages d'acide par la méthode du résidu sec à 400°C . Nous voyons leur excellente correspondance.

A - Courbe polarographique d'acide silico-12 tungstique

P.E. = 0,17 cm³ Sensibilité = S7

Tampon = 1 cm³ Damping = D7

Electrolyte = 2 cm³

B - P.E. = 0,20 cm³ (le zéro sur l'axe des X de cette
courbe est décalé de 7 carreaux
par rapport aux courbes A et C)

C - Courbe polarographique dérivée d'acide
silico-12 tungstique

P.E. = 0,30 cm³ Sensibilité = 0,7

Damping = 9

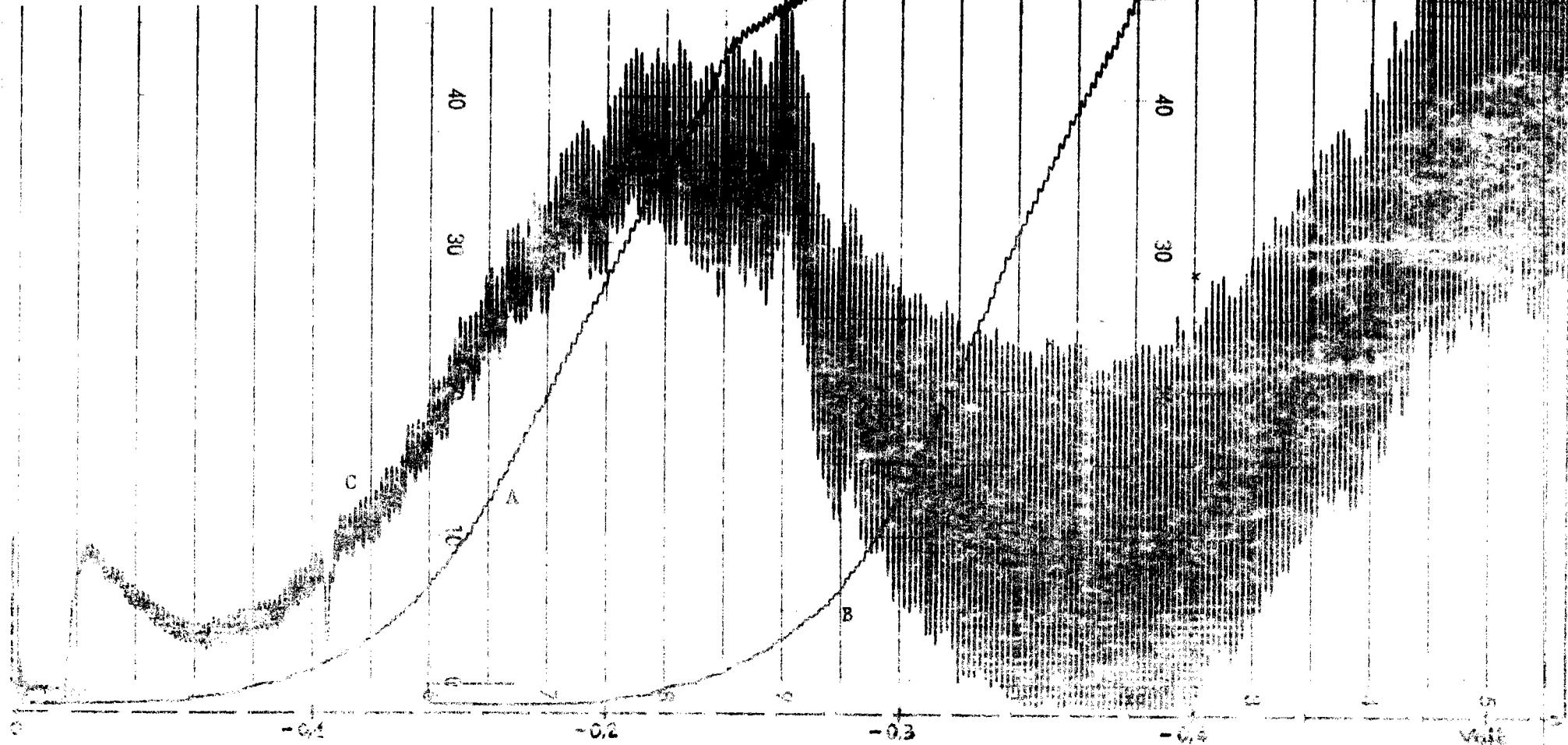


TABLEAU IX

DOSAGES POLAROGRAPHIQUES^(x) DE L'ACIDE SILICO-12 TUNGSTIQUE

Prise d'essai d'acide silico-12 tungstique (cm ³)		Hauteur du premier palier (unités arbitraires)	Sensibilité de l'enregistrement
	(mg)		
0,20	12,29	60,9 61))))) 7
0,18	10,16	54,5 54,7	
0,17	9,03	52,6	
0,15	8,47	44,5	
0,14	7,90	42,5	
0,62	35,00	68))))) 15
0,60	33,87	65,5 66	
0,55	31,05	59,5	
0,50	28,23	54,7	
0,48	27,10	52,7	

(x) - Electrode à goutte de mercure.

Courbe 3a = Teneur faible en acide silicotungstique (sensibilité 7)
(électrode à goutte de mercure)

Courbe 3b = Teneur plus forte en acide silicotungstique (sensibilité 15)
(électrode à goutte de mercure)

Courbe 3c = Electrode de platine tournante (sensibilité 50)
(damping 6)

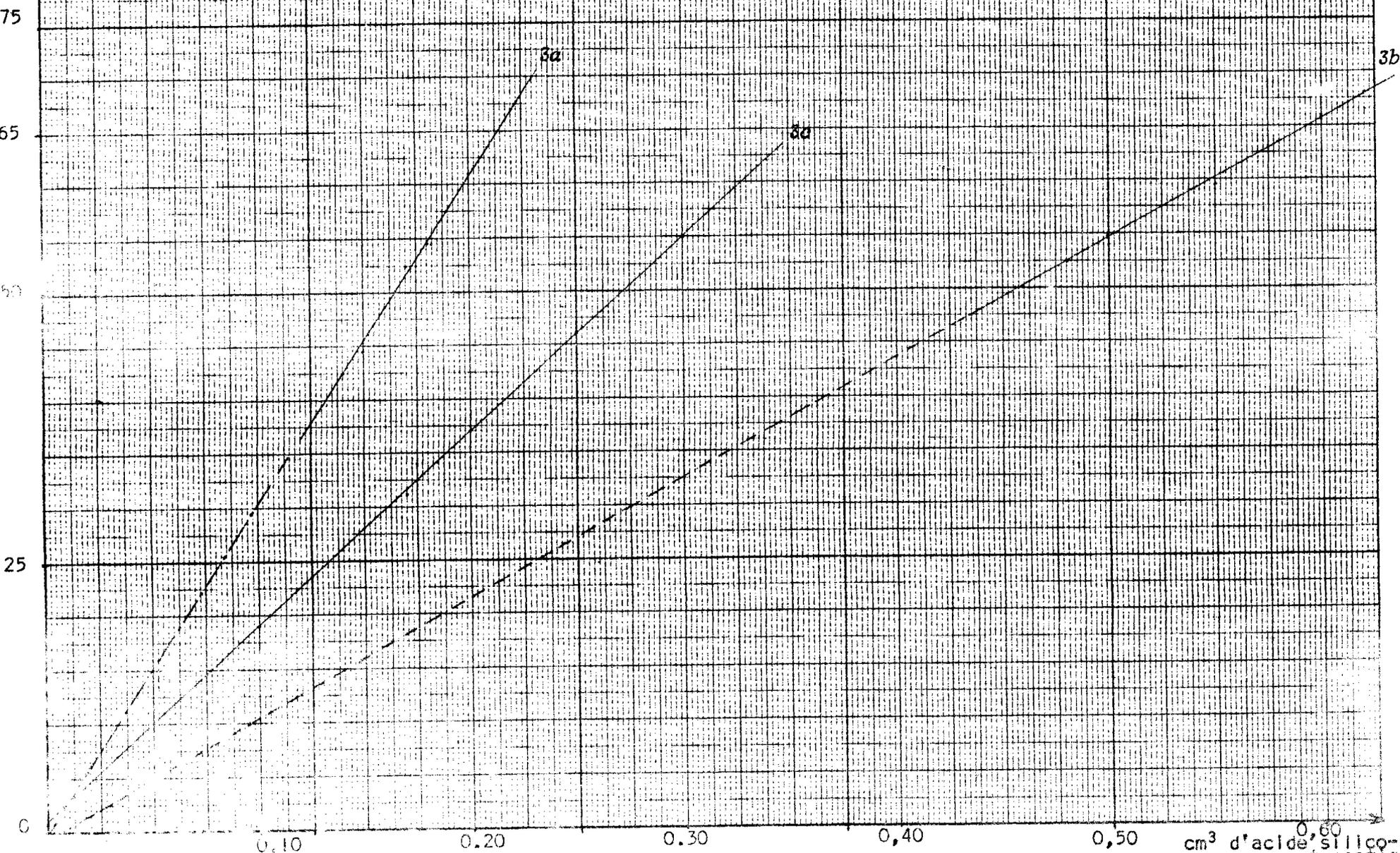


TABLEAU X

DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DE L'ACIDE SILICO-12 TUNGSTIQUE
(Electrode de platine tournante)

Prise d'essai d'acide silico-12 tungstique		Hauteur du 1er palier (Unités arbitraires)	Sensibilité de l'enregistrement
cm ³	mg		
0,10	5,6	19	50
0,17	9,0	{ 31,2 31,8	
0,20	11,3	{ 37 37,5	
0,25	14,1	46,2	
0,30	16,9	55	

I.532 - METHODE AMPEROMETRIQUE

Nous avons montré précédemment qu'à $-0,336$ volt la hauteur du premier palier de réduction de l'acide silico-12 tungstique était proportionnelle à sa concentration. Le dosage ampérométrique découle donc directement de la polarographie. Nous mettons, dans la cellule du polarographe : 1 cm^3 de solution de HMT base $0,05 \text{ M}$; $0,105 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique $0,102 \text{ M}$; $2,9 \text{ cm}^3$ du mélange tampon-électrolyte décrit précédemment. On prive cette solution de l'oxygène dissous par barbotage d'azote R, 15 minutes. $0,05 \text{ cm}^3$ d'acide silico-12 tungstique à $56,80 \text{ g/l}$ sont versés, chaque minute grâce à la micro-burette automatique Metrohm E 298. Un micro-agitateur de verre facilite la précipitation. Le polarographe enregistreur à électrode de mercure ou électrode de platine tournante trace à tout moment la courbe de l'intensité en fonction du temps, donc de la concentration en acide ajouté grâce à la micro-burette automatique.

Une courbe expérimentale est montrée sur la *figure 2*, page 25. Le *tableau III*, page 26, rapporte les conditions de détermination de la formule du silicotungstate HMT formé.

I.54 - PRECIPITATION DES MELANGES SELS D'AMMONIUM - METHANAL PAR L'ACIDE SILICO-12 TUNGSTIQUE

I.541 - REACTIFS UTILISES

Nous utilisons ici une solution d'acide silico-12 tungstique à 65 g/l amenée à pH 4 par addition de soude. Nous préparons une solution mère M de NH_4Cl cristallisé Prolabo RP., puis par dilution, des solutions $0,1$ et $0,2 \text{ M}$:

le titre de ces solutions est exactement connu après minéralisation d'une prise d'essai aliquote, puis dosage de l'azote par la méthode de PARNAS et WAGNER.

Nous employons enfin le méthanal RP. contenant environ 300 g/l d'aldéhyde formique.

I.542 - COMPOSITION ET PREPARATION DES DIFFERENTS ESSAIS

Nous préparons les mélanges réactionnels types représentés dans le *tableau IV*, page 30.

Les précipités obtenus après mélange des réactifs, puis agitation de 30 minutes et repos de 24 heures, ont une couleur ivoire: les eaux mères sont rose pâle. Les précipités sont recueillis sur filtre en verre fritté G4. La première série est ensuite séchée sous vide à froid en présence de P_4O_{10} , la seconde à l'étuve à 50°C. Une troisième série est lavée quatre fois avec 2 cm³ d'eau avant d'être séchée sous vide à froid sur P_4O_{10} .

La quatrième série est lavée par l'éther sulfurique, puis séchée sous vide.

Chaque essai de la cinquième série est lavé par HCl de même pH que celui de ses eaux mères.

Notons qu'un précipité mal lavé, puis séché, présente une forte odeur de formol, il devient à la longue bleuté.

Tous ces précipités sont conservés à l'abri de l'air et de la lumière.

I.55 - PRECIPITATION DES SILICO-12 TUNGSTATES D'AMINES TEMOINS

REACTIFS UTILISES

Nous préparons, par pesée, des chlorhydrates cristallisés de Me, DiMe, TriMe, E, DiE, TriE (Fluka) six solutions environ molaire. Toutes ces solutions sont amenées à pH 1,5 par addition de HCl. Nous utilisons une solution d'acide silico-12 tungstique à 50 g/l amenée à pH 1,5 par de la soude.

Aux six solutions de chlorhydrates d'amines à pH 1,5, nous ajoutons un excès d'acide silico-12 tungstique à pH 1,5. Après agitation et repos de 24 heures, les précipités sont filtrés sur verre fritté G4, lavés avec une solution de HCl à pH 1,5 et séchés sous vide à froid sur P_4O_{10} , puis conservés à l'abri de l'air et de la lumière. Les silico-12 tungstates de Me, DiMe, TriMe et E cristallisent en belles plaquettes blanches; ceux de DiE et TriE, en poudre amorphe.

CHAPITRE II

DOSAGES POTENTIOMETRIQUES DANS DES MELANGES CONTENANT DE
FORTES PROPORTIONS DE METHANAL

APPLICATION AU DOSAGE PROTOMETRIQUE DES IONS $(\text{NH}_4)^+$

CHAPITRE II

	<u>Pages</u>
2. - Dosages potentiométriques dans des mélanges contenant de fortes proportions de méthanal.	
<u>Application au dosage protométrique des ions ammonium</u>	51
2.1 - Introduction	53
2.2 - Comportement de HMT dans le méthanal 30 %	53
2.3 - Titrages potentiométriques d'ions ammonium par la soude dans des mélanges méthanal-eau de composition variée	56
Applications analytiques	61
2.4 - Modes opératoires	67
2.4I - Etude des propriétés acido-basiques du méthanal considéré comme solvant	67
2.4II - évaluation des substances acides	68
2.4I2 - évaluation des substances basiques	69
2.4I3 - solvant neutralisé	69
2.4I4 - stabilité du solvant "formol à 30 %"	69
2.4I5 - propriétés acido-basiques du solvant	73
2.42 - Réactifs	85
2.43 - Composition des essais I à 8 : sel d'ammonium, méthanal, eau	85
2.44 - Techniques	85
2.45 - Calculs	85

2.1 - INTRODUCTION

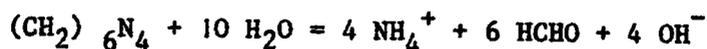
Nous venons de montrer que la formation de HMT, au cours de l'action du méthanal sur les ions NH_4^+ , est sous la dépendance du titre de cet aldéhyde dans le mélange. Nous allons maintenant étudier les dosages de l'acidité libérée dans cette même réaction.

Nous considérons la solution de méthanal comme un mélange eau-solvant non aqueux, ses caractéristiques sont déterminés par ailleurs (voir page) : la force des acides minéraux ou organiques carboxyliques est peu modifiée, par contre les amines primaires deviennent des bases très faibles.

2.2 - COMPORTEMENT DE HMT DANS LE METHANAL 30 %

Il faut étudier l'influence du méthanal sur les bases qui peuvent se former au cours de la réaction de "formoltitration" des ions NH_4^+ , en premier lieu HMT.

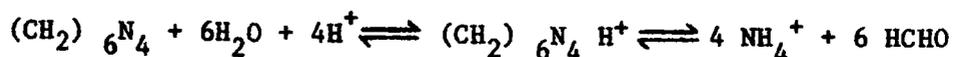
La solvolysse de HMT correspond à l'inverse de la réaction stoechiométrique décrite par RONCHESE (132), page 7 . En prenant l'écriture classique de cette réaction on obtient la formation d'ion ammonium et alcalinisation, si le mélange initial est neutre.



Des solutions de HMT $3,5 \cdot 10^{-2}$ M dans le méthanal 30% sont laissées en repos de 1 à 24 heures, puis dosées par HClO_4 , 0,5 M dans le même solvant. La quantité de base dosée ne varie pas en fonction du temps de repos initial ; seul le pH initial des solutions diminue légèrement de 7,15 à 6,95. Cette variation, opposée à celle qui était prévisible, n'est due qu'à l'autoacidification du solvant. La solvolysse de HMT paraît donc négligeable sous l'influence du solvant méthanal à 30% dans l'eau.

TADA (160) a étudié l'hydrolyse de HMT en milieu acide, en phase aqueuse. Nous avons voulu étudier ce phénomène dans le méthanal à 30%. Les résultats sont rapportés dans le tableau XI. .

Dans la solution chlorhydrique de HMT dans le méthanal, l'acide fort libre est d'abord neutralisé (Acidité n° 1), puis l'acide "formique" (Acidité n° 2). C'est la présence de H^+ libre qui provoque la solvolysse acide.



Les mélanges HMT - acide chlorhydrique montrent manifestement une certaine solvolysse : nous l'avons déjà détectée dans nos essais polarographiques.

Le pH_S initial tend vers des valeurs moins acides, et effectivement l'acidité forte diminue : elle est donc probablement consommée par HMT.

Il faut penser également que le phénomène se complique par suite des modifications intervenant dans les mélanges entre le méthanal et ses polymères. Cette modification est suffisamment notable en 24 heures (172) pour qu'elle entraîne un changement de propriétés acido-basiques du solvant.

TABLEAU XI

SOLVOLYSE ACIDE DE HMT DANS LE METHANAL A 30 %

Composition du mélange	Solutions de HCl 0,2 M dans le méthanal 30 %	20 cm ³	20	20	20	20
	Solution de HMT 0,1 M dans le méthanal 30 %	-	20	20	20	20
	Méthanal 30 %	20 cm ³	-	-	-	-
Temps de contact en heures		-	0	1	2	24
pH _s initial		0,82	1,1	1,3	1,5	1,6
Acidité n° 1 [*]		1	0,595	0,64	0,665	0,68
Acidité totale		1,085	1,085	1,085	1,085	1,085
pH _s demi-neutralisation						
1		-	1,45	2,05	2,35	2,55
2		3,80	6,40	6,45	6,40	6,45

* - Neutralisation par NaOH 0,2 M dans méthanal 30%.

En négligeant cette cause d'erreur, la solvolysé acide de HMT dans le méthanal à 15% apparaît donc manifeste ; dès mélange de HMT avec l'acide chlorhydrique dans le méthanal, la consommation de protons atteint 20 % de la quantité stoechiométrique correspondant à une hydrolyse totale. L'évolution, en fonction du temps, semblerait montrer que cette solvolysé régresse : cette conclusion étonnante découle de la quantité d'acide n° I dosée, qui passe par un minimum, puis augmente légèrement mais en réalité cette dernière n'est qu'apparemment une acidité forte puisque le pH_S de demi neutralisation s'écarte notablement de la valeur attendue pour le cas de l'acide chlorhydrique pur, et que ce pH_S tend vers des valeurs de moins en moins acides. Il pourrait donc y avoir formation d'un corps acide dont le titrage se confond avec celui de HCl. Les résultats ne seraient ainsi pas incompatibles, avec une solvolysé de HMT progressant dans le temps. L'identification de cet intermédiaire hypothétique ne paraît pas possible par potentiométrie.

2.3 - TITRAGES POTENTIOMETRIQUES D'IONS AMMONIUM PAR LA SOUDE DANS DES MELANGES METHANAL-EAU DE COMPOSITION VARIEE

Nous reprenons les mélanges n° I à 8 de nos essais précédemment publiés (II). Nous avons alors utilisé, comme réactif alcalin, une solution aqueuse dont le titre était tel que l'on versait environ 1/20e du volume total pour obtenir la neutralisation. Cela entraînait une variation de la composition du mélange méthanal-eau en cours de titrage.

Avec une solution d'hydroxyde de sodium dans le même solvant que celui qui doit agir sur l'ion ammonium, la composition du mélange reste fixe.

La figure 7 montre les courbes obtenues, le tableau XII donne la composition des essais et le tableau XIII les valeurs lues sur les courbes avec des mélanges 0,05 M en ions NH_4^+ . Avec des mélanges les plus riches en méthanal, nous voyons deux inflexions et la dérivée du potentiel n'en montre pas d'autres.

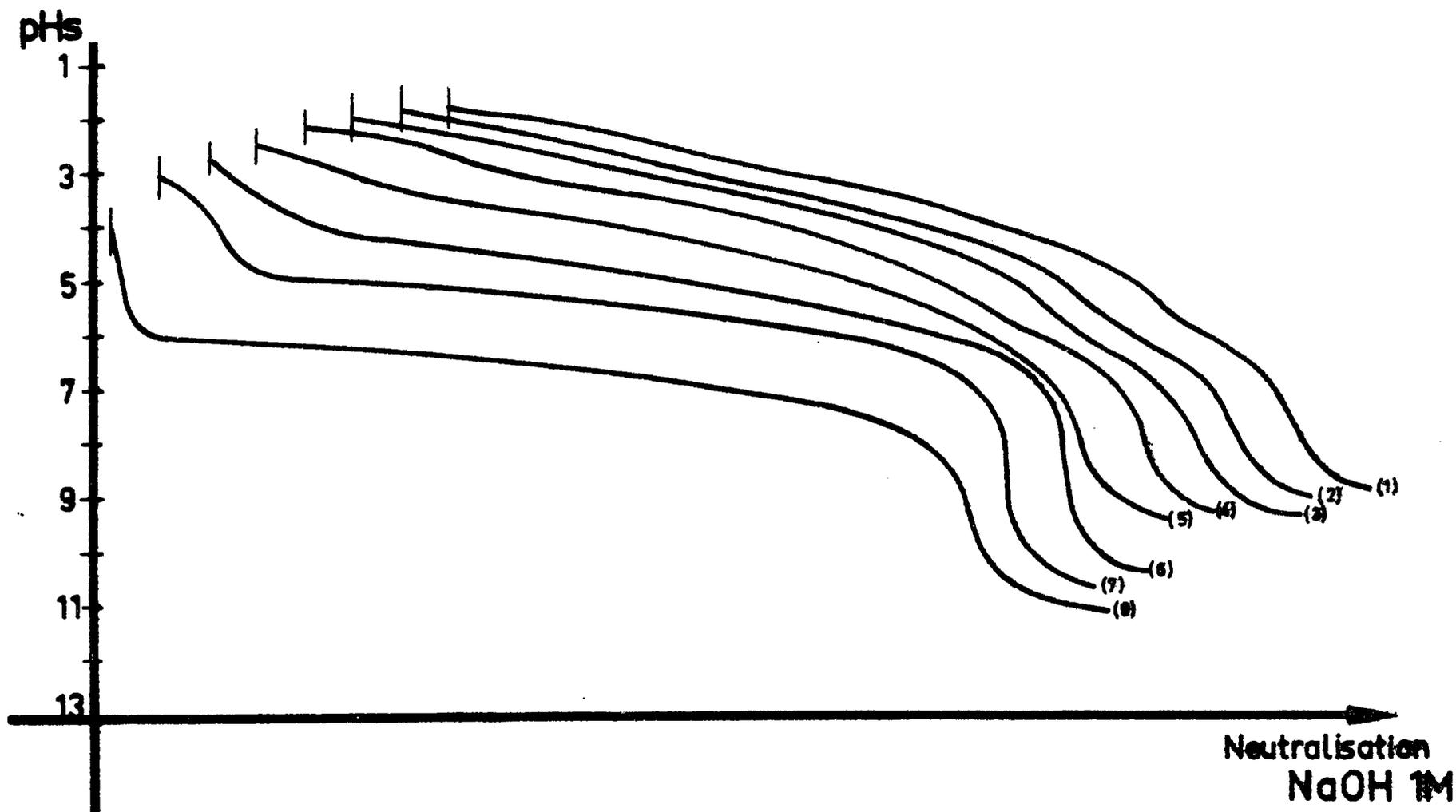


Fig.7— Courbes de Neutralisation
des Essais : 1 à 8
(Les courbes sont décalées à l'origine)

TABLEAU XII

COMPOSITION DES ESSAIS NH_4^+ , HCHO
AVANT LEUR TITRATION

N° des essais	1	2	3	4	5	6	7	8
cm3 de NH_4Cl M	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
cm3 de solution de formol à 30%	200	175	150	100	50	25	15	5
cm3 d'eau	0	25	50	100	150	175	185	195
pH du mélange avant titration	1,30	1,35	1,40	1,50	1,75	2,25	2,55	3,35

TABLEAU XIII

VARIATION DU pH AU COURS DE LA NEUTRALISATION DE SOLUTIONS D'IONS $(\text{NH}_4)^+$ DE TITRE INITIAL 0,05 M EN PRESENCE DE DIVERS MELANGES METHANAL-EAU

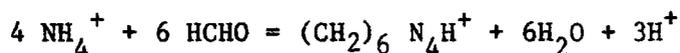
N° des essais	1	2	3	4	5	6	7	8	
% en volume de solution de méthanal 30 %	95,6	83,5	71,6	47,8	23,9	11,95	7,16	2,39	
Dosage de NH_4^+	pH départ	1,62	1,70	1,80	2	2,3	2,6	3,0	4,02
	pH 1/2 N _I	2,97	2,92	2,97	3,40	-	-	-	-
	pH N _I	5,25	5,25	5,24	5,25	3,95	4,70	5,30	6,6
	pH 1/2 N ₂	6,22	6,25	6,18	6,18	-	-	-	-
	pH N ₂	7,59	7,65	7,69	7,75	8,00	8,30	8,57	9,55
	VI/V2	0,830	0,830	0,825	0,805	?	?	?	?
% de NH_4^+ trouvé	100,0	100,0	100,1	100,0	98,0	101,5	100,6	101,5	

- Réactif titrant : NaOH 1 M dans le même solvant que celui qui doit agir sur l'ion ammonium.

A moins de 14,3 % en poids de méthanal, la première n'est plus distinguée avec sûreté et le pH de neutralisation finale est nettement alcalin : ce sont les conditions de la méthode de RONCHESE (132) classique. L'acidité initiale est due à une certaine quantité de protons libérés suivant l'équation de RONCHESE. Les valeurs indiquées pour les pH initiaux sont toutes plus élevées que celles des essais antérieurement publiés : l'influence du temps de contact est prépondérante comme l'avait montré l'étude des dosages similaires en présence d'acide silico-12 tungstique (10) : les pH diminuent avec le temps de contact.

Les protons formés par action des ions NH_4^+ sur le méthanal sont en partie consommés par les substances basiques du mélange : formiate initialement introduit avec le solvant neutralisé, HMT formée dans la réaction et autres substances basiques.

Si la réaction de formoltitration suit l'équation de RONCHESE, la formation de HMT doit augmenter lorsque la concentration en méthanal croît ; ce fait, conjugué avec la présence des formiates, devrait entraîner l'augmentation de l'écart entre les deux acidités mesurées lorsque le titre en méthanal augmente : les essais 1 à 4 ne confirment pas cette hypothèse, le quatrième essai - et le cinquième vraisemblablement -, montrent même une tendance contraire (qu'on ne peut malheureusement pas confirmer à dilution de méthanal plus grande puisque l'inflexion disparaît) en se rapprochant de la valeur $\text{VI}/\text{V2} = 0,75$ attendue pour la réaction :



(En englobant sous la forme H^+ , à la fois les protons libres et ceux combinés au formiate), $\text{VI}/\text{V2}$ étant le rapport des volumes de bases nécessaires pour obtenir respectivement les inflexions 1 et 2.

Dans les essais 1 à 4 où la deuxième inflexion est bien nette, le pH de demi neutralisation qui, lui correspond à une valeur voisine de 6,2 est compatible avec celui de HMT : HMT pourrait donc être la substance la moins acide de ces mélanges.

La première inflexion (pH de demi neutralisation voisin de 3) ne devrait pas comprendre la neutralisation de l'acide formique, dont le pK apparaît nettement plus basique pour ces concentrations en méthanal.

Malheureusement, s'il y a plusieurs acides, leurs pK sont trop proches pour que leur mélange soit résolu par potentiométrie.

En passant de l'essai 4 à l'essai 8, la partie initiale des courbes fait apparaître de plus en plus nettement une acidité décroissant quand la teneur en méthanal diminue : on peut remarquer que dans le dernier essai, contenant cependant plus de dix fois la quantité stoechiométrique de méthanal et pour lequel l'échelle d'acidité est très proche de celle de l'eau, aucune acidité forte ne se manifeste. Dans cet essai le pH de demi neutralisation dépasse même la valeur du pK de HMT.

CONCLUSIONS

Qualitativement ces tirages potentiométriques laissent présumer une formation partielle de HMT en présence de concentrations élevées de méthanal. Cependant, il est difficile de distinguer les produits qui sont susceptibles de l'accompagner. On peut simplement dire que tous sont plus acides que HMT.

Quantitativement nous retrouvons les résultats déjà publiés (11) à savoir que pour les solutions les plus concentrées en méthanal il n'y a plus d'erreur dans le dosage d'une même quantité d'ammonium, par contre en solution diluée nous obtenons cette fois une légère erreur par excès.

APPLICATIONS ANALYTIQUES

- La neutralisation complète du mélange méthanal, sel d'ammonium ayant lieu au voisinage de pH 7,5 il est donc possible en analyse volumétrique d'utiliser un indicateur coloré tel que le rouge de phénol. Des essais préliminaires nous ont montré en outre qu'un dosage par retour l'emportait en précision sur un dosage direct.

- En présence d'un gros excès de formol pur notre technique permet le dosage de solutions M, M/10, M/20, M/50, M/100 de chlorure, d'acétate, de sulfate et de nitrate d'ammonium : par exemple 2 cm³ de sel d'ammonium M/10 et 40 cm³ de formol 30 %, l'un et l'autre neutralisé préalablement en présence de rouge de phénol sont additionnés de 5 cm³ de NaOH 0,2M, puis titrés par H₂SO₄ 0,2M en présence du même indicateur.

- L'étude statistique élémentaire (voir annexe tableau XXXV) sur les dosages comparés de chlorure, d'acétate et de sulfate d'ammonium M/10 et M/20, effectués suivant la méthode classique de RONCHESE et notre technique donnent les écarts en pourcentage par rapport à la méthode de PARNAS-WAGNER choisie en référence.

Nous avons estimé les moyennes, variances et écarts-type et tracé les histogrammes à l'aide d'un calculateur "WANG 720" (tableau XXXV).

Nous représentons ensuite sur la figure 7 bis le nombre de résultats exprimé en pourcentage, supérieurs ou inférieurs au zéro de la méthode de référence PARNAS-WAGNER.

Alors que la méthode de RONCHESE donne des résultats par défaut, la notre donne des résultats par excès diminuant en nombre pour des dosages en solution plus dilués en ion ammonium.

La comparaison des diverses variances par la méthode du quotient détermine les précisions relatives des deux méthodes (les distributions des échantillons étant considérées comme voisines de la distribution normale).

Nous nous sommes fixé arbitrairement une limite de signification de 1 % pour améliorer la validité du test (tableau XIII bis).

Les conclusions de l'étude statistique sont résumées sur la figure 7 ter qui représente la répartition, par rapport au zéro de référence PARNAS-WAGNER, des moyennes des dosages trouvés pour chaque méthode, pour chaque sel à deux concentrations différentes. Les moyennes sont représentées avec leur barre d'erreur fixée à + 2 écarts-type (confiance 95 %).

Nous décelons en faveur de notre technique une précision satisfaisante, supérieure à celle de RONCHESE en particulier dans le cas des chlorures et des sulfates.

nombre de résultats (supérieur ou inférieur au zéro de la méthode de référence) suivant les différentes techniques.

CHLORURES

SULFATES

ACETATES

0,1 M

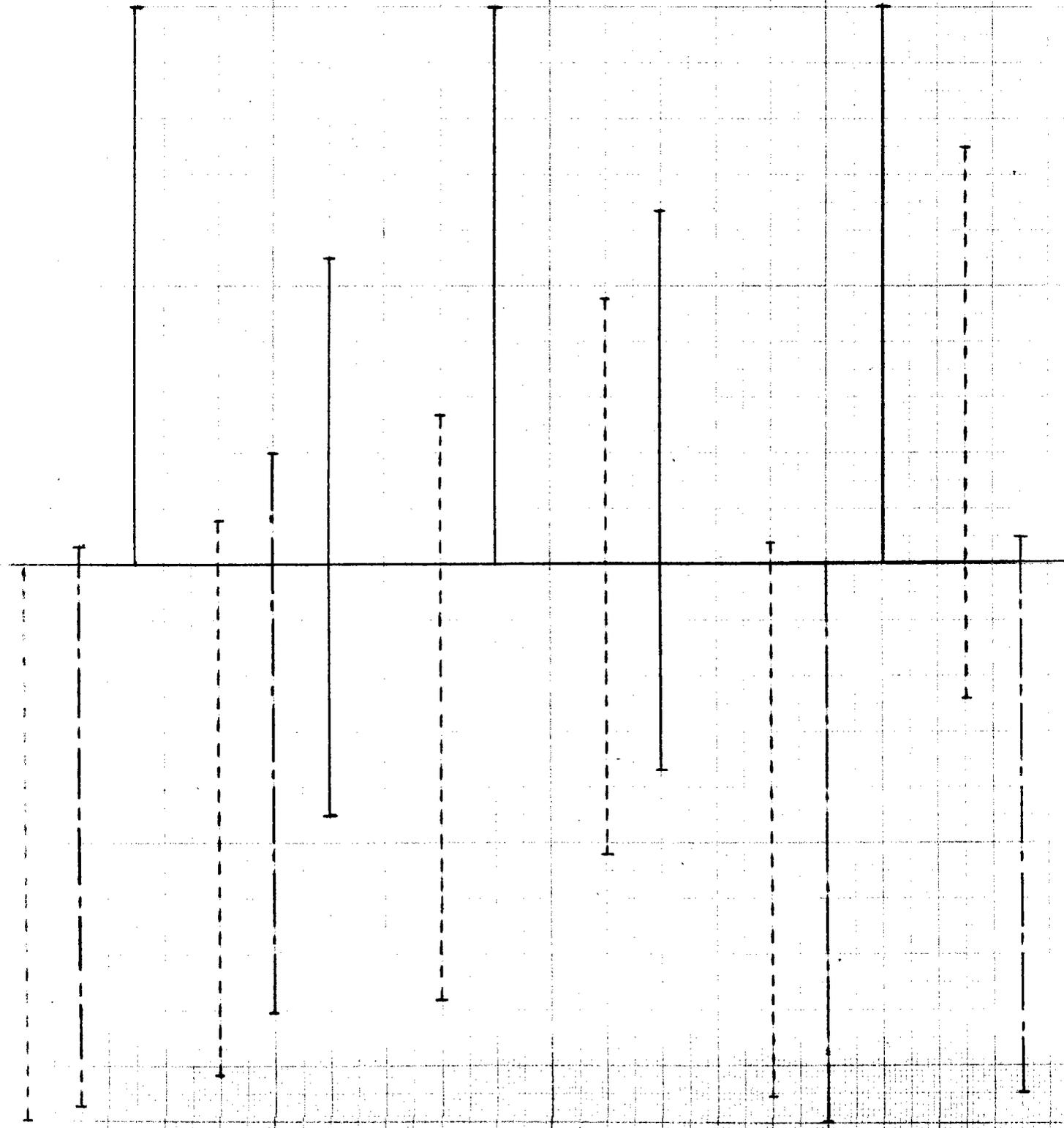
0,05 M

0,1 M

0,05 M

0,1 M

0,05 M



- Méthode de RONCHESE effectuée aux Travaux Pratiques
 - Méthode de RONCHESE testée au Laboratoire.
 - Notre méthode restée au Laboratoire.
 - Méthode de référence (PARNAS et WAGNER)
- Correction de + 3% incluse.

	² s	F	d.d.1	Conclusion
	9.4102 (a)		35	* +++
	0.3308 (b)	28.446	24	
	9.4102 (a)		35	* +++
NH ₄ Cl 0.1M	1.6111 (c)	5.841	22	
	1.6111 (c)		22	
	0.3308 (b)	4.870	24	* ++
	15.4731 (a)		34	* +++
	1.2878 (c)	12.015	24	
	15.4731 (a)		34	* +++
NH ₄ Cl 0.05M	0.9395 (b)	16.147	30	
	1.2878 (c)	1.370	24	#
	0.9395 (b)	1.370	30	

	² s	F	d.d.1	Conclusion
	4.8979 (a)		38	* +
	1.7750 (c)	2.759	23	
	4.8979 (a)		38	* +
NH ₄ CH ₃ COO 0.1M	1.7163 (b)	2.854	21	
	1.7750 (c)		23	
	1.7163 (b)	1.034	21	#
	26.5904 (a)		39	* ++
	3.4887 (c)	7.622	23	
	26.5904 (a)		39	* +++
NH ₄ CH ₃ COO 0.05M	1.7750 (b)	14.980	23	
	3.4887 (c)		23	
	1.7750 (b)	1.965	23	#

(NH ₄) ₂ SO ₄ 0.1 M	0.7298 (c)		22	#
	0.7038 (b)	1.037	23	#
	3.2156 (c)		23	
		2.086		

 * (a) Methode de RONCHESI effectuée aux Travaux Pratiques *
 * (b) Notre methode testee au Laboratoire *
 * (c) Methode de RONCHESI testee au Laboratoire *
 *
 * + + + ; * ++ ; * +++ classement des degres de confiance
 (seul) non significative (seul)

CHLORURES

SULFATES

ACETATES

0,1 M

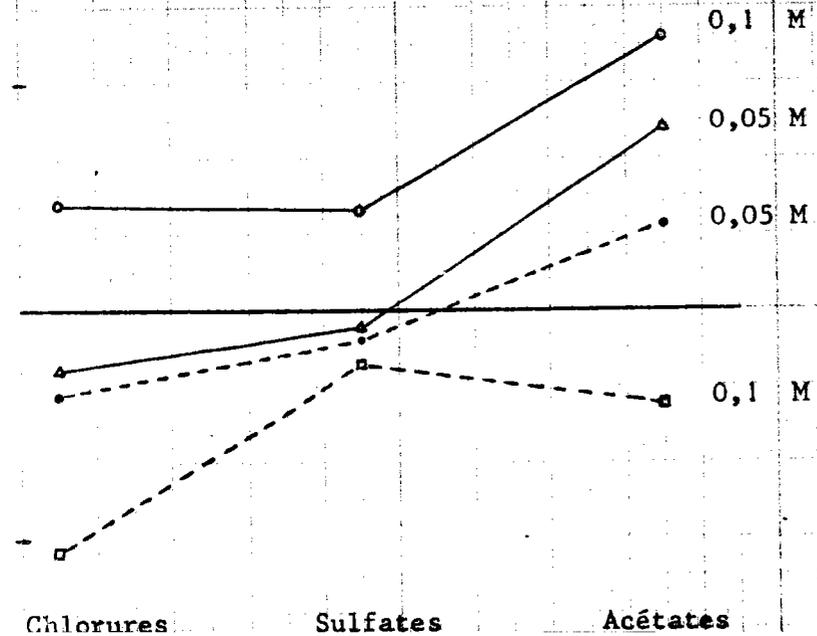
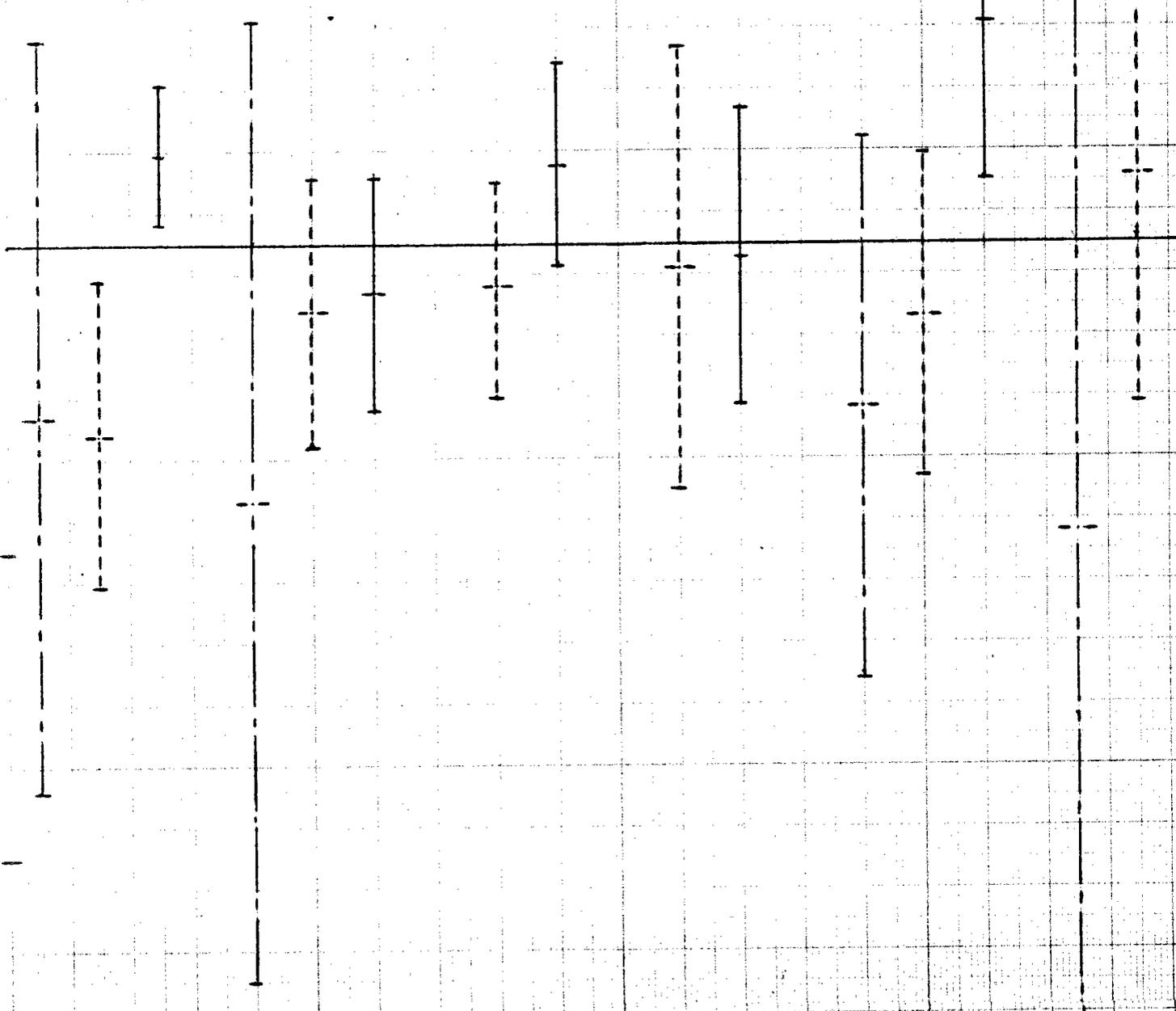
0,05 M

0,1 M

0,05 M

0,1 M

0,05 M

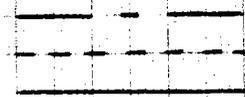


- Figure 7 ter -

Dosages de l'ion ammonium :
 - Moyennes des résultats suivant
 les différentes techniques
 (barres d'erreur $\pm 2 \sigma$) -

Légende :

(voir Figure 7 bis)



Chlorures Sulfates Acétates

(Dans le cas des acétates les résultats de notre méthode pèchent par excès et la méthode normale donne un résultat juste : remarquons alors que l'anion acétate base faible se combine avec les protons libérés dans la réaction de formultimation et vient interférer dans la fin du dosage acidimétrique).

2.4 - MODES OPERATOIRES

2.4I - Etude des propriétés acido-basiques du méthanal considéré comme solvant.

Au préalable, il nous a paru indispensable d'étudier les propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses commerciales de méthanal, leur stabilité en milieu acide ou alcalin, le comportement des électrodes employées en potentiométrie à leur contact (12). L'étude d'un solvant aussi complexe que le formol en solution aqueuse a fait l'objet de nombreux travaux cités dans l'ouvrage de J.F. WALKER : "formaldéhyde" (172) ; on peut y lire que le méthanal se trouve, en diverses proportions, sous plusieurs formes.

Le formol monomère est presque exclusivement sous sa forme hydratée ou méthylèneglycol $\text{CH}_2(\text{OH})_2$. A forte concentration, celui-ci se transforme en toute une série d'oligomères hydratés $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ selon des équilibres qui s'établissent avec une vitesse dépendant du pH, faible en milieu neutre, fortement accélérée par les ions OH^- . Il y aurait 1/10 000e de méthanal proprement dit, par rapport au méthylèneglycol.

Les solutions commerciales de formol sont définies par leur pourcentage en poids de méthanal CH_2O . Nous utilisons la solution à 30 % provenant des usines LAMBIOTTE (79) : à côté de l'aldéhyde se trouvent de l'eau et du méthanol (moins de 1 %) qui diminuent la vitesse de polymérisation. La solution est acide et l'acidité s'évalue en acide formique selon les normes AFNOR (2). Certains lots de solvant présentent à la réception un dépôt blanc pâteux. Ce sont des polyoxyméthylènes $(-\text{CH}_2\text{O})_n$ solvatés par l'eau ou le méthanol, appelés couramment polyoxyméthylènes-glycols et éthers diméthyliques de polyoxyméthylène. Après filtration sur coton, les solutions restent homogènes si l'on évite l'action de l'air et une baisse de température.

Nous considérerons la solution aqueuse de méthanal à 30 % comme un mélange eau-solvant non aqueux. Nous allons d'abord évaluer les teneurs des impuretés. Les impuretés acides seront groupées sous le terme "acide formique", celles à caractère basique sous le terme "formiate".

2.4II - EVALUATION DES SUBSTANCES ACIDES

WADANO (I68) a étudié cette acidité qu'il rapporte à l'acide formique, résultant vraisemblablement de l'oxydation du méthanal. Il opère par neutralisation avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium : l'extrapolation à partir des courbes de WADANO (I68) indique un pH de demi-neutralisation de 3,7 en employant l'électrode à hydrogène et l'électrode au calomel ; le pH de neutralisation est de 6,4. Cette acidité se manifeste même lorsqu'on prépare extemporanément la solution de méthanal en dissolvant dans l'eau du paraformaldéhyde purifié par sublimation.

Nous déterminons également l'acidité totale de nos solutions de formol, par neutralisation avec NaOH, base forte même en milieu riche en méthanal comme nous le montrerons plus loin (2.4I5).

Nous opérons pour cela par potentiométrie en enregistrant la valeur apparente pH_S du pH dans le milieu dosé (voir 2.4I5).

Dans nos essais, la base est dissoute dans la solution de formol et non dans l'eau pour ne pas modifier la composition du mélange à doser au fur et à mesure de la neutralisation.

Nous observons une seule inflexion : le pH_S de demi-neutralisation est de 4,25, celui de neutralisation de 6,40. L'acidité varie d'un lot de solvant à l'autre, entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ M. Les lots les plus acides contiennent les quantités les plus grandes de polymères précipités : on les utilise après décantation et filtration.

2.412- EVALUATION DES SUBSTANCES BASIQUES

La présence d'acide formique n'exclut pas celle de formiates tel que le formiate de méthyle dû à l'action de l'acide formique sur le méthanol. La solution de méthanal contiendrait alors un système tampon acide formique-formiate qui n'est pas incompatible avec son acidité initiale.

L'acide perchlorique, mis en solution à 10 % en volume dans la solution de formol, permet de doser les formiates, ainsi que le prouvent des essais menés avec du formiate de sodium pur.

Le dosage d'un lot de solvant donne un titre en formiate de $1,2 \cdot 10^{-3}$ M, alors que l'acidité du même lot est $4 \cdot 10^{-3}$ M.

2.413- SOLVANT NEUTRALISE

Nécessaire pour certains essais, le solvant neutralisé est obtenu en lui ajoutant une solution concentrée de soude dans la solution de formol jusqu'à $pH_S = 6,4$.

Nous avons tracé les courbes de neutralisation dans des solutions de formol, des deux indicateurs utilisés pour suivre la neutralisation de nos solutions de méthanal : le bleu de bromothymol employé dans les normes AFNOR (2) est neutralisé à $pH_S = 5,9$ et la neutralisation est dépassée de 10 % à $pH_S = 6,4$. Le rouge de phénol, que nous avons utilisé dans nos essais antérieurs (10), est neutralisé à $pH_S = 6,15$ et à 10 % au-delà à $pH_S = 6,7$.

Ces deux indicateurs sont très satisfaisants.

2.414 - STABILITE DU SOLVANT : "Formol à 30%".

Les équilibres entre le méthanal et ses polymères solubles ou insolubles d'une part, et le méthanol et l'acide formique d'autre part sont modifiés par différents facteurs.

Nous relatons ici l'action d'acide ou de base sur les solutions aqueuses de méthanal.

- Les mélanges acidifiés par l'acide chlorhydrique ou l'acide perchlorique se conservent quelques jours : la forme de leur courbe de neutralisation n'est pas modifiée.

- Les solutions de bases fortes dans le formol par contre s'altèrent. Nous préparons des solutions d'hydroxyde de sodium à 2, 4, 8 et 20 g/l dans la solution commerciale à 30 % de méthanal : nous les séparons en plusieurs portions de 50 cm³; les solutions deviennent opalescentes, le trouble augmente sans cesse, après 24 heures les mélanges présentent deux phases, un précipité blanc brillant très adhérent au récipient et une solution limpide. Après centrifugation, nous titrons une partie aliquote des liquides décantés par HClO₄ (solution dissoute dans la solution fraîche de méthanal). La courbe de neutralisation présente deux inflexions, l'une pour une base forte et l'autre pour une base faible vraisemblablement le formiate. Par ailleurs la partie solide séparée par centrifugation est séchée sur P₄O₁₀ puis pesée.

Le tableau XIV donne les résultats obtenus.

La basicité totale reste constante. La basicité forte diminue avec le temps : la réaction de CANNIZZARO, en effet, fournit par dismutation du méthanol et de l'acide formique que vient neutraliser l'hydroxyde de sodium, ce qui explique la légère augmentation de la base faible. Rappelons les conclusions des études classiques sur la réaction de CANNIZZARO montrant peu de différence d'action entre les bases fortes : cela laisse peu d'espoir de diminuer cette dégradation en remplaçant NaOH par une autre base.

La quantité de précipité augmente avec la concentration en base. Nous recommençons l'expérience avec des solutions d'hydroxyde de sodium à 8 g/l dans la solution de formol diluée au demi, contenant 15% de méthanal. Nous n'observons aucun trouble ou précipité dans cette solution qui reste parfaitement limpide, cependant la quantité relative de base forte y diminue encore plus que dans la solution de méthanal à 30% : la force de la base est plus grande dans le milieu le plus riche en eau (voir § 2.415).

DOSAGE DE SOLUTIONS DE SOUDE DANS LE METHANAL : EVOLUTION DANS LE TEMPS

Titre de la soude à l'instant 0 en g/l de solution	2				4				8				20			
	0	2	24	48	0	2	24	48	0	2	24	48	0	2	24	48
Temps de conservation en heures	0	2	24	48	0	2	24	48	0	2	24	48	0	2	24	48
Volume de solution de HClO_4 * .1ère neutralisation	3,05	2,98	2,55	2,17	3,29	3,21	2,75	2,44	6,44	6,45	5,34	4,71	8,06	7,78	6,27	5,19
.2ème neutralisation	3,41	3,42	3,45	3,43	3,51	3,50	3,53	3,58	6,68	6,85	6,74	6,82	8,26	8,30	8,44	8,42
Base forte ----- X 100 Base totale	88	87	74	63	94	92	78	69	96	94	79	69	98	94	74	62
Poids de précipité en g	-	0,04	0,60	0,53	-	0,06	1,10	1,05	-	0,09	1,27	1,25	-	0,23	2,74	2,38

* - En cm³ pour neutraliser des parties aliquotes homologues.

Globalement, la dégradation de telles solutions alcalines correspond à une consommation de l'aldéhyde monomère. Le milieu évolue donc vers une diminution de la concentration en méthanal, une formation de méthanol, de formiate, de polymères solubles ou non et de leurs esters méthyliques.

Les phénomènes de condensation et d'association sont le fait du méthanal (172) mais aussi, lorsque sa concentration devient suffisante, celui de l'acide formique (54). Les caractéristiques du solvant sont ainsi très modifiées : la diminution du poids du précipité recueilli au bout de 48 heures, par rapport à celui obtenu après 24 heures, en rend compte puisqu'alors les polymères sont en présence d'un liquide qui s'enrichit constamment en eau et en méthanol aux dépens du méthanal, et ainsi peuvent se dissoudre.

Notons enfin que les solutions de méthanal neutralisées s'auto-acidifient par conservation : deux échantillons A et B d'une solution à $\text{pH}_S = 7$ sont conservés plusieurs jours. Le pH_S est mesuré, ramené à 7 pour A à chaque mesure, il est laissé à sa valeur pour B. Les résultats sont les suivants :

Jours	0	1	3	5	6	7	24
pH_S de A	7	7	7	6,9	6,65	6,95	6,6
pH_S de B	7	7	6,9	6,8	6,7	6,7	6,3

2.415 - PROPRIETES ACIDOBASIQUES DU SOLVANT

Les mesures potentiométriques effectuées dans les mélanges contenant du méthanal vont être influencées par de nombreux facteurs.

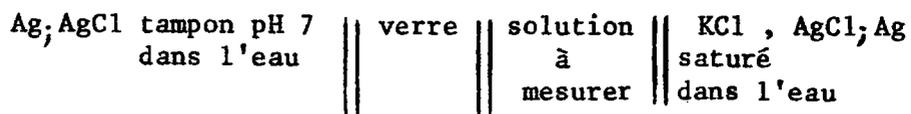
La composition de la solution aqueuse de méthanal influence le fonctionnement des électrodes : réponse de l'électrode de verre, potentiels de jonction... Elle détermine aussi l'échelle d'acidité et les forces des couples acides-bases.

La comparaison du comportement d'un même couple dans des mélanges différents est donc difficile.

Il est nécessaire de connaître la vitesse et la reproductibilité des réponses de l'électrode de verre, leurs significations sur toute l'étendue de l'échelle de mesure, la tension de diffusion entre la solution étudiée et la solution saturée de KCl en jonction avec l'électrode de référence Ag/AgCl, et les limites de l'échelle d'acidité du solvant. Nous discuterons en détail les résultats que nous avons pu obtenir.

1. Cellule de mesure

Nous employons une électrode combinée Metrohm contenant la pile :



La solubilité de KCl reste suffisante dans les mélanges méthanal-eau pour assurer la jonction ionique.

L'électrode de verre immergée dans le solvant donne rapidement une réponse stable. Nous vérifions sa réversibilité par rapport aux ions H^+ avec des dilutions d'acide perchlorique d'une part, d'hydroxyde de sodium d'autre part, en solution dans le méthanal 30 %.

Les courbes de la figure 8 montrent que du côté acide la réponse est linéaire avec une pente de 0,97 unité pH_g par dilution de 1 à 10 .

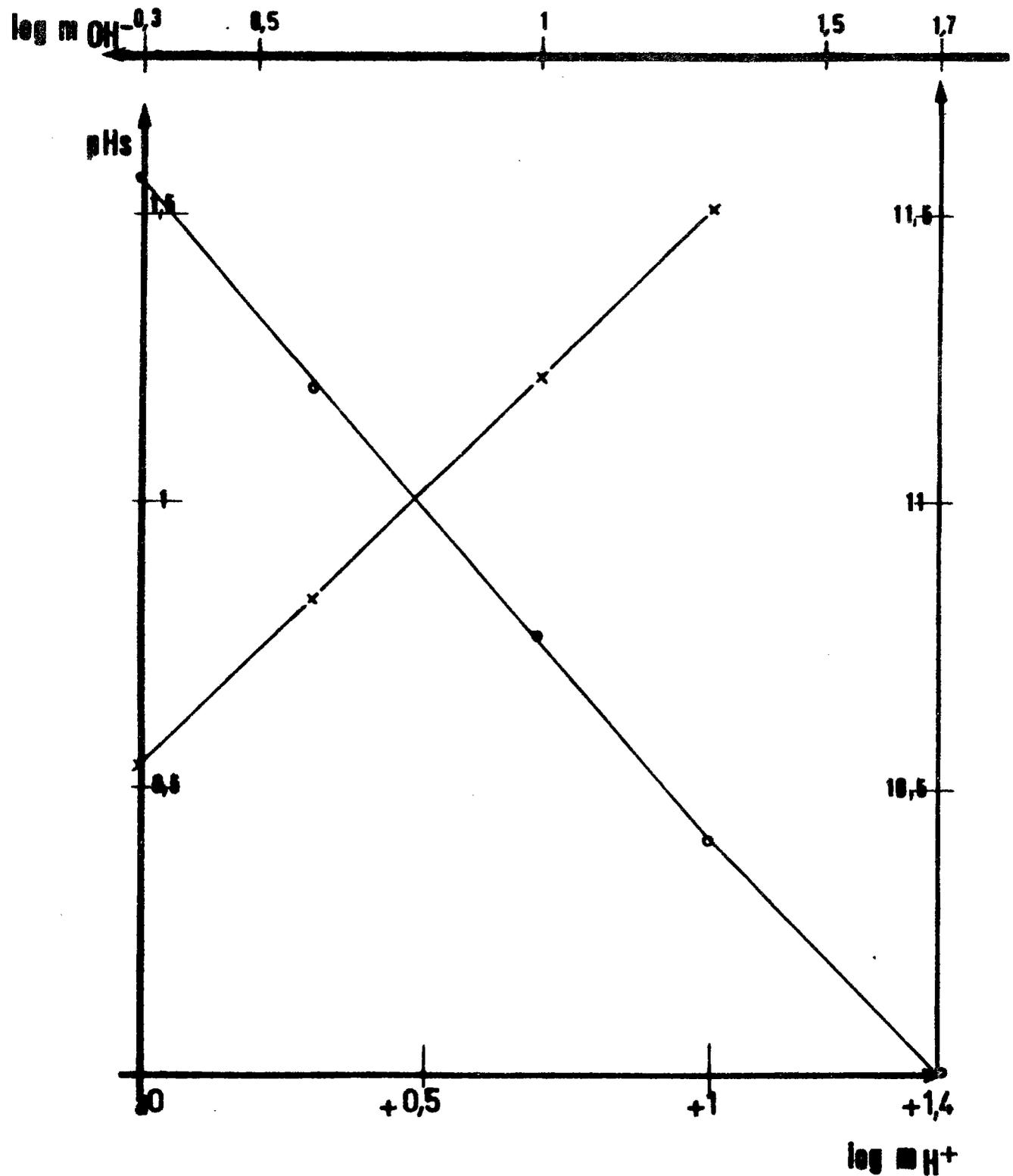


Fig. 8 - Fonctionnement d'une cellule comportant une électrode de verre et une électrode Ag, AgCl dans le Méthanol 30%
+ Dilutions d'acide perchlorique
o Dilutions d'hydroxyde de sodium

Du côté basique, la réponse dépasse la valeur théorique avec une pente de 1,15 unité pH_S dans le domaine des concentrations $5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-1}$ M (figure 8). Nous verrons plus loin que les valeurs pH_S de solutions d'hydroxyde de sodium doivent tenir compte du rôle solvant du méthanal qui limite l'échelle d'acidité. Mais la pente observée de 1,15 s'explique peut être par la dégradation du méthanal (172) entraînant une diminution de sa teneur au profit des polymères, donc une modification des caractères du solvant.

L'étalonnage du pH mètre, effectué initialement avec l'hydrogénophthalate de potassium en solution aqueuse 0,05 M, est conservé pour les dosages en milieu méthanal.

Nous n'avons trouvé aucune donnée bibliographique sur des systèmes tampons dans les mélanges méthanal-eau. D'ailleurs nous verrons (tableau XV) que les deux pK de l'acide phtalique sont peu changés lorsque l'on travaille dans des milieux riches en méthanal. Nous admettons donc que l'étalonnage du pH mètre en phase aqueuse reste valable dans les mélanges méthanal-eau.

Les valeurs apparentes pH_S du pH dans le milieu étudié sont des valeurs p_{SH}^S selon la notation de PARIAUD (114) et de ses collaborateurs.

2. Comportement de quelques acides en milieu riche en méthanal.

Nous avons étudié la neutralisation par l'hydroxyde de sodium de quelques acides, afin de vérifier nos conditions expérimentales.

Les acides perchlorique, chlorhydrique, nitrique, sulfurique dont on ne peut différencier les deux acidités dans ces conditions, et sulfamique paraissent forts dans le méthanal 30 % et les dilutions aqueuses essayées.

Pour quelques acides faibles, le tableau XV donne les pK' (113) calculés en supposant les sels totalement dissociés.

TABLEAU XV
pK' DE QUELQUES ACIDES DANS DES MELANGES METHANAL - EAU

	COMPOSITION DU SOLVANT										
	100	95,6	83,5	71,6	47,8	23,9	11,95	7,16	2,39	0	
% en volume de solution de méthanal 30 % dans l'eau	100	95,6	83,5	71,6	47,8	23,9	11,95	7,16	2,39	0	
% en poids de méthanal	30	28,7	25	21,5	14,3	7,45	3,6	2,15	0,72	0	
Acide maléique	pK' ₁	2,1	2,1	2,2	2,2	2,3	2,4	2,4	2,2	2,3	-
	pK' ₂	6,3	6,3	6,2	6,1	6,1	6,0	6,0	5,9	5,9	6,0
Acide phtalique	pK' ₁	3,3	3,3	3,2	3,3	3,3	3,1	3,2	3,0	3,1	3,0
	pK' ₂	5,8	5,4	5,4	5,4	5,5	5,4	5,5	5,3	5,4	5,3
Glycocolle	pK'	-	5,1	5,2	5,3	5,5	6,1	6,5	6,9	7,6	9,4
		-	-	-	5,2 ^x	5,45 ^x	5,95 ^x	6,55 ^x	7 ^x	7,6 ^x	-
Acidité du solvant : méthanal en solution		4,2	3,8	3,7	3,8	3,8	3,8	3,3	3,5	3,5	-
Acide formique	pK'	3,8	3,9	3,9	3,9	3,8	3,8	3,8	3,7	3,8	3,8

x - Valeurs trouvées par DUNN (37).

3. Comportement de quelques bases en milieu riche en méthanal

Elles sont neutralisées par la solution d'acide perchlorique dans le solvant méthanal. La soude, la potasse, l'hydroxyde de tetra-n-butylammonium et celui de tri-n-butylméthylammonium sont des bases fortes dans le méthanal à 30 % pur ou dilué.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux dosages des alkylamines qui pourraient se former au cours de l'action du méthanal sur $(\text{NH}_4)^+$.

Nous avons rassemblé dans le tableau XVI, les résultats obtenus avec la méthylamine dans divers mélanges et dans le tableau XVII ceux concernant les six premiers termes de la série des alkylamines dans le méthanal à 30 %.

Le formiate de sodium dans le méthanal 30% donne un pH_S de demi-neutralisation de 3,70. Par ailleurs, l'hexaméthylènetétramine, titrée par l'acide perchlorique dans le méthanal 30% montre un pH_S de demi-neutralisation de 6,0.

En conclusion, nous voyons que les solutions aqueuses de méthanal à 30%, au moins, modifient peu les forces des acides minéraux, de diacides dicarboxyliques comme l'acide phtalique. Par contre l'acidité du glycolle est très augmentée lorsque la proportion de méthanal croit ; c'est l'effet recherché dans la méthode de dosage des acides aminés selon SORENSEN. Les amines primaires deviennent des bases très faibles dans le méthanal 30%.

4. Echelle de pH_S

En admettant que l'acide perchlorique et l'hydroxyde de sodium soient totalement dissociés dans le solvant, le pm_i (m_i : molarité) de leur solution peut se calculer. En conséquence les limites acides et basiques en valeurs de pH opérationnel pH_S sont calculées à $\text{pm}_i = 0$ dans le tableau n° XVIII.

TABLEAU XVI

pH_S DEMI-NEUTRALISATION DE LA METHYLAMINE DANS DES MELANGES
METHANAL-EAU

	COMPOSITION DU SOLVANT									
% en volume méthanal 30% eau	100	95,6	83,5	71,6	47,8	23,9	11,95	7,16	2,39	0
% en poids de méthanal	30	28,7	25	21,5	14,3	7,45	3,6	2,15	0,72	0
Méthylamine pH _S demi- neutralisation	4,80	5,3	5,35	5,45	5,65	5,90	6,05	6,14	6,8	10,6

TABLEAU XVII

pH_S DEMI NEUTRALISATION D'ALKYLAMINES DANS
LE METHANAL A 30 %

pH _S demi-neutralisation	Méthylamine 4,80	Diméthylamine 7,75	Triméthylamine 8,85	HMT 6
pH _S demi-neutralisation	Ethylamine 5,10	Diéthylamine 8,10	Triéthylamine 9,45	

ECHELLE DE pH_S DANS DES MELANGES METHANAL - EAU

	COMPOSITION DU SOLVANT										
	100	95,6	83,5	71,6	47,8	23,9	11,95	7,16	2,39	0	
% en volume de la solution de méthanal 30 % dans l'eau	100	95,6	83,5	71,6	47,8	23,9	11,95	7,16	2,39	0	
% méthanal de la solution	30	en poids	28,7	25	21,5	14,3	7,45	3,6	2,15	0,72	0
		mole/kg	9,16	8,8	7,75	6,74	4,56	2,43	1,19	0,71	0,24
pH_S acide	0,25		0,25	0,35	0,45					0	
$\delta = pH_S - pH$ réel	0,01		0,02	0,12	0,24					-0,045 [*]	
pH_S basique	11,35	11,3	11,45	11,65	11,95	12,50	13,30	13,80	14,05	14,10	

* - Pour $p_{a_H} = 1,50$ DOUHERET (34).

Du côté acide, le comportement semble imposé par les propriétés de l'eau : c'est le côté riche en eau d'un mélange avec un solvant moins basique qu'elle (28). Le pK du méthanal (base H_2S^+/HS) est en effet de -5,7 d'après WADANO (168) et la fraction molaire de méthanal ne dépasse pas 0,18 dans les mélanges les plus riches.

L'écart δ (9,34) entre le pH_S et pH réel semble présenter un maximum pour 15% de méthanal. Bien qu'une incertitude de 0,05 unité de pH soit admissible en étalonnant la cellule de mesure en milieu aqueux (129), les écarts dépassent cette tolérance pour les mélanges aux teneurs moyennes et sont analogues à ceux observés pour certains solvants hydroalcooliques (34).

Remarquons qu'aux perturbations habituelles tel que le vieillissement de l'électrode de verre (35) s'ajoute ici la variation de la composition de nos solvants suivant leur titre en méthanal et les réactions de polymérisation (172).

Du côté basique, la limitation est très dépendante de la composition du mélange. Le méthanal agit comme un acide plus fort que l'eau ; à 23°C WADANO (168) donne comme valeur pour la première constante de dissociation $K_I = 1,62 \cdot 10^{-13}$.

Une solution d'hydroxyde de sodium dans les mélanges eau-méthanal contient donc l'acide faible HS représentant le solvant méthanal, l'anion S^- , et l'anion hydroxyde (l'acide formique est totalement neutralisé en formiate).

Nous faisons le calcul du pH dans un tel système en donnant à l'eau seule le rôle de solvant, avec les concentrations en NaOH relevées dans une série d'essais. Le tableau XIX montre les valeurs calculées, comparées aux pH_S expérimentaux. Nous y joignons trois valeurs tirées des résultats de WADANO (168).

Nous constatons un écart moyen $\bar{\Delta}$ entre les valeurs calculées et observées : cela doit provenir principalement de ce que nous négligeons l'influence du méthanal en tant que solvant.

TABLEAU XIX
COMPARAISON DES pH APPARENTS ET DES pH CALCULÉS DE SOLUTIONS
DE SOUDE DANS DES MÉLANGES MÉTHANAL - EAU

Méthanal % poids	mole /kg	$m_{OH^-} \times 10^{-2}$	pH calculé	pH _S	$\Delta = \text{pH}_S - \text{pH calculé}$	$\bar{\Delta}$			
30	9,16	1,37	9,96	9,50	-0,46	-0,50			
		1,38	9,96	9,45	-0,51				
		2,32	10,20	9,65	-0,55				
		3,31	10,34	9,70	-0,64				
		3,57	10,38	9,70	-0,68				
		3,35	10,35	9,82	-0,53				
		4,1	10,44	9,9	-0,54				
		5,16	10,54	10,0	-0,54				
		5,45	10,56	10,10	-0,46				
		6,16	10,61	10,20	-0,41				
		5,14	10,54	10,25	-0,29				
		10,0	10,83	10,40	-0,43				
		28,7	8,80	1,36	9,98		9,3	-0,68	-0,60
				2,57	10,25		9,7	-0,55	
2,60	10,26			9,7	-0,56				
	7,77 [*]	0,16	9,11	8,71	-0,40	-0,40			
25	7,75	0,445	9,55	9,05	-0,40	-0,50			
		0,56	9,65	9,15	-0,50				
		1,05	9,92	9,40	-0,52				
		2,92	10,36	9,80	-0,56				
21,5	6,74	0,9	9,91	9,51	-0,40	-0,40			
		1,18	10,03	9,67	-0,36				
14,3	4,56	0,51	9,83	9,50	-0,33	-0,30			
		0,59	9,90	9,60	-0,30				
		1,18	10,20	9,95	-0,25				
	2,85 [*]	0,51	10,04	10,16	+0,12	+0,12			
7,45	2,43	0,55	10,13	10	-0,13	-0,10			
		1,35	10,52	10,50	-0,02				
3,6	1,19	0,77	10,58	10,65	+0,07	+0,10			
		1,23	10,78	10,90	+0,12				
	0,896 [*]	0,65	10,63	10,72	+0,09	+0,09			
2,15	0,71	0,47	10,58	10,80	+0,22	+0,20			
		1,37	11,04	11,25	+0,21				
0,72	0,24	0,72	11,19	11,30	+0,11	+0,15			
		1,34	11,45	11,65	+0,20				

* - Valeurs calculées d'après les courbes publiées par WADANO (168).

Le même calcul pour $m_{OH^-} = 1$ compte tenu de λ donne les valeurs limites pH_g basiques indiquées dans le tableau n°XVIII. Ces résultats correspondent à un mélange d'eau et d'un solvant plus acide qu'elle (28) dans la zone riche en eau, en supposant que le solvant méthanal ne soit pas modifié par la présence d'une base forte de concentration molaire (voir § 2.4I4).

La figure 9 schématise cette échelle d'acidité en fonction de la composition en méthanal dans le mélange. Cette échelle est habituellement donnée par rapport à l'inverse de la constante diélectrique. Dans notre cas, les seules valeurs que nous fournit la bibliographie à ce sujet, sont celles mesurées par OEHME (109) pour des concentrations de 30 à 40% en méthanal pour lesquelles la constante diélectrique varie linéairement avec le titre en méthanal ; elles sont extrapolées ensuite jusqu'à un titre théorique de 100 % et en deçà jusqu'à l'eau pure. Malheureusement aucune considération théorique ne justifie ce raisonnement. Nous avons effectué quelques mesures avec un dipolmètre (WTW Type DMOI) équipé d'une cellule de mesure MFL 3/S qui limite le champ d'investigation aux solutions contenant moins de 1,2 % de méthanal.

Méthanal	%	0	0,3	0,72	0,90	1,2
ϵ		79,5	79	76	74,75	72,25

Ces valeurs ne confirment pas la variation linéaire trouvée par OEHME (109) à partir de la valeur $\epsilon = 64$ dans la solution à 30% de méthanal. Nous nous abstenons donc de définir les propriétés du solvant en fonction de ϵ .

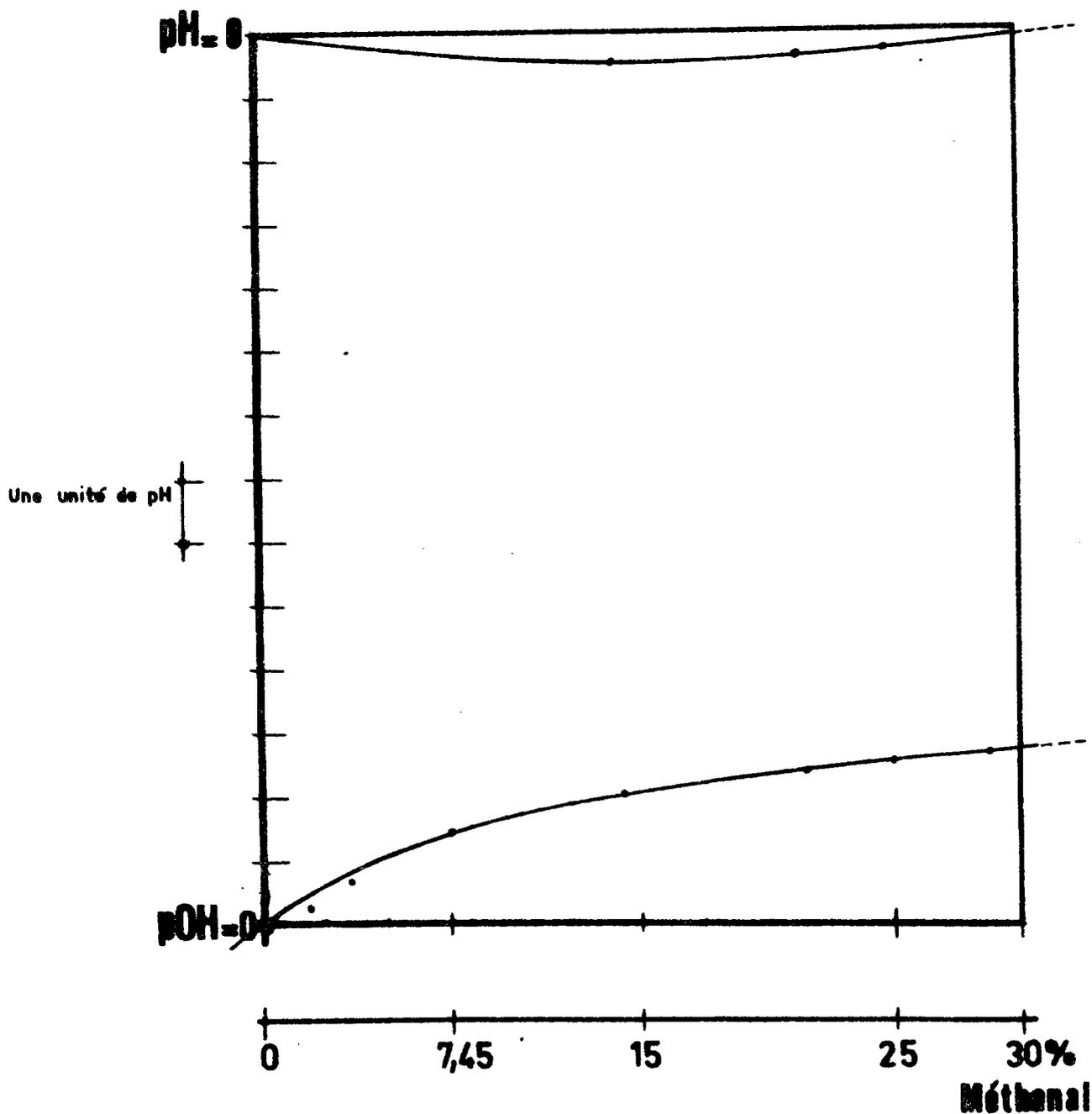


Fig. 9 - Echelle d'acidité dans les mélanges méthanol-eau

2.42 - REACTIFS

Ce sont les mêmes que ceux utilisés précédemment (voir § 1).

2.43 - COMPOSITION DES ESSAIS 1 A 8

Sel d'ammonium, méthanal, eau (voir tableau XII').

Nous remarquons que les rapports des réactifs $\text{NH}_4 \text{Cl}$, CH_2O , H_2O dans ces essais sont les mêmes que dans les essais 1 à 8 de précipitation du tableau IV, chapitre 1.

Les volumes diffèrent pour une simple commodité d'appareillage en cours de titration. Mais les dosages sont faits évidemment en l'absence de réactif précipitant HMT (acide silico-12 tungstique).

Cette série d'essais est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium M, dans la même solution de formol que celle de chaque essai.

2.44 - TECHNIQUE

Toutes nos expériences sont faites à la température de 20°C. Les neutralisations sont effectuées avec un potentiomètre-enregistreur Metrohm E 336. Le pH est mesuré avec une électrode combinée Metrohm EA 120 UX conservée, entre les mesures, dans la solution de KCl saturée dans l'eau.

2.45 - CALCULS

Les pK' sont calculés à partir des pH_g de demi neutralisation corrigés du coefficient d'activité des ions (7). Les pK' de l'acide phtalique sont calculés par la méthode de SPEARMAN (152). Ce coefficient

est calculé grâce à la loi limite de DEBYE-HUCKEL en supposant que ϵ varie linéairement en fonction de la concentration en méthanal, entre les valeurs de ϵ dans l'eau et dans le mélange à 30% de méthanal. L'erreur introduite par cette hypothèse est sans influence sur la précision du calcul : par exemple, la valeur absolue du coefficient moyen d'activité passe de 0,04 à 0,06 pour une force ionique de 0,01 lorsque le solvant est respectivement l'eau et le méthanal 30%.

La valeur des constantes de dissociation gK rapportées à un état de référence dans le solvant est reliée à celle des constantes K' (état de référence : hydrogénéphthalate en solution aqueuse) : du moins la relation $pgK = pK' - \delta$ a-t-elle été vérifiée à posteriori dans les mélanges eau-méthanol (113). Il nous semble très incertain d'appliquer à priori ce calcul aux solutions aqueuses de méthanal avant d'avoir la connaissance d'états de référence indiscutables dans ces solvants.

CHAPITRE III

ESSAIS DE CARACTERISATION DES PRODUITS DE LA
REACTION ENTRE CH_2O & NH_4^+ PAR CHROMATOGRAPHIE
SUR COUCHE MINCE

	<u>Pages</u>
- <u>Essais de caractérisation des produits de la réaction entre CH_2O et NH_4^+, par chromatographie sur couche mince.</u>	
3.1 - Introduction	89
3.2 - Identification par CCM des chlorhydrates des méthylamines et des éthylamines.....	90
3.21 - Généralités.....	90
3.22 - Résultats et discussion.....	95
3.221 - Efficacité de la révélation. Problème posé par les amines tertiaires..	95
. Etude du réactif à la ninhydrine.....	96
. Essais de chromatographie bidimensionnelle.....	97
3.222 - Résultats et commentaires de la chromatographie en milieu acide.....	98
1. Cellulose.....	98
2. Autres supports.....	100
3. Chromatographie d'échange.....	100
3.223 - Résultats et commentaire de la chromatographie en milieu alcalin.....	102
3.23 - Conclusions.....	103
3.3 - Application de ces résultats à l'analyse des mélanges sels d'ammonium-méthanal.....	104
3.4 - Modes opératoires.....	105
3.41 - Produits utilisés.....	105
3.42 - Préparations des couches minces.....	105
3.43 - Quantités chromatographiées.....	106
3.44 - Conditions chromatographiques.....	106
3.45 - Révélation.....	107
3.46 - Lecture des chromatogrammes.....	107
3.47 - Préparation des essais 1 à 8.....	107

3.1 - INTRODUCTION

Nos conclusions précédentes montrent que l'on peut soupçonner, dans la réaction de RONCHESE (132), la formation de composés autres que HMT.

L'emploi du silico-12 tungstate nous a permis de montrer qu'effectivement la formation de HMT a lieu, mais qu'elle n'est ni totale ni exclusive, les précipités obtenus n'ayant pas une composition caractéristique. L'interprétation des titrages potentiométriques des mélanges $\text{NH}_4^+ - \text{CH}_2\text{O}$ confirme ce point de vue, mais ne nous apporte pas plus d'éclaircissement si ce n'est que le dosage protométrique de l'ion NH_4^+ peut être rendu quantitatif.

Parmi les produits formés peuvent se trouver des alkylamines légères, aussi avons-nous poursuivi notre étude en employant une méthode de chromatographie directe sur couche mince .

Les équilibres entre tous les composés présents dans le mélange dépendent notamment de l'acidité ; nous avons voulu identifier ces produits en apportant le moins de perturbation possible au mélange, ce qui nous force à exclure toute extraction, précipitation ou la préparation préalable de dérivés faciles à chromatographier.

Il nous a fallu, en premier lieu, mettre au point la séparation chromatographique d'un mélange témoin d'alkylamines légères.

Notre hypothèse de travail nous a fait limiter la composition de ce mélange aux trois méthylamines et aux trois éthylamines.

3.2 - IDENTIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE
DES CHLORHYDRATES DES METHYLAMINES ET DES ETHYLAMINES

3.21 - GENERALITES

La chromatographie des alkylamines s'opère classiquement en phase liquide sur gel de silice tamponné ou non, ou sur cellulose, -papier ou poudre de cellulose-, (I6, I9, 25, 33, 5I, 72, 84, 95, 97, I00, I28, I40, I53, I55, I6I). Le gel de silice est le plus fréquemment employé (I9, 5I, 72, I28, I53).

Trois types de solvants sont utilisés comme phase mobile : les solvants acides, les solvants alcalins et les solvants "neutres".

. En milieu acide, ces mélanges sont du type alcool/acide organique faible/eau : par exemple le solvant de PARTRIDGE (II6), n-butanol/acide acétique/eau 4:I:5 (I6, I9, 25, 72, 84, I00, I28, I40, I53, I6I), alcool amylique/acide acétique (72, I28, I53, I6I), ou phénol/eau (I9, 25, 72, 84, I28, I53, I6I).

. La phase mobile alcaline est le mélange éthanol/ammoniac/eau (I9, 72, I28, I53, I6I) : les auteurs déjà cités (72, I28, I53) signalent qu'elle ne convient pas pour les amines gazeuses à la température ordinaire (Me ; DiMe ; TriMe ; E).

. En milieu neutre, on emploie les mélanges méthanol ou éthanol/chloroforme (II), n-propanol/chloroforme/eau (5I), éthanol à 70% sur support tamponné (I9, 72, I28, I53, I6I).

La chromatographie directe des alkylamines sur papier ou sur couche mince rencontre de nombreuses difficultés dues en partie à la forte adsorption du groupement aminé sur certains sites privilégiés des supports.

Lorsqu'on révèle les chromatogrammes, les taches apparaissent accompagnées de traînées plus ou moins importantes. De nombreux auteurs préfèrent - avec succès - chromatographier soit les dérivés

acylés des alkylamines primaires et secondaires comme les dinitro-3,5 benzamides (72, II8, I28, I53), les nitro-4' azobenzène carboxamides-4 (I07, I53) les diméthylamino-I sulfamoyl-5 naphthalène (I4I, I53), les dinitro-3,6 phtalimides (I03, II8), les sulfamoyl-4 azobenzène (66), soit les dérivés obtenus par action de dérivés nitrés d'un halogénobenzène (90, II5, II8, I70).

Pour notre part, nous cherchons une méthode de séparation directe des méthyl- et éthylamines en solution aqueuse : nous opérons donc en phase liquide, sans passer par leurs dérivés. Les réactifs utilisés pour révéler les chromatogrammes sont employés en pulvérisation ou en bain. Ce sont des indicateurs de pH (I6, 84, I40) ou des réactifs généraux des substances azotées (84) comme l'iode (83), ou des réactifs spécifiques des amino-acides et des amines comme la ninhydrine, le naphthoquinone-I,2 sulfonate de sodium (Références : voir tableau XX).

Il y a encore bien d'autres réactifs des amines mais nous ne connaissons que deux études comparatives de ces révélateurs des amines aliphatiques, et notamment des amines en C₁ et C₂ qui nous intéressent.

La première, colorimétrique et chromatographique, a été faite par BERTETTI (I6), elle intéresse nombre de nos produits. La seconde, seulement colorimétrique, (7), ne concerne que la DiE parmi les 28 composés étudiés par les auteurs. Nous pensons que la technique qu'ils emploient est critiquable : les amines témoins en quantité connue sont déposées sur un support et directement révélées sans qu'il y ait eu aucun processus de migration, ce qui est regrettable, car la couleur de la tache révélée, sa surface, son intensité, l'existence de traînées, etc ... dépendent en grande partie de l'élution par la phase mobile.

Nous avons pensé utile de résumer et de classer dans le tableau XX les principales indications bibliographiques relatives aux réactifs des alkylamines. Nous ne les avons pas tous testés, car très vite, nous avons noté la sensibilité extrême de la ninhydrine. Avec les quatre amines primaires et secondaires, ce réactif donne une coloration bleue plus ou moins intense sauf avec la diéthylamine où elle est grise. En fait, ces colorations ne sont pas immuables comme nous le verrons.

TABLEAU XX

PRINCIPAUX REACTIFS DES ALKYLAMINES

REACTIFS	ALKYLAMINES		
	Sensibilité	Type d'amine et coloration correspondante	Références Bibliographiques
Acide citrique ou anhydride cis aconitique (en milieu acétique)	+	3 (ammonium quaternaire) 3 ^c non spécifique 3 ^c , r à b	7 68, 94 82 122
Acide nitrique	+	non spécifique	122
Acide sulfurique	+		98
Aldéhyde salicylique	+ + ^c	I (ni 2 ni 3) I,2	7, 93 119
Anhydride cinnamique		I et 2 ^c	61
Bleu de bromophénol	+	I,2 et 3 j	16, 140
Chloranile	+	3 ^c I _r , 2 _v , 3 _e	68, 94 121, 145
p-diméthyl aminobenzaldéhyde	+	I très sensible avec quelques amines seulement	7, 44, 119

TABLEAU XX (suite)

REACTIFS	ALKYLAMINES		
	Sensibilité	Type d'amine et coloration correspondante	Références Bibliographiques
Dichloroacétaldéhyde, chloral - dichloroacétaldéhyde	+	par exemple : DiE, TriE, Tributyl	126
Réactif de Draggendorf	+	3 r,v	100, 104, 153
Furfural	-		7
	+ ^c	I et 2	93
	+		44
Iode	{ . Vapeurs . Dans solvant organique	+	33, 97, 98, 155
		+	I, 2, 3 98, 122, 128
Ninhydrine	+	I,2	33, 97, 155
	+	[I, Me p ; E	95
	+	2, DiMe p	
	+	I et 2, r.v.	153
	+	I, 2 v, 3 ?	7, 19, 72, 78, 98, 100, 120, 128 16

.../...

REACTIFS	ALKYLAMINES		
	Sensibilité	Type d'amine et coloration correspondante	Références Bibliographiques
Nitroprussiate de sodium	+	2	7, 98, 100, 121, 153
	+	2 ^c	93
	+	Ir, 2vt, 3vt	16
o-tolidine			7
. Dichloro-2,6 [imino-(N chloro)]-4 benzoquinone-1,4	+	I et 2 (non spécifique)	133, 171
. Naphtoquinone (Réactifs de Folin..)	[+ + + + + ^c	I b	97, 171
		non spécifique rose orange	7
		I et 2	8
		[Me, DiMe v, E m, DiE p 3 vt.	16
. Benzoquinone	+ ^c		

Abréviations :

-
- I,2,3 - amines primaires, secondaires, tertiaires
- c - employé en spectrophotométrie
- rouge r ; b bleu ; j jaune ; v violet ; e émeraude ;
p pourpre ; m marron ; vt vert.
- - pas de coloration
- + - réaction positive.

3.22 - RESULTATS ET DISCUSSION

3.221 - EFFICACITE DE LA REVELATION - PROBLEME POSE PAR LES AMINES TERTIAIRES

Nous avons choisi quatre réactifs : un à l'iode R_4 , deux à la ninhydrine R_1 et R_2 , le dernier au β naphtoquinone sulfate de sodium R_3 .

Le problème le plus délicat est la révélation sensible et spécifique des amines tertiaires. Beaucoup de réactifs décrits pour ces dernières donnent de mauvais résultats.

L'acide citrique ou l'anhydride cis-aconitique (7, 68, 82, 94, 122) donnent des taches diffuses, pourpre violacé sur fond très coloré, non spécifiques dans nos conditions opératoires.

Le chloranile dans l'épichlorhydrine (68, 121, 145) se comporte de même.

Le réactif de DRAGGENDORF (100, 153) forme des taches avec nombre de substances azotées, il est peu sensible avec les amines légères.

La naphtoquinone (171) sensible mais non spécifique donne des taches rose orangé avec les amines primaires et secondaires ; avec les tertiaires des taches plus ou moins roses, visibles en lumière de WOOD.

La vapeur d'iode (97, 98) colore très faiblement toutes les amines ; dissous dans un solvant organique, l'éther de pétrole mieux que l'alcool et le chloroforme (98) ce réactif permet après immersion de révéler les six amines mais les taches sont de couleur très voisine et ne permettent pas de différencier les amines tertiaires des autres.

Par analogie, nous avons essayé le brome (84) dissous dans l'éther de pétrole, en bain ou en pulvérisation, les taches des six amines sont jaune pâle sur fond plus clair : après évaporation de l'excès de réactif, la pulvérisation d'une solution alcoolique de fluorescéine donne des taches rose fugace sur fond rose : le brome fixé par les amines semble s'éliminer avec le brome en excès.

•

Nous avons utilisé l'action du chlore gazeux suivie de pulvérisation d'une solution acétique d'o-toluidine ou d'une solution aqueuse de KI puis de lavages à l'acide acétique à 1 % et à l'eau : sur papier Whatman n° 1, les amines donnent des taches bleues mais, sur cellulose, nous n'obtenons qu'un fond bleu uniforme comme si le support lui-même avait réagi.

Enfin, nous avons transformé les amines tertiaires en sels d'ammoniums quaternaires par action de l'iodure d'isopropyle (quinze minutes à 110° C), puis révélation en pulvérisant le réactif de DRAGENDORF modifié par MUNIER et MACHEBOEUF (104) : la tache obtenue est rouge groseille peu intense.

Nous avons gardé essentiellement le réactif R₄ à l'iode, qui révèle les amines primaires, secondaires et tertiaires en les colorant identiquement.

- ETUDE DU REACTIF A LA NINHYDRINE

La ninhydrine est beaucoup plus sensible que l'iode mais elle n'est pas spécifique des amines (49, 53, 138). En principe, elle ne doit pas révéler les amines tertiaires : seul BERTETTI (16) signale la possibilité d'une faible coloration avec celles-ci.

Nous avons chromatographié sur cellulose, avec différents solvants (Tableau XXI, page 108 ; Tableau XXII, page 109 ; Tableau XXIV, page 111 ; Tableaux XXIX à XXXI, pages 116 à 118), les solutions aqueuses pures à 30 % de chlorhydrate de TriMe , TriE , Tributylamine et les mélanges de chlorhydrate de TriMe à

30% avec le chlorhydrate de Me à 10%, le chlorhydrate de DiMe à 20% et le chlorhydrate de E à 10%. Les plaques sont séchées à l'air et pulvérisées avec les réactifs R_1 ou R_2 , suivant les cas, mises à l'étuve à 60°C, puis chauffées lentement jusqu'à 90-100°C.

Les trois amines tertiaires seules ou en mélange donnent des taches distinctes jaune pâle, vertes ou bleu pâle, quelquefois incolores (mais parfaitement décelables cependant car les plaques de cellulose après traitement à la ninhydrine et chauffage présentent souvent un fond très légèrement coloré en rose et les taches tranchent nettement). NEUZIL (78) souligne les différences de teintes obtenues avec la ninhydrine et les acides aminés selon la nature des phases mobiles.

Les précautions que nous avons prises : amines tertiaires de provenance diverse et de pureté garantie, absence de cations inorganiques peuvent donner des réactions inhabituelles avec la ninhydrine (53) nous font conclure que les amines tertiaires à forte concentration, 30%, sont décelées par la ninhydrine. Les R_F obtenus avec la ninhydrine sont d'ailleurs confirmés par action du réactif à l'iode R_4 .

- ESSAIS DE CHROMATOGRAPHIE BIDIMENSIONNELLE

Après chromatographie bidimensionnelle des solutions aqueuses à 30% des amines tertiaires précédentes, la ninhydrine ne révèle plus que la tri n-butylamine qui migre le plus rapidement (R_F voisin de 1) et donne encore une tache verte. Avec des amines primaires et secondaires, les taches sont affaiblies : nous pensons que la dilution des taches entraînées par deux migrations successives abaisse trop la concentration

en amines pour que les tertiaires soient encore révélées.

Donc les amines tertiaires sont détectées par la ninhydrine quand leur concentration atteint un seuil suffisant.

Le tableau XXXIII résume le comportement des six amines vis-à-vis des réactifs de révélation que nous avons utilisés.

3.222 - RESULTATS ET COMMENTAIRES DE LA CHROMATOGRAPHIE EN MILIEU ACIDE

1. Sur cellulose

En comparant les résultats des différents tableaux XXI à XXVI , nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

a) Pour séparer les alkylamines en C₁ et C₂ , le meilleur support est la poudre de cellulose sans liant ; son adhérence est suffisante sur la plaque de verre.

b) Avec un tel support un mélange ternaire d'acide, d'alcool et d'eau comme phase éluante permet la séparation de quatre amines sur six.

- Avec un acide faible comme l'acide acétique, les témoins purs donnent des taches nettes ; mais en mélange, on note l'apparition d'importantes traînées.

Nous ne conseillons donc pas ces mélanges acétiques.

- Un acide fort comme l'acide chlorhydrique a l'avantage sur le précédent de donner de belles taches sans traînée (Tableau XXIII. Dans le cas du mélange avec l'alcool isoamylique, l'expérience indique une proportion optimale de 28,6% en volume d'acide pur (d = 1,19) ; pour cela, à 100 cm³ d'alcool maintenu à 0°C, on ajoute 40 cm³ d'acide chlorhydrique, obtenant en fait un mélange ternaire avec l'eau de la solution d'acide. Cependant les solvants préparés à partir d'acide chlorhydrique "vieillissent" rapidement par estérification : ils jaunissent. Il faut donc renouveler souvent ces phases mobiles.

c) On observe que ce sont les alcools les plus "lourds" (heptylique, octylique...) qui assurent la meilleure séparation mais ils augmentent le temps de chromatographie et de séchage des plaques.

d) Pour le solvant n-butanol/acide acétique/eau (Tableau XXI) en gardant constantes les quantités d'alcool et d'acide et en faisant varier celle d'eau de 0 à saturation, nous observons que la séparation des six amines varie énormément, les R_f augmentent quand la teneur en eau s'élève (voir figure 10).

Le tableau XXXII montre aussi que le classement des amines établi par valeur croissante des R_f pour certaines teneurs en eau subit des perturbations pour d'autres teneurs.

Dans le premier cas, le classement est voisin de celui obtenu avec l'alcool isoamylique/acide chlorhydrique, il suit le nombre d'atomes de carbone et le nombre d'atomes d'azote ; le premier paramètre est plus décisif que le second.

Dans le deuxième cas, les R_f s'ordonneraient suivant l'ordre croissant des constantes d'ionisation des amines.

e) Avec les meilleures phases mobiles, n° 19, 21 à 24 (voir la figure II et les tableaux XXIV et XXV), la chromatographie d'un mélange des six chlorhydrates d'amines témoins, soit -0,20 μ l employés contenant 7 μ g de chaque amine primaire, 15 μ g de chaque secondaire et 20 μ g de chaque tertiaire, - permet la séparation et la caractérisation de la Me, DiMe, E, DiE ; en révélant les chromatogrammes avec les réactifs R_1 et R_2 .

Dans ces conditions nous ne révélons pas la TriMe et la TriE parce qu'elles ne se trouvent pas en quantité suffisante dans le mélange pour être détectée par la réaction avec la ninhydrine. Néanmoins, en utilisant le réactif à l'iode R_4 sur des témoins purs, nous avons

déterminé le R_F des amines tertiaires ; les valeurs trouvées sont trop proches de celles des amines secondaires pour permettre de résoudre le mélange des six amines même si le réactif est capable de les révéler toutes comme le fait l'iode et aussi la ninhydrine dans certaines conditions comme nous l'avons mis en évidence. Si donc nous chromatographions le mélange des six amines témoins avec une concentration de TriMe et de TriE au moins égale à 30%, notre méthode de séparation n'est plus assez efficace vu la proximité des R_F .

2. Autres supports

Nous avons employé d'autres phases fixes avec les mêmes solvants. Sur terre siliceuse G, les amines sont moins retenues que sur la cellulose, la séparation est du même genre mais beaucoup moins efficace et moins belle avec des traînées et deux fronts de solvants. Nous avons abandonné ce support.

Par contre, le gel de silice G nous permet de résoudre le problème de la séparation de la TriMe dans le mélange des six amines comme le montrent les tableaux XXVII et XXXII Sur ce support, les amines migrent peu comme le montre la figure I2 .

Malheureusement la TriE est masquée quels que soient le support et le solvant acide employés.

Remarquons enfin que les amines sont retenues par la phase fixe dans l'ordre suivant :

Kieselguhr < cellulose < gel de silice

3. Chromatographie d'échange

La chromatographie par échange d'ions a donné de bons résultats dans la séparation des ions alcalins (15, 50, 56, 73, 96, 101, 157, 176) et de quelques cations organiques (154). On est donc tenté de faire un rapprochement entre NH_4^+ et les ions alkylammonium.

Nous avons chromatographié les amines seules et leur mélange sur résine AG 50W-X 8 avec, comme solvant, HNO_3 - au moins 1/6e dans l'eau pour obtenir une migration - (Tableau XXXII).

La séparation n'est pas efficace : les R_F sont beaucoup trop proches. Nous avons ensuite associé l'adsorption et l'échange d'ions (50, 71, 73) : le support de poudre de cellulose a été imprégné d'acide silico-12 tungstique en solution à 5%, puis séché à l'air ; le solvant employé est l'alcool isoamylique/acide chlorhydrique (100:40). Les résultats (tableaux XXVIII et XXXII) sont intéressants mais assez voisins de ceux obtenus sur cellulose pure. Enfin, nous avons combiné la chromatographie d'adsorption et la chromatographie d'échange de coordinats. Avant étalement, la poudre de cellulose est, soit imprégnée d'une solution aqueuse molaire de NiCl_2 ou de CuCl_2 (57, 106, 144), soit mélangée avec de la résine "Chelex 100" préalablement saturée en ions Cu^{2+} (cellulose résine : 1/6e en poids).

Le solvant est le n° 19, alcool isoamylique/acide chlorhydrique (100:40).

Sur support cellulose "Chelex 100", la migration du solvant s'opère sur deux fronts. Quatre amines migrent avec le front le plus lent en formant des taches nettes jaunes sur fond vert clair; mais les R_F sont rapprochés.

La DiE et la TriE au contraire avancent avec le deuxième front, plus rapide, et donnent des taches excessivement allongées jaune foncé sur fond vert. Mais les deux amines mélangées ne donnent qu'une seule tache.

Nous abandonnons donc ce support donnant une résolution trop faible, bien qu'il permette d'éviter l'emploi d'un révélateur.

La cellulose imprégnée de cuivre ou de nickel fournit d'ailleurs un matériau aussi intéressant car, dès séchage de la plaque, les amines, même les tertiaires, donnent des taches directement révélées. Les amines forment donc des

complexes relativement stables avec ces ions métalliques, même en milieu fortement acide.

Sur support de cellulose + NiCl_2 , toutes les taches sont bleu foncé sur fond blanc ; sur support cellulose + CuCl_2 elles sont brun clair à jaune sur fond vert pré.

La résolution du mélange est identique à celle observée sur cellulose pure (tableaux XXVIII et XXXII) .

3.223 - RESULTATS ET COMMENTAIRES DE LA CHROMATOGRAPHIE EN MILIEU ALCALIN

Bien que peu recommandé, comme nous l'avons déjà dit, pour les amines gazeuses à la température ordinaire, nous avons voulu essayer cependant le solvant ternaire ammoniac/éthanol/eau. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, les amines ne sont pas complètement volatilisées ; elles migrent rapidement et fortement. Mais la séparation est mauvaise, quelle que soit la composition de la phase mobile.

De plus, les taches révélées à la ninhydrine sont élargies, peu intenses, et présentent de longues traînées.

Nous avons utilisé un solvant alcalin couramment employé pour la séparation des amino-acides (105) : le mélange n-butanol/pyridine/eau (30:90:30).

Il nous est apparu rapidement que ce solvant semblait permettre une bonne séparation du mélange des six amines et nous avons décidé de faire varier la composition de ce mélange ternaire pour comparer ses qualités avec celles des solvants acides -Tableaux XXIX à XXXI. Les variations des teneurs en alcool ou en eau n'apportent pas d'amélioration. Nous conservons donc le rapport alcool/eau (1:1) (Figures I3 à I5). La teneur optimale en pyridine apparaît dans le mélange (30:120:30), bien que DiMe et TriMe, $-R_f$ 0,53 et 0,48- soient imparfaitement séparées.

L'ordre croissant des R_f s'établit alors :

Me < TriMe < DiMe < DiE

3.23 - CONCLUSIONS

En milieu acide, nous pouvons séparer cinq des six amines : il faut pour cela identifier les quatre amines primaires et secondaires sur cellulose, avec un solvant du type alcool isoamylique / acide chlorhydrique (100:40), puis isoler d'autre part la TriMe, à condition que sa concentration soit suffisante, par chromatographie sur gel de silice avec le même solvant.

Dans les deux cas, les taches sont révélées par la ninhydrine (R_1 ou mieux R_2), et un chauffage très progressif.

Sur support de cellulose, la phase éluante alcaline n-butanol / pyridine / eau (30:120:30) est supérieure à la phase acide n-butanol / acide acétique / eau (4:1:1) car les taches ne sont pas suivies de traînée même légère.

Elle est même un peu supérieure au meilleur solvant acide, alcool heptylique / acide chlorhydrique (100:45) pour la séparation Me, DiMe, TriMe, E, les R_F étant mieux séparés.

Nous n'avons pu, malgré nos nombreux essais, séparer efficacement la TriE dans ce mélange.

3.3 - APPLICATION DE CES RESULTATS A L'ANALYSE DES
MELANGES : SELS D' AMMONIUM - METHANAL

C'est la chromatographie sur plaque de cellulose en milieu acide qui nous a donné les meilleurs résultats. Dans le tableau XXXIV , nous rassemblons les valeurs des R_F trouvées avec un mélange contenant les chlorhydrates des amines témoins, avec le chlorure d'ammonium et des solutions témoins de HMT ; d'autre part, les R_F mesurés avec les solutions des essais n° I à 8 des mélanges sels d'ammonium, méthanal - (voir page 58)

- La reproductibilité des R_F nous semble bonne compte tenu des variations individuelles imputables à la fabrication de chaque plaque.

- Les solutions de HMT 0,025 M dans l'eau donnent un seul spot : R_F 0,05.

En solution 0,012 M dans le méthanal 30 % à pH 2 ou 4 nous retrouvons de façon inconstante ce spot.

Avec une solution dix fois plus concentrée le spot s'accompagne de deux autres taches voisines de celles de DiMe et E : mais comme la formation stoechiométrique de HMT dans les essais n° I à 8 aboutirait seulement à une concentration de 0,012 M, nous sommes assurés que dans ces mélanges les spots dont les R_F dépassent 0,10 n'appartiennent pas à HMT.

- Ces résultats nous permettent d'affirmer la présence de Me et E dans les essais n° I à 5 et de NH_4^+ et HMT dans les essais 5 à 8.

La quantité d'amines semble décroître de l'essai I à l'essai 5 alors que celle de NH_4^+ et de HMT augmente de l'essai 5 à 8 : ceci est logique puisque le taux de méthanal employé diminue comme la quantité d'amines formées.

Nous pensons que ces amines peuvent être des produits intermédiaires ou concurrents dans la formation de HMT puisque, lorsque ces amines disparaissent, HMT apparaît. De plus, HMT n'a pas été décelée dans les essais ayant les pH les plus acides.

La chromatographie sur plaque de gel de silice en milieu acide ne nous a pas permis de mettre en évidence la présence d'amines tertiaires dans les essais I à 8 ; par contre, elle nous a révélé la présence d'une tache non identifiée de $R_F = 0,45$.

3.4 - MODES OPERATOIRES

En chromatographie descendante, nos premiers essais furent effectués sur papier Wathman n° 1 et 3, et sur colonnes de gel de silice ; en chromatographie ascendante sur couches minces de gel de silice.

L'éluant est le solvant de PARTRIDGE (4:1:5) (116); la révélation se fait avec la ninhydrine et le naphtoquinone-1,2 sulfonate de sodium. Mais nous abandonnâmes très vite la chromatographie sur papier et sur colonne pour ne plus travailler exclusivement que sur couche mince : technique plus pratique et beaucoup plus sensible pour des essais qualitatifs.

3.41 - PRODUITS UTILISES

Solvants et réactifs : produits les plus purs de Merck ou Prolabo.

Les six chlorhydrates des alkylamines sont des produits Fluka et Carlo Erba de la meilleure pureté. La TriE est plus pure sous forme de base que sous celle de chlorhydrate.

Le chlorhydrate d'éthylamine est fourni aussi par Eastman Kodak.

La tri-n-butylamine (base) employée est un produit Carlo Erba. Son chlorhydrate en solution aqueuse est obtenu par neutralisation.

3.42 - PREPARATION DES COUCHES MINCES

Les couches minces, 250 à 300 μ d'épaisseur à l'état humide, ont été préparées à l'aide de l'étaleur de Stahl à fente réglable (Desaga) Toutes les couches ont été déposées sur plaque de verre 200x200x4 mm.

Les différents supports employés sont : la terre siliceuse G pour CCM et le gel de silice G selon Stahl pour CCM (Merck), la poudre de cellulose pour CCM (Pleuger) et la poudre de cellulose MN 300 sans liant (Macherey et Nagel), la poudre de cellulose avec gypse pour CCM (Pleuger), les résines AG 50W-X8 pour CCM, 200-400 mesh, sphériques, avec liant et "Chelex 100", 200 - 400 mesh (BIO-RAD).

Pour l'analyse des mélanges 1 à 8 sels d'ammonium-méthanal, nous n'avons plus utilisé des plaques préparées par nos soins, mais des plaques de cellulose G 1440 et de gel de silice G 1500 de Schleicher et Schüll.

3.43 - QUANTITES CHROMATOGRAPHIEES

Pour les chlorhydrates d'amines pures, nous avons toujours déposé 0,2 µl de la solution de Me à 100 g/l, DiMe à 200 g/l, E à 100 g/l, DiE à 200 g/l et 0,2 à 0,6 µl de TriMe et de TriE à 300 g/l.

0,2 à 0,6 µl du mélange des six chlorhydrates d'amines de composition suivante : 25 g de chaque primaire, 50 g de chaque secondaire, 75 g de chaque tertiaire pour un litre d'eau.

- 0,2 µl de chlorure d'ammonium M
- 0,2 µl d'une solution aqueuse de HMT 0,025 M
- 0,6 µl des solutions 0,012 et 0,12 de HMT dans le méthanal 30% à pH 2 et 4
- 0,2 µl des essais de Ronchèse pour les plaques 3,4,11 et 12
- 0,6 µl des essais de Ronchèse pour les plaques 5 à 9,23 et 24
- 1 µl des essais de Ronchèse pour les plaques 15 à 18,21 à 22.

3.44 - CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

1. En milieu acide

I - I - sur support de cellulose

n-butanol/acide acétique/eau.....	Tableau XXI
autres alcools/acide acétique/eau.....	- XXII
n-butanol/acide chlorhydrique/eau.....	- XXIII
alcool isoamylique/acide chlorhydrique.....	- XXIV
alcools variés/acide chlorhydrique.....	- XXV
solvants variés/acide chlorhydrique.....	- XXVI

I - 2 - sur terre siliceuse G

I - 3 - sur gel de silice..... Tableau XXVII

I - 4 - sur cellulose imprégnée..... - XXVIII

2. En milieu alcalin

Sur cellulose

n-butanol/pyridine/eau..... - XXIX à XXXI

3.45 - REVELATION

Composition des réactifs de révélation.

- R_I : ninhydrine 0,27 g, pyridine 5 cm³, méthanol 95 cm³
- R₂ : ninhydrine 0,27 g, pyridine 5 cm³, DMSO 95 cm³
- R₃ : naphtoquinone -1,2 sulfonate de sodium 0,60 g dissous dans 12 cm³ d'eau, ajouter éthanol 90° jusqu'à 200 cm³ et enfin 10 cm³ de pyridine.
- R₄ : 1,5 g iode bisublimé, éther de pétrole 250 cm³

R_I , R₂ , R₃ sont employés en pulvérisation : ils détectent les amines primaires et secondaires (voir tableau I).

R₄ est employé en bain.

Ils révèlent toutes les amines.

3.46 - LECTURE DES CHROMATOGRAMMES

Dans nos conditions opératoires, l'identification des taches demande que deux R_F voisins diffèrent au moins de 0,06 unité pour que ces taches soient absolument indépendantes.

3.47 - PREPARATION DES ESSAIS 1 à 8 SELS D'AMMONIUM-METHANAL

La composition de ces essais est la même que celle du tableau XII
La première série a été faite avec du formol pur (plaques 11,12,15 et 16). La seconde, avec du formol pH 7 (plaques 3 à 10).

R_T d'alkylamines dans le solvant n-butanol/acide acétique/eau sur cellulose sans liant -
 Révélateur R_T - Temps de migration ~ 3 h 30

N°	Composition du solvant	Me	DiMe	TriMe	E
1	4:1:0,5	0,18	0,23	0,28	0,42
2	4:1:1	0,28	0,31	0,34	0,50
3	4:1:1,08	0,27	0,31	0,35	0,49
4	4:1:1,16	0,32	0,37	0,39	0,51
5	4:1:1,4	0,37	0,43	0,41	0,57
6	4:1:1,5	0,41	0,47	0,41	0,54
7	4:1:2	0,43	0,49	0,46	0,54
8	4:1:5 (saturation)	0,33	0,36	-	0,51
9	4:3:1 ⁺	0,35	0,46		
10	4:3:3 ⁺	0,57	0,64		0,79

Les avancées altérant les taches diminuent d'importance de 1 à 6 et deviennent des traînées en 7 et 8.

(+) - Deux fronts de solvant à la révélation.

Couleurs des taches

 Me = violet sauf 1 et 2 parfois bleu
 DiMe = violet sauf 5 et 6 : bleu
 TriMe = 1,2,6 et 7 vert pâle ; 2 parfois ; 3,4 et 5 incolores
 E = violet sauf 1 : bleu

TABLEAU XXII

R _F d'alkylamines dans le solvant alcool isoamylique/acide acétique/ eau sur cellulose sans liant - Révélateur R _I						
N°	Composition du solvant	Me	DiMe	TriMe	E	Temps de migration
11	48:10:10	0,15	0,18	0,15 ⁺	0,22	12 h.
12	100:32:21	0,17	0,22	-	0,25	3 h. 25

Taches avec avancées et traînées
+ chlorhydrate de TriMe à 30%

R _F dans le solvant t-butanol/éthanol/acide formique/eau (Réf)						
13	40:38:2:20	0,67	0,69	-	0,71	4 h.

R_F d'alkylamines dans le solvant n-butanol / acide chlorhydrique / eau

N°	Composition du solvant	Support	R	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	TriE	Mélange	Temps de migration	Observations
14	80:20:5 ⁺	cellulose	R _I	0,28	0,37	-	0,46	0,76	-	0,27-0,36 0,44-0,76	8 h	2 fronts, grandes taches rondes
	2 phases		R ₄			0,42			0,81			
15	80:20:0	cellulose	R _I	0,42	0,52	-	0,57	0,80	-		8 h	belles taches rondes
		cellulose plâtre	R _I	0,52	0,63	-	0,68	0,90	-	0,53-0,63 0,70-0,90	5 h	(NH ₄ ⁺) > M/20 R _F = 0,36 rose
16	80:30:0	cellulose	R _I	0,49	0,63	-	0,65	0,88	-		9 h	belles taches rondes
17	120:60:20,5	cellulose	R _I	0,57	0,67	-	0,68	0,85	-			belles taches rondes
		cellulose plâtre	R ₄	0,62	0,72	0,75	0,75	0,87	0,89	0,59-0,68 0,73-0,87		
17 bis	120:60:75	cellulose	R _I	0,76	0,83	-	0,85	1	-		8 h 30	
18	90:10:50 ⁺	cellulose	R _I	0,26	0,34	-	0,42	0,69	-	0,24-0,32 0,43-0,72	5 h	2 fronts
			2 phases	R ₄		0,35	0,35	0,42	0,68	0,72		

(+) - On utilise la phase lourde.

TABLEAU XXIV

R _F d'alkylamines dans le solvant alcool isoamylique / acide chlorhydrique											
N°	Composition du solvant	Support	Révélateurs	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	TriE	Mélange	Temps de migration
19	100:40	Cellulose sans liant	R _I	0,34	0,42	x	0,48	0,75	x	0,34-0,45 0,50-0,79	13 h.
			R ₂	0,34	0,42	0,43	0,48	0,75	0,76		
			R ₄	0,34	0,42	0,43	0,48	0,75	0,76		
		Cellulose. Plaques toutes préparées Schleicher Schüll G1440	R _I	0,23	0,33	0,35	0,38	0,68	0,65	0,23-0,33 0,39-0,64	12h15 à 13h
20	150:30	Cellulose sans liant	R _I	0,28	0,38	x	0,45	0,73	x	0,28-0,40 0,46-0,73	9 h.

x - Amines tertiaires non révélées (concentration inférieure à 20%).

R_F d'alkylamines dans les solvants alcools variés/acide chlorhydrique sur cellulose sans liant

- Révélateur R_I -

N°	Composition du solvant	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	Mélange	Temps de migration
21	alcool heptylique normal / HCl 100:13	0,12	0,15	-	0,22	0,45	0,10 - 0,15 0,21 - 0,47	9 h
22	alcool heptylique normal/HCl 100:45 (saturation)	0,29	0,38	0,34 ⁺	0,43	0,64	0,27 - 0,36 0,43 - 0,64	19 h 30
23	alcool isoamylique / alcool heptylique / HCl 10:50:15	0,22	0,29	-	0,37	0,63	0,22 - 0,30 0,37 - 0,63	9 h
24	alcool isoamylique / alcool octylique secondaire / HCl 1:2:1	0,24	0,32	-	0,39	0,64	0,24 - 0,32 0,37 - 0,63	10 h 30

+ - Révélateur R₂

TABLEAU XXVI

R _F d'alkylamines en solvants variés sur cellulose sans liant - Révélateur R ₄									
N°	Solvant	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	TriE	Temps de migration	Observations
25	éthanediol diméthyl éther/HCl 105:25	0,46	0,48	0,54	0,58	0,62	0,63	3 h 30	migration du front limitée
26	éthanediol mono- éthyléther/HCl 100:20	0,50	0,59	0,62	0,63	0,81	0,83	5 h	taches ovales nettes
27	propanediol/HCl 100:20	0,66	0,80	0,87	0,80	1	-	48 h	séchage long taches ovales nettes
28	diéthylène glycol/HCl 100:20	0,65	0,69	0,69	0,73	0,82	0,83	31 h	séchage mauvais taches ovales nettes
29	tétrahydrofurane /HCl 117:12	0,15	0,18	0,19	0,26	0,26	0,28	2 h	migration du front limitée
30	90:25	0,40	0,51	0,57	0,56	0,74	0,74	4 h	taches rondes nettes
31	dioxanne/HCl 100:40	0,65							révélateur R _I
31 ⁺ bis	éther de pétrole /alcool absolu/ HCl 50:100:35	0,49	0,66	-	0,72	0,94	-		taches très larges
31	butanone/alcool absolu/HCl 50:75:35	0,37	0,54	-	0,61	0,88	-		id.

+ Le solvant présente deux phases, après décantation on utilise la phase inférieure.

R_F d'alkylamines sur gel de silice

N°	Solvant	Support	R	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	TriE	Mélange	Temps de migration
19	alcool isoamylique/ acide chlorhydrique 100:40	gel de silice	R ₂	0,32	0,26	0,22	0,37	0,35	0,31	0,22-0,30 0,37	12 h
		gel de silice plaques toutes préparées, Schleicher et Schüll G 1500	R _I	0,32	0,29	0,25	0,37	0,35	-	0,28-0,36	12 à 15h
35 bis	alcool heptylique normal/HCl 100:25	gel de silice	R _I	0,14	0,09	0,06	0,15	0,14	0,12	0,08-0,10 0,15	11 h
36	alcool heptylique normal/HCl 100:40		R ₂	0,22	0,16	0,12	0,25	0,23	0,16	0,12-0,17 0,23	20 h
22	alcool heptylique normal/HCl 100:45		R ₂	0,22	0,14	0,20	0,23	0,20	0,15	0,11-0,16 0,23	17 h

Couleurs des taches

- Me = violet foncé
 DiMe = violet foncé
 TriMe = jaune, vert, bleu
 E = violet foncé
 DiE = bleu violet à violet
 TriE = jaune

TABLEAU XXVIII

R _F d'alkylamines en solvant alcool isoamylique/acide chlorhydrique 100:40 sur cellulose imprégnée										
N°	Imprégnation	R	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	TriE	Temps	Observations
32	acide silico-12 tungstique 5 %	R ₂	0,29	0,38	0,36	0,44	0,58	-	13 h	taches nettes
33	silicotungstate de lithium 5 %	R ₂	0,24	0,33	0,31	0,41	0,55	-	19 h	taches nettes
34	chlorure de nickel (II) M	sans	-	0,28	0,34	0,39	0,70	0,75	13h30	taches nettes bleu foncé, fond blanc, avec R ₂ taches rouges sur fond vert
35	chlorure de cuivre (II) M	sans	0,28	0,39	0,41	0,43	0,70	0,71	13 h	taches nettes brun clair à jaune sur fond vert. Avec R ₄ taches brunes sur fond vert

TABLEAU XXIX

R _F d'alkylamines dans le solvant n-butanol/pyridine/eau (milieu alcalin) sur cellulose sans liant - Révélateur R _I									
N°	Composition du solvant	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	Mélange	Temps de migration	Observations
37	30:90:30	0,48	0,50	0,46	0,55	0,66	-	3 h	taches rondes sans traînée
38	30:108:30	0,42	0,46	0,42	0,49	0,66	0,40-0,45 0,52-0,66	1 h 25	taches ovales sans traînée
39	30:120:30	0,42	0,53	0,48	0,59	0,73	0,46-0,53 0,60-0,72	1 h 30	taches ovales sans traînée
40	30:138:30	0,38	0,42	0,38	0,48	0,63	0,38-0,43 0,49-0,62	1 h 25	taches rondes sans traînée
40 bis	20:100:30	0,46	0,49	0,45	0,53	0,66	0,43-0,49 0,55-0,65	3 h 50	taches ovales sans traînée
<p>Couleurs des taches</p> <p>-----</p> <p>Me = gris foncé 39, violet 40 bis, jaune + anneau violet 37</p> <p>DiMe = jaune pâle 39, jaune clair 37</p> <p>TriMe = bleu pâle 39, violet pâle 37</p> <p>E = bleu foncé 39, violet 40 bis, jaune + anneau violet 37</p> <p>DiE = bleu foncé 39, jaune clair 37</p>									

TABLEAU XXX

R _F d'alkylamines dans le solvant n-butanol/pyridine/eau (milieu alcalin) sur cellulose sans liant - R _I									
N°	Composition du solvant	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	Mélange	Temps de migration	Observations
41	15:90:30	0,53	0,56	0,54	0,60	0,70	0,49-0,55 0,59-0,68	3 h 30	taches rondes avec traînée marquée depuis le départ
37	30:90:30	0,48	0,50	0,46	0,55	0,66	-	3 h	voir tableau XXIX
42	48:90:30	0,37	0,41	0,40	0,48	0,51	0,36-0,41 0,45-0,53	3 h 10	taches rondes sauf DiE ovale, sans traînée
43	60:90:30	0,31	0,35	0,37	0,43	0,55	0,33-0,41 0,54	3 h 15	taches rondes sauf E, DiE ovales, sans traînée
44	78:90:30	0,33	0,36	0,36	0,45	-	0,32-0,38 0,43	3 h 10	DiE non révélée, traînée
<p><u>Couleurs des taches</u></p> <p>Me = violet 41, bleu intense 44, ou jaune avec anneau violet 37 DiMe = violet pâle 44 ou jaune clair 37, gris jaune 41 TriMe = violet pâle 44 ou bleu pâle, gris jaune pâle 41 E = violet 41, bleu intense 44, ou jaune avec anneau violet 37 DiE = jaune clair 37 ou bleu 44, gris jaune pâle 41</p>									

TABLEAU XXXI

R _F d'alkylamines dans le solvant n-butanol/pyridine/eau (milieu alcalin) sur cellulose sans liant - R _I (suite)										
N°	Composition du solvant	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	TriE	Mélange	Temps de migration	Observations
39	30:120:30	0,42	0,53	0,48	0,59	0,73	-	0,46-0,53 0,60-0,72	1 h 30	taches ovales sans traînée
45	30:120:48	0,52	0,56	0,55	0,59	0,69	0,69	0,50-0,54 0,59-0,67	3 h	taches rondes sans traînée
46	30:120:65	0,60	0,65	0,65	0,66	0,73	0,74	0,66-0,74	3 h 30	taches avec traînées importantes pour Me, DiMe, E
47	30:120:80	0,66	0,68	0,68	0,69	0,73	0,76	0,69-0,77	3 h 30	traînées importantes pour Me et E
Couleurs des taches										

Me = gris foncé 39										
DiMe = jaune pâle 39										
TriMe = bleu pâle 39										
E = bleu foncé 39										
DiE = bleu foncé 39										
TriE = jaune 39										

TABLEAU XXXII

Ordre croissant des R_F des amines chromatographiées avec des solvants acides								
Solvant	Composition	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	TriE	Support
n-butanol/acide acétique/eau	4:1:0,5 à 1,2	1	2	3	4	5	5	cellulose
	4:1:1,5	2	3	1	4	5	5	
	4:1:1,4 à saturation	1	3	2	4	5	5	
alcool isoamylique / HCl	100:40	3	2	1	5	4	3	gel de silice
HNO ₃ / eau	> 1:6	1	2	3	3	4	5	AG 50W - XB
alcool isoamylique / HCl	100:40	1	3	2	4	5	6	cellulose ac.silico-12 tungstique
alcool isoamylique / HCl	100:40	1	2	2	3	-	-	cellulose "Chelex 100"
alcool isoamylique / HCl	100:40	1	2	3	4	5	6	cellulose Ni ou Cu
alcool isoamylique / HCl	100:40	1	2	3	4	5	6	cellulose

11	22	33	37	63	065 12 24 39	062 13 24 40	062 12 23 39	062 12 22 40										06
12	23	33	40	65	14 23				06 13 23	06 13 24	06 13	06 12	12					05
23	27	40	44	66	23 40 48	22 39 -			10 20 37 51	10 20				aucune migration	05 27 34	04	04 26 37	
24	19	29	36	65	29	30			30					aucune migration	05 31	aucune migration	05 31	

(+) HMT =

Solution 0,012 M dans le méthanal 30% à pH 4 (A) , à pH 2 (C)

Solution 0,12 M dans le méthanal 30% à pH 4 (B) , à pH 2 (D)

Solution 0,025 M dans l'eau (E).

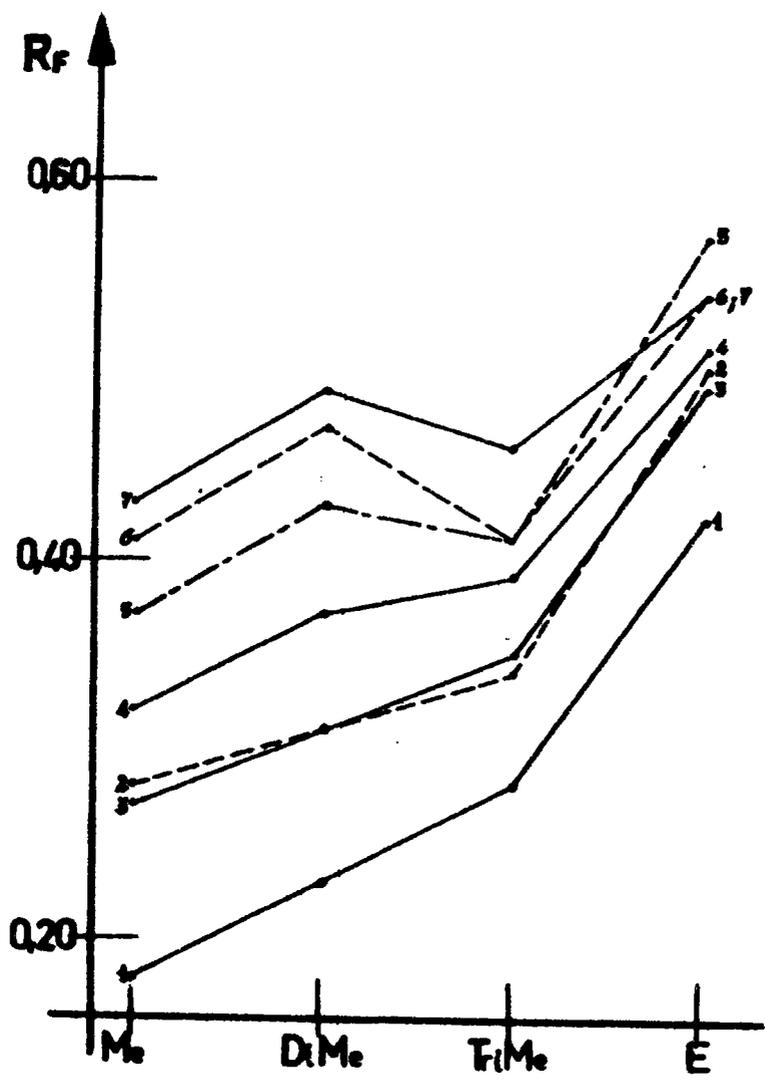


Figure 10 - Cellulose. n-butanol/acide acétique/eau
 Solvants n° 1 à 7. Voir tableau XXI.

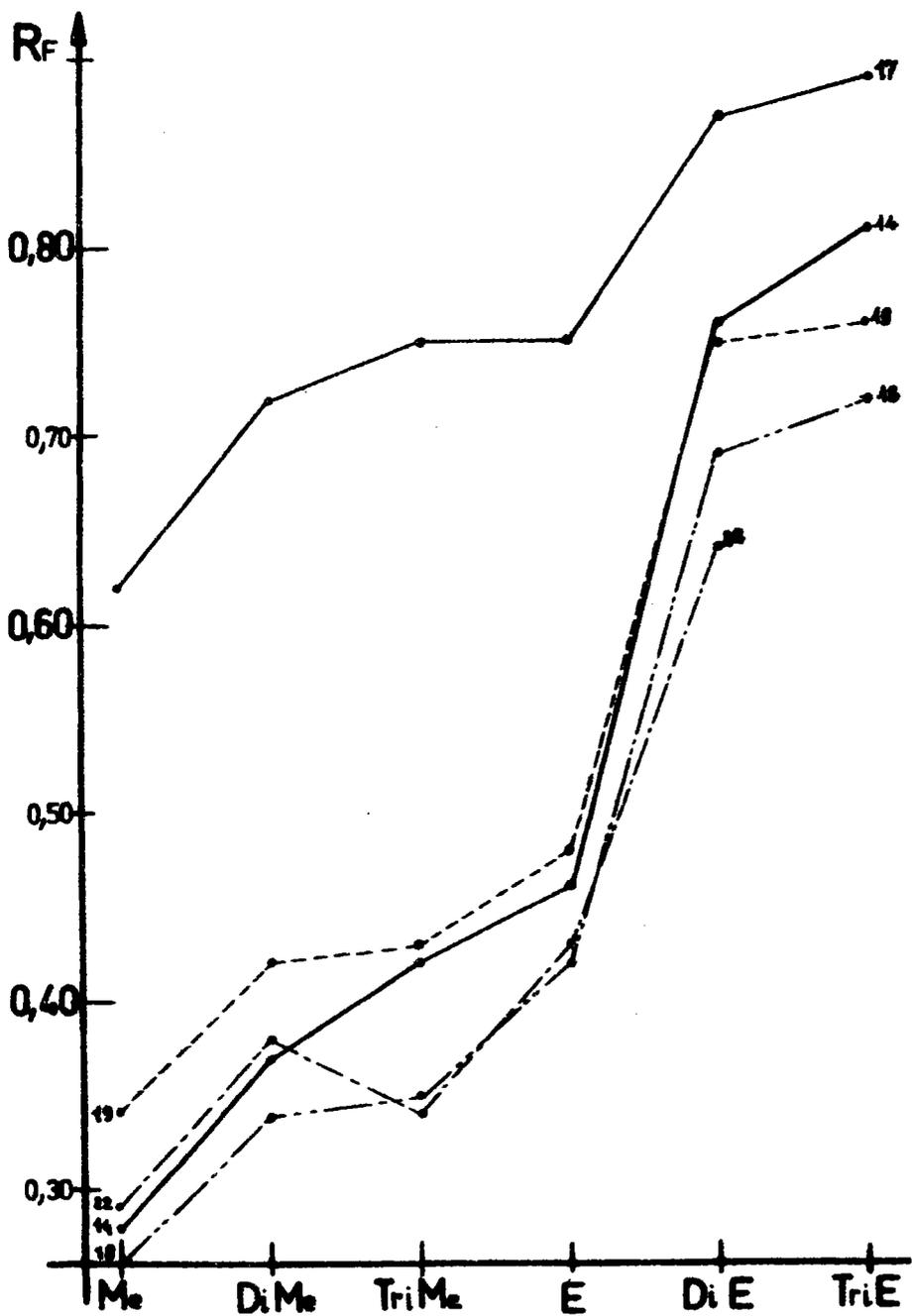


Figure 11 - Cellulose. Solvants n° 14, 17 à 19, 22. Voir tableaux XKIII à

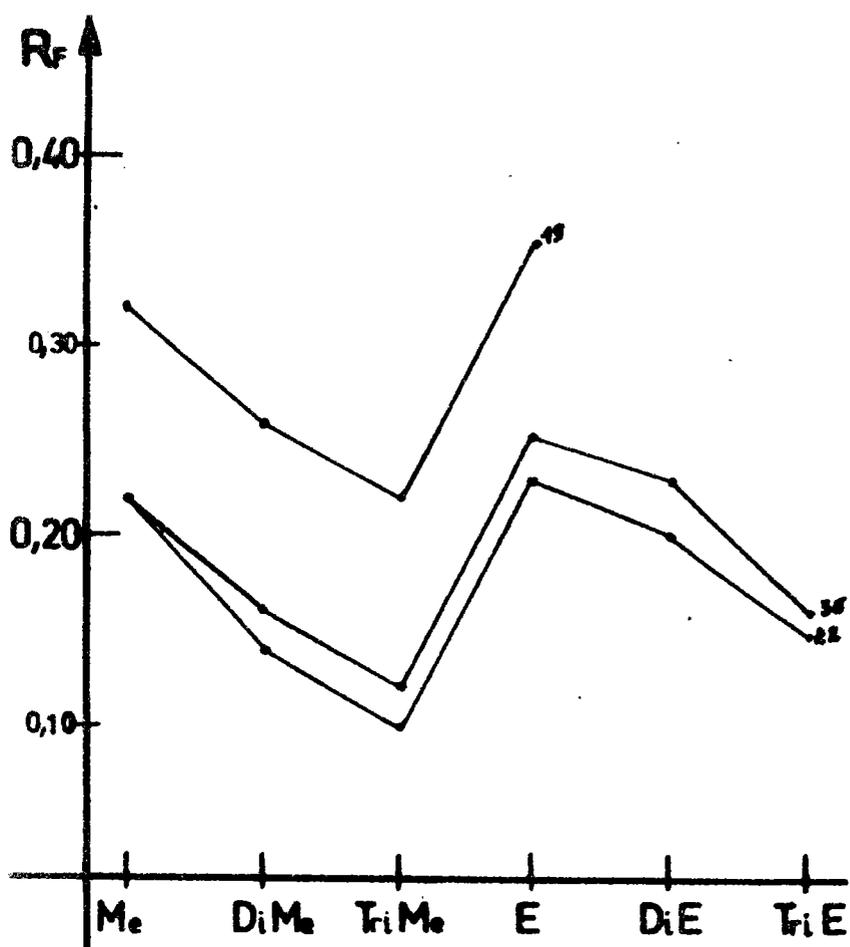
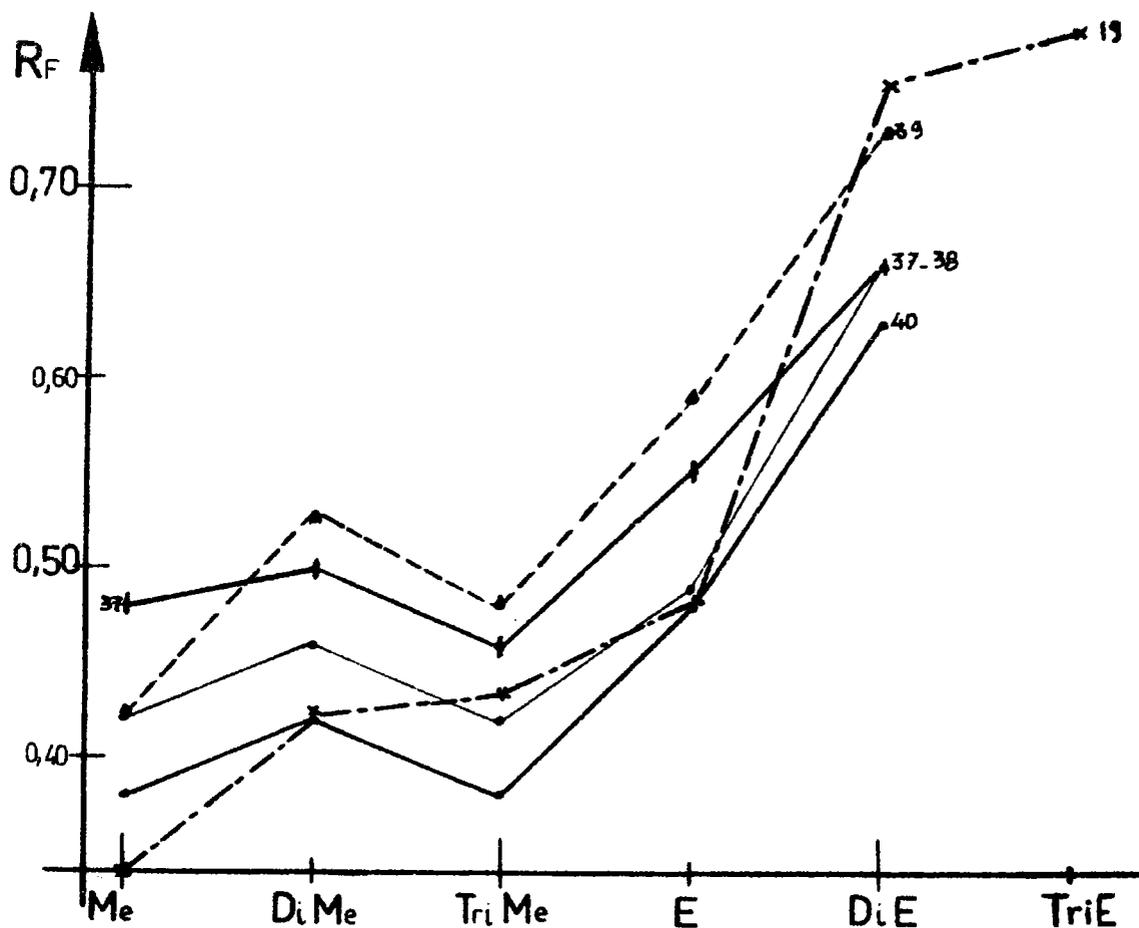


Figure 12 - Gel de silice. Solvants n° 19, 22, 36. Voir tableau XXVII.

Figure 13 - Cellulose. *n*-butanol/pyridine/eau - Teneur en pyridine variable :
solvants n° 37 à 40. Voir tableau XXIX.

R_F comparés des amines en milieu acide :
solvant n° 19, alcool isoamylique/acide chlorhydrique.



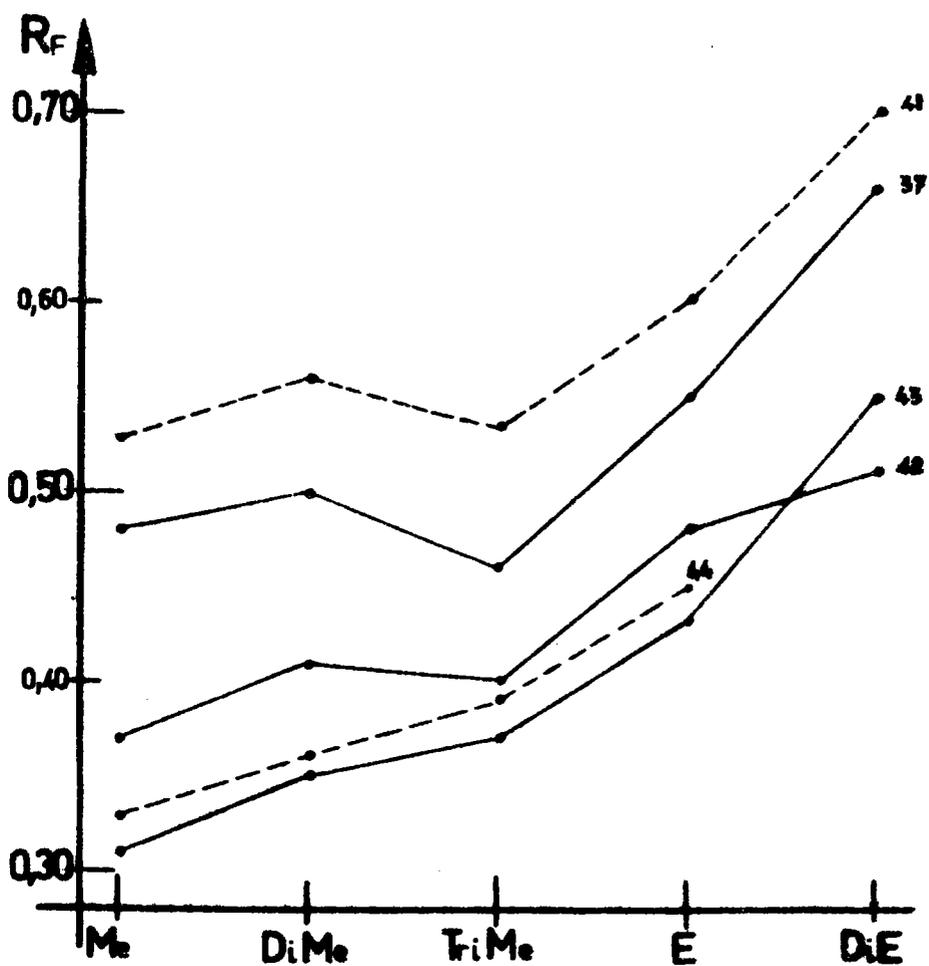


Figure 14 - Cellulose. *n*-butanol/pyridine/eau. Teneur en alcool variable : solvants n° 37, 41 à 44. Voir tableau XXX.

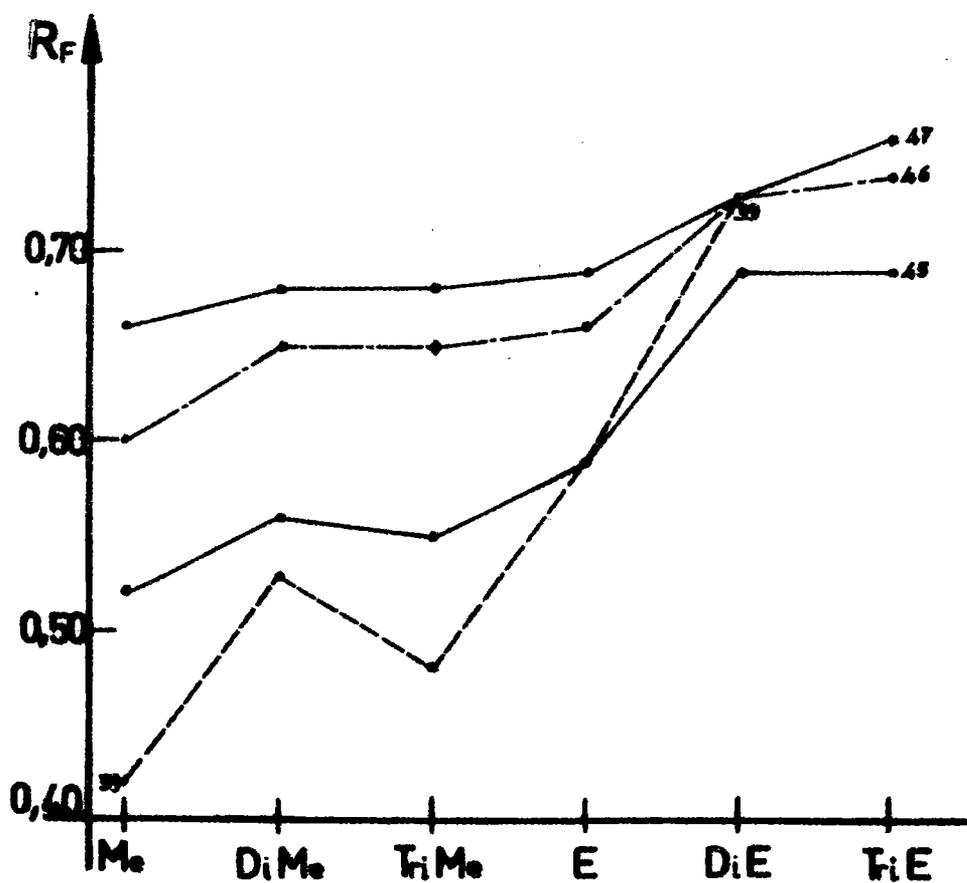
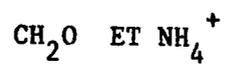


Figure 15 - Cellulose. *n*-butanol/pyridine/eau. Teneur en eau variable :
 solvants n° 39, 45 à 47. Voir tableau XXXI.

CHAPITRE IV

ESSAIS DE MISE EN EVIDENCE DES CHLORHYDRATES
D'AMINES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
DANS LES PRODUITS DE LA REACTION ENTRE



CHAPITRE IV

Pages

- <u>Essais de mise en évidence des chlorhydrates d'amines par chromatographie en phase gazeuse dans les produits de la réaction entre CH_2O et NH_4^+</u>	122
4.1 - Introduction	124
4.2 - Phénomènes d'adsorption des amines au cours de la chromatographie	124
. Support	124
. Phase stationnaire	125
4.3 - Séparation d'une solution aqueuse de chlorhydrates d'amines	126
4.31 - Libération de l'amine base à partir de la solution aqueuse de son chlorhydrate	126
4.32 - Elimination de l'eau	127
. CaH_2	128
. CaC_2	128
4.4 - Modes opératoires	129

4.1 - INTRODUCTION

Après la mise en évidence de chlorhydrates d'amines formés dans la phase initiale de la réaction de RONCHESE, nous avons cherché à employer la chromatographie en phase gazeuse qui nous semblait une technique beaucoup plus sensible. La séparation d'un mélange des alkylamines gazeuses en C_1 et C_2 a déjà été réalisée (4, 55, 62, 89, 92, 108, 127, 135, 139, 164, 165) ; mais la séparation de leurs chlorhydrates à partir de solutions aqueuses fait apparaître des difficultés considérables. Les alkylamines légères, sous forme de bases ou à l'état de chlorhydrates en solution aqueuse, ont en premier lieu, tendance à s'adsorber sur le support et sur la phase stationnaire. Mais surtout (3, 27, 64, 130, 158, 162, 163, 167, 178), il faut également libérer les bases de leur chlorhydrate (en effet la chromatographie directe des chlorhydrates n'est pas possible), puis éliminer l'eau qui apparaît sur les chromatogrammes sous forme d'un énorme pic au milieu des amines elles-mêmes.

Nous allons approfondir ces différents problèmes et essayer de dégager les meilleures solutions techniques.

4.2 - PHENOMENE D'ADSORPTION DES AMINES AU COURS DE LEUR CHROMATOGRAPHIE

Les amines ont tendance à être retenues par le support, par sa phase stationnaire et même - cela a été démontré pour l'ammoniac - par le circuit interne métallique de tout l'appareillage. Cela se traduit, à la détection, par une dissymétrie souvent très prononcée des pics, accompagnée de traînées importantes, ou encore par la disparition partielle ou totale de certains pics avec phénomènes de "mémoires" (TRANCHANT) (92) : un soluté introduit peut entraîner, par passage sur la colonne, des traces de substances précédemment adsorbées, d'où

apparition de "pics fantômes". Pour remédier à ce phénomène, de nombreuses solutions ont été proposées.

Le support "poreux" choisi doit être le plus inerte possible. ISSOIRE et CHAPUT (62), SMITH et RADFORD (146), LINDSAY (89) ont étudié comparativement les principaux supports. Les plus employés sont la "Célite" (65, 89, 146), le "chromosorb W ou P" (3, 5, 62, 89, 108, 123bis, 135, 136bis, 146, 159, 167), le "C 22" (4, 177), le Kieselguhr (64), le "téflon" (81, 135) et les noirs de carbone graphités (RAMBEAU) (127) ; citons enfin l'emploi de billes de verre, d'hélices d'acier, de sable... .

La composition et les caractéristiques de ces différents supports sont données par TRANCHANT (165).

Plusieurs techniques de désactivation des supports ont été proposées pour supprimer, ou au moins réduire, les sites actifs dans l'adsorption et les traces d'ions métalliques (89) : le lavage préalable du support par des solutions acides puis alcalines (64) a peu d'effet (62) ; l'introduction permanente d'une vapeur d'amine dans le gaz porteur est quelquefois efficace (165), mais délicate à pratiquer. Cette technique revient à l'emploi d'une phase stationnaire alcaline (KOH, NaOH), ce qui constitue une des meilleures méthodes de désactivation (165).

L'emploi comme phase stationnaire d'un composé aminé, hydroxylé silané, d'agents mouillants, de produits détersifs, l'usage de support "inerte" tel que le téflon sembleraient théoriquement préférables mais pratiquement la séparation n'est pas efficace, et le téflon doit être "dopé" (135).

La phase stationnaire qui imprègne le support a fait, elle aussi, l'objet d'études plus ou moins systématiques afin d'obtenir la meilleure séparation.

Certains auteurs emploient des phases apolaires, d'autres très polaires, ou même un mélange des deux.

Les premiers travaux datent de JAMES (64), les plus intéressants sont ensuite ceux d'ISSOIRE (62), GUIOCHON (80, 81), UMBREIT (167) et surtout de LINDSAY (89) qui semble actuellement avoir résumé dans sa remarquable étude les règles essentielles présidant au choix de la phase stationnaire en fonction du mélange à analyser.

4.3 - SEPARATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORHYDRATES D'AMINES

4.31 - LIBERATION DE L'AMINE BASE A PARTIR DE LA SOLUTION AQUEUSE DE SON CHLORHYDRATE

Cette réaction qui, à notre avis, est techniquement la plus difficile à résoudre, semble n'avoir que peu retenu l'attention des auteurs.

Presque tous reprennent le système imaginé en premier par JAMES et MARTIN (64) à savoir l'usage d'une "précolonne" chauffée remplie de chaux sodée (68bis, 178), afin de fixer l'eau et de déplacer l'amine.

Il faut lire le terme de "précolonne" dans un sens large. Je l'emploie pour désigner tout système de chambre, de tube, etc... conçus par les chercheurs pour libérer l'amine base volatile par une base forte.

Selon les auteurs, les bases utilisées varient ; NaOH , (27), BaO (130), K_2CO_3 (163) et KOH (3, 158, 162, 167).

A la suite de nos essais, nous pensons que c'est UMBREIT (167) qui donne la meilleure solution, en chauffant son système de conversion, rempli d'une façon spéciale de KOH, entre 200 - 230°C, contrairement aux autres auteurs qui maintiennent les températures égales ou inférieures à 100°C.

Les diagrammes d'équilibre entre KOH et l'eau à cette température montrent que le système a de fortes chances de libérer les amines sans retenir d'eau. Nous pensons, en effet, qu'il est difficile d'essayer en même temps de libérer les amines et de fixer l'eau comme ALMANGE (3).

4.32 - ELIMINATION DE L'EAU

Nous venons de voir que le problème de la séparation des chlorhydrates d'amines en solution aqueuse débute par la libération des amines bases.

Si nous supposons cette phase délicate résolue, nous tombons donc sur le cas général de la séparation d'amines en solution aqueuse (65, 80, 81, 92, 102, 159, 173). Pour le résoudre, deux méthodes ont jusqu'ici été utilisées.

- La première consiste à choisir la polarité des phases stationnaires de telle façon que l'eau soit éluée en premier et rapidement, les amines venant ensuite (170bis) ou, qu'au contraire, la sortie de l'eau soit retardée suffisamment pour que les amines soient éluées avant (la programmation de la température devient souvent nécessaire) (5, 60bis, 65, 80).

- La seconde consiste à utiliser des précolonnes desséchantes - type Driérite (92) ou, mélange plus complexe (3) -. Nos essais nous montrent que ces précolonnes ne sont pas parfaitement efficaces (sauf pour des traces d'eau), peu fiables, et à durée de vie très courte.

Les inconvénients et les limites de ces différentes méthodes ont orienté nos travaux vers une élimination chimique de l'eau. La stabilité et la réactivité de Li ALH_4 semblaient prometteuses : trop même car les amines primaires et secondaires

réagissent aussi (30bis, 44bis, 112bis). Techniquement, il est difficile de disperser Li AlH_4 dans une colonne à cause de son extrême finesse (formation de bouchon). De plus, ces colonnes éliminent mal une grosse quantité d'eau, supérieure à 100 μ g. Nous avons ensuite préparé une précolonne remplie d'hydrure de calcium qui réagit rapidement sur l'eau et la fixe totalement.

Les résultats obtenus sont les suivants (45°C, gaz vecteur H_2) :

	Benzène	Me	DiMe	TriMe	E	DiE	TriE
Surface du pic en cm^3 pour 10^{-6} mole injectée	1,35	0,5	1,4	2,6	1,4	2,2	2,6

Les résultats sont intéressants, l'eau n'interférant plus dans les chromatogrammes d'amines bases. Mais les valeurs sont trop faibles pour Me, DiMe et E, qui pourraient être partiellement retenues. De plus, CaH_2 se décompose dès 50°C (6bis), ce qui nous empêche d'employer des températures supérieures, susceptibles de libérer toutes les amines.

Nous avons finalement remplacé CaH_2 par CaC_2 plus stable, qui permet la fixation de toute l'eau (1, 77) et la mise en évidence quantitative de l'amine initiale.

En adaptant ensuite une colonne de séparation classique (89) la résolution d'un mélange d'amines bases en solution aqueuse semble possible.

Par contre la solution aqueuse de chlorhydrate d'amine ne se comporte pas ainsi : il n'y a pas libération quantitative de la base à partir de son sel. Il nous est donc impossible actuellement d'utiliser le C.P.G. pour rechercher les chlorhydrates d'amines dans les mélanges méthanal - sel d'ammonium.

4.4 - MODES OPERATOIRES

- ECHANTILLONS

- . Me, PROLABO, solution aqueuse à 33%
- . DiMe, DiE, TriMe, R.P., Carlo ERBA, solution aqueuse à 33%
- . E, R.P., Carlo ERBA, solution aqueuse à 70%
- . TriE, R.P., Carlo ERBA, pure
- . Volumes introduits : 1 à 10 μ l
- . Moyen d'introduction : seringue HAMILTON 1 ou 10 μ l.

- CHROMATOGRAPHIE (INTERSMAT IGC 12 C)

- . Colonne en verre, en forme de U, longueur 30, \emptyset int. 1,33 cm
- . Remplissage : carbure de calcium technique PROLABO ;
 concassé et tamisé 32 - 35 mesh.
- . Détecteur : catharomètre 140°C, 140 m A
- . Enregistreur : VITATRON UR 400
 1 cm/mm : déroulement du papier.

- CONDITIONS OPERATOIRES

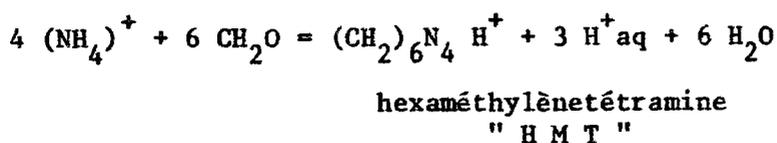
- . Température
 - . Injecteur.....100 ou 110°C
 - . Colonne..... 50°C
 - . Détecteur..... 140°C

- . Gaz porteur
 - . Acétylène 100 cm³/mn.

CONCLUSIONS GENERALES

Notre but initial était de rendre quantitatif le dosage des ions $(\text{NH}_4)^+$, par la méthode de RONCHESE ou "formoltitration", consistant à ajouter à ces ions une certaine quantité de solution aqueuse de méthanal ou "solution de formol", et à doser l'acidité libérée.

Cette méthode très ancienne est basée sur l'équation globale :



Elle comporte une erreur systématique par défaut, longuement discutée par les auteurs. Cette réaction diffère fondamentalement de l'action du méthanal sur l'ammoniac, action bien connue, qui a lieu en milieu alcalin.

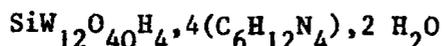
Nous avons ainsi cherché à déplacer l'équilibre, en précipitant HMT, afin de rendre la réaction totale. Or, ces essais de précipitation se sont révélés immédiatement négatifs ou imparfaits. C'est pourquoi, il nous a fallu :

- Etudier le mécanisme de cette réaction.
- Chercher à mettre en évidence d'autres composés éventuellement apparus.
- Effectuer une étude des mesures potentiométriques dans les milieux contenant une proportion importante de méthanal.
- Améliorer la méthode de dosage proprement dite.

Ce dernier but a été atteint rapidement ; mais le mécanisme de la réaction n'est pas élucidé en totalité, car la solution aqueuse de formol est un milieu particulièrement complexe.

1. L'acide silico-12 tungstique à la différence de nombreux autres réactifs permet de précipiter quantitativement HMT, en milieu acide, en présence de formol.

Le précipité, soigneusement analysé, contient 4 moles de HMT pour un hétéroanion, soit la formule :



Nous voyons alors que le rendement en HMT dans la réaction de formulti-tration n'est jamais quantitatif. Il est sous la dépendance directe du taux de formol ajouté et atteint en mieux 60%. L'analyse de la fraction organique du précipité montre qu'elle ne correspond pas exactement à HMT ; le précipité contient peut être des alkylamines (l'acide silico-12 tungstique précipite aussi ces amines).

Les spectres infra-rouge de ces précipités mettent en évidence la tri-méthylamine et l'éthylamine.

2. Une étude minutieuse des dosages potentiométriques, en solution concentrée de méthanal, a été effectuée de façon à permettre une interprétation des courbes potentiométriques enregistrées lors du dosage de l'ion $(\text{NH}_4)^+$.

Les dosages potentiométriques dans le formol, considéré comme un solvant mixte eau-solvant non aqueux, semblent corrects avec l'électrode de verre et l'électrode Ag ; AgCl, bien que le formol contienne obligatoirement de nombreuses substances parasites (acide faible, rapporté à HCOOH, base HCOO^- , méthanol, esters formiques).

Les pK de diverses bases sont nettement modifiés alors que ceux des acides le sont peu sauf si l'acide contient un groupement aminé ou est lui-même un cation du type ammonium.

La solution d'hydroxyde de sodium dans le formol est peu stable.

Les courbes potentiométriques obtenues à partir des mélanges méthanal + $(\text{NH}_4)^+$ titrés par NaOH, montrent alors la présence d'une certaine quantité de HMT. Il est certain que d'autres produits l'accompagnent, ils sont dosés avant HMT, qui est donc un acide plus faible qu'eux. Mais il est impossible d'identifier ces produits avec certitude : si ce sont des alkylamines, ce peut être la monométhyl- ou la monoéthylamine dont les pH_S de demi-neutralisation sont inférieurs à celui de HMT.

3. Nous avons alors tenté d'identifier ces substances par chromatographie sur couche mince, en nous limitant volontairement à la recherche des méthyl-, diméthyl-, triméthyl- et éthyl-, diéthyl-, triéthylamines. On pouvait penser que les techniques permettant cette identification étaient parfaitement décrites : en réalité, les auteurs s'intéressent surtout à la séparation d'amines supérieures, et de toute façon, nous voulions partir du mélange $(\text{CH}_2\text{O}) + \text{NH}_4^+$, c'est-à-dire, d'un milieu contenant les sels de ces amines, à faible concentration, dans un milieu complexe.

C'est pourquoi, il nous a fallu effectuer de très nombreux essais, tester une dizaine d'adsorbants, 30 phases mobiles, 20 révélateurs, avant d'aboutir à une technique permettant la séparation et l'identification de cinq des six amines envisagées.

Appliquée à nos mélanges, cette technique permet d'affirmer la présence de monométhyl- et de monoéthylamine. On les trouve dans les mélanges d'ions $(\text{NH}_4)^+$ additionnés des quantités maximales de formol : elles pourraient constituer des précurseurs ou des concurrents de HMT; mais elles ne semblent pas en être des produits de dégradation puisque la chromatographie de solutions de HMT dans du méthanal en milieu acide ne permet pas de détecter leur présence. Quoi qu'il en soit, les mélanges riches en formol sont ceux qui fournissent les meilleurs dosages de l'ion ammonium et ne correspondent donc pas à l'équation classique donnée par RONCHESE.

4. Nous avons également tenté d'isoler et d'identifier les amines par chromatographie en phase gazeuse.

Nos résultats ont été négatifs jusqu'ici lorsque l'on part de sels d'amines en phase aqueuse. Nous sommes parvenus à fixer l'eau, qui empêche toute identification des amines sur le chromatogramme, même lorsqu'elle n'est pas révélée ; il se produit, en effet, un entraînement de l'ensemble des bases organiques par le solvant. L'eau peut être retenue sur CaC_2 , et le gaz vecteur employé est dans ce cas l'acétylène. Mais il faut ensuite libérer la base à partir du sel d'amine dans la colonne du chromatographe, problème que nous n'avons pu résoudre de façon satisfaisante jusqu'ici.

5. L'étude potentiométrique et l'isolement chromatographique sur couche mince montrent que HMT se forme moins bien lorsque la teneur en méthanal est élevée ; la conclusion opposée semble découler des études de rendement de la précipitation du silicotungstate. En fait, cette méthode ci rompt l'équilibre entre les constituants de la réaction, et il est permis de penser que ce résultat n'infirme pas la première conclusion.

6. L'application analytique en vue d'améliorer les résultats de la formoltitration consiste à titrer le sel d'ammonium en présence de grande quantité de méthanal. Le mélange est traité par un excès d'hydroxyde de sodium et le dosage terminé par neutralisation à l'acide sulfurique en présence de rouge de phénol.

Par exemple, à 2 cm³ de solution de chlorure d'ammonium 0,1 M, ajouter 40 cm³ de formol à 30%, 5 cm³ de soude 0,2 M et titrer en retour par H₂SO₄ 0,2 M. Au préalable, les solutions de NH₄Cl et de formol sont séparément neutralisées au rouge de phénol.

Les dosages sont rapides et les résultats sont exacts pour les solutions de sel d'ammonium de concentration comprise entre 0,01 M et M pour autant que l'anion qui accompagne (NH₄)⁺ dérive d'un acide fort.

B I B L I O G R A P H I E

1. K. ABEL
Anal. Chem., 1964, 36, n°4, 953-954.
2. A.F.N.O.R.
NFT 20-761, 1968, AFNOR Editeur, 19 rue du 4-Septembre, 75-Paris 2°.
3. J.P. ALMANGE et T. BERNARD
Bull. Soc. chim., 1968, n° 11, 4711-4713.
4. A.R. AMELL, P.S. LAMPRET et R.C. SCHIEK
Anal. Chem., 1961, 33, n° 12, 1805-1806.
5. Y. ARAD, M. LEVY et D. VOES
J. Chromatog., 1964, 13, 565-567.
6. E.R.G. ARNOLD
C.A., 1924, 18, 954.
- 6bis. R. AUBEAU, L. CHAMPEIX et J. REISS
J. Chromatog., 1964, 16, 7-21.
7. J.E. BARNEY, S.R. HARVEY et T.S. HERMANN
J. Chromatog., 1969, 45, 82-93.
8. J. BARTOS et M. PESEZ
Bull. Soc. chim., 1970, n° 4, 1627.
9. R.G. BATES
Determination of pH, theory and practice - J. Wiley et Sons, Inc., New-York, London, Sydney, 1964.
10. Ph. BAUDOT
Bull. Soc. Pharm. Nancy, 1963, n° 57, 19-27.
11. Ph. BAUDOT
Chim. anal., 1969, vol. 51, 9, 425-431.
12. Ph. BAUDOT
Bull. Soc. chim., 1971, n° 6, 2365-7.
13. Ph. BAUDOT
J. Chromatogr., 1971, 59, n° 1, 203-208.
14. E. BAUR et W. RUETSCHI
Helv. Chim. Acta, 1941, 24, 754.
15. J.A. BERGER, G. MEYNIEL et J. PETIT
J. Chromatog., 1967, 29, n° 1, 195-196.

16. J. BERTETTI
Ann. Chim., Ital., 1953, 43, 351 et 361.
17. G. BERTRAND
Bull. Soc. chim., 1899, 21, 434.
18. J.M. BLOCH et J.C. GASCHARD
C.R. Acad. Sci., 1958, t. 246, 1219-1222.
19. J.M. BOBITT
Thin - Layer Chromatography, Reinhold Publishing Corporation, New-York, London, 1963, 133.
20. M. BOBTELSKY et I. BARZILY
Anal. chim. Acta, 1963, 28, 82-90.
21. S. BOSE
J. indian chem. Soc., 1957, 34, 663-667.
22. G. BOURSOL
Chim. anal., 1959, 41, n° 7, 281.
23. A. BOUTLEROW
Ann. Chem., 1860, 115, 322-327.
24. M.L. BOYD et C.A. WINKLER
Canad. J. of Research, 1947, juillet, 25, n° 4, sect. B, 387-396.
25. J.M. BREMNER et R.H. KENTEN
Biochem. J., 1951, 49, 651.
26. H. BURKHARDT
Chem. Ztg., 1922, 46, 949 ; *C.A.*, 1923, 17, 40.
27. R.E. BURKS, E.B. BAKER, P. CLARK, J. ESSLINGER et J.C. LACEY
J. agric. Food Chem., USA, 1959, 7, 778-781.
- 27bis. R. CAMBIER et A. BROCHET
Bull. Soc. chim., 1895, 13, 392-418.
28. G. CHARLOT et B. REMILLON
Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, Gauthier-Villars, Editeurs, Paris, 1963.
29. H.T. CLARKE, H.B. GILLESPIE et Z. WEISSHAUS
J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 4571.
30. H. CORDEBARD
Thèse Faculté Pharm., Nancy, 1941.
- 30bis. E.A.M.F. DAHMEN
Mises Point Chim. anal. organ. pharm. bromatol., Fr., 1962, Xème série, 22-48.

31. M. DELEPINE
Bull. Soc. chim., 1895, XIII, 163 et Thèse Faculté des Sciences, Paris, 1898.
32. M. DELEPINE
C.R. Acad. Sci., 1898, 127, 622.
33. W. DIHLMANN
Biochem. Z., 1954, 325, 295.
34. G. DOUHERET
Bull. Soc. chim., 1968, n° 2, 513-21.
35. G. DOUHERET
Bull. Soc. chim., 1969, 2984-2994.
36. P. DUDEN et M. SCHARFF
Ann. Chem., 1895, 288, 218-220 ; *Ber.*, 1895, 28, 936-939.
37. M.S. DUNN et A. LOSHAKOFF
J. Biol. Chem., 1936, 113, 691-4.
38. Th. DUPUIS et Cl. DUVAL
Anal. Chim. Acta, 1950, vol. 4, 50-54.
39. F. DUSSOL
Chim. anal., 1961, 43, n° 2, 68-74.
40. Cl. DUVAL
Anal. Chim. Acta, 1947, vol. I, 33-37.
41. O. DYBING
Königl. Tierärztliche und Landwirtschaftliche Hochschule Jahrbuch, 1936, 49-59.
42. W. ESCHWEILLER
Ann. Chem., 1894, 278, 236.
43. W. ESCHWEILLER
Ber., 1905, 38, 880.
44. F. FEIGL
Spot Tests in Organic Analysis, Elsevier, New-York, 1956.
- 44bis. A.E. FINHOLT, A.C. BOND et H.I. SCHLESINGER
J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 1199-1203.
45. M. FOUCRY
Journal de Pharmacie, 1934, 20, 168-170.
46. G. FOUILLOUZE
Chimie qualitative et quantitative appliquée, 2ème édition, Lyon, 1951, I, 346.

47. D. FRENCH et J.T. EDSALL
Advances in Protein Chemistry, Academic Press Inc., Publishers, New-York, 1945, 277.
48. M. GAILLOT
Ann. chim. anal., 1913, 18, 15-17 ; C.A. 1913, 7, 1148.
- 48bis. J.Y. GAL
C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 70-73.
49. J.L. GAUMET
Thèse, Faculté des Sciences, Bordeaux, 1969.
50. J.C. GIDDINGS et R.A. KELLER
Advances in Chromatography, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1965, 20-1, 34-35.
51. H. GRASSHOF
J. Chromatog., 1965, 20, 163-165.
52. J.T. GRISSOM
Ind. Engng. Chem., 1920, 12, 172-173.
53. D. GROSS
J. Chromatog., 1963, 10, 233-234.
54. J. HALADJIAN, R. SABBAAH et P. BIANCO
J. Chim. phys., 1969, 66, n° 11-12, 1824-1932.
55. S. HANTZSCH
J. Gas Chromatogr., 1968, vol. 6, 228-229.
56. E. HEFTMANN
Chromatography, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1961, 285-288, 321-322.
57. F. HELFFERICH
Nature, G.B., 1961, 189, 1001-1002.
58. A. HEMMLER
C.A., 1934, 28, 7195.
59. L. HENRY
Bull. Acad. Roy. Méd. Belg., 1895, 26, 200 ; et 1902, 721.
60. A.W. HOFMANN
Ber., 1869, II, 153.
- 60bis. C.L. HOLLIS
Anal. Chem., 1966, vol. 38, n° 2, 309-16.
61. W.H. HONG et K.A. CONNORS
Anal. Chem., 40, n° 8, 1273-1276.

62. J. ISSOIRE et L. CHAPUT
Chim. anal., 1961, 43, n° 7, 313-320.
63. P.JA. JAKOLEV et R.D. MALININA
Zavodsk. Lab., S.S.S.R., 1962, 28, n° 12, 1434-1435.
64. A.T. JAMES, A.J.P. MARTIN et G. HOWARD SMITH
Biochem. J., 1952, 52, 238-247.
65. J. JANAK, J. NOVAK et G. ZOLLNER
Collection of Czechoslovak Chemical Communication, 1962, 27, n° 11, 2628-2637.
66. A. JART et A.J. BIGLER
J. chromatog., 1967, 29, 255-258.
67. M. JEAN
Ann. Chim., 1948, 3, 499-506.
68. S.S. JOYCE, J. KAUFMAN, A.A. CARDENAS et J.J. MARTIN
Anal. Chem., 1958, vol. 30, n° 4, 529-531.
- 68bis. Y. KABURAKI, Y. MIKAMI, Y. OKABAYASHI et Y. SAIDA
Jap. Analyst, 1969, 18, n° 9, 1100-1108 ; et *Analytical Abstracts*, 1970, vol. 19, n° 6, déc., 5076.
69. E. et M. KAHANE
Bull. Soc. chim., 1931, 49, 557-567 ; *In.*, *ibid.*, 1936, 3, 621-625.
70. R.G. KALLEN et W.P. JENKS
J. biol. Chem., 1966, 241, 78.
71. S. KAWAMURA, K. KUROTAKI, H. KURAKU et M. IZAWA
J. Chromatog., 1967, 26, n° 1, 557-560.
72. J.G. KIRCHNER
Thin-Layer Chromatography, Interscience Publishers, J. Wiley et Sons, New-York, London, Sydney, 1967, 293-295.
73. *In ibid.*, (72), p. 721-722.
- 73bis. P. KNUDSEN
Ber., 1914, 47, 2694-8.
74. I.M. KOLTHOFF
Pharm. Weekblad, 1921, 58, 1463.
75. I.M. KOLTHOFF et V.A. STENGER
Volumetric Analysis, vol. II, 2ème ed., revised, Interscience Publishers New-York, 1947, p. 217-219.
76. L. KUM-TATT
J. Pharm. Pharmacol., 1960, 12, n° II, 666.
77. T. KUNG, J.E. WHITNEY et J.C. CAVAGNOL
Anal. Chem., 1961, 33, n° II, 1505-1507.

78. M. LABADIE, E. NEUZIL et J.C. BRETON
Bull. Soc. Chim. biol., 1965, 47, n° II, 2125-2144.
79. LAMBIOTTE
Usines - 58.Premery - Correspondance particulière de J. PYTHON avec l'auteur.
80. C. LANDAULT et G. GUIOCHON
J. Chromatog., 1962, 9, 133-146.
81. C. LANDAULT et G. GUIOCHON
J. Chromatog., 1964, 13, 327-336.
82. W.D. LANGLEY
Anal. Chem.; 1967, 39, n° 2, 199-202.
83. J. LAURANSAN et J. CORSET
Ann. Chim., 1969, 4, 475-480.
- 83bis. P. LEBEAU et M.M. JANOT
Traité de Pharmacie Chimique, Masson et Cie, Paris, 1955-1956, 3, 1229.
84. E. LEDERER
Chromatographie en chimie organique et biologique, Masson et Cie, Paris, vol. I, 78-81, 497-498.
85. Ph. LE HENAFF
Bull. Soc. chim., 1965, 3113-3130 ; *ibid.*, 1966, 1898-1910.
86. R. LEUCKART
Ber., 1885, 18, 2431.
87. M. LEVY
J. biol. chem., 1933, 99, 767-779 ; *ibid.*, 1934, 105, 157-165 ; 1935, 109, 365-381.
88. M. LEVY et D.E. SILBERMAN
J. biol. Chem., 1937, 118, 723-734.
89. J.R. LINDSAY SMITH et D.J. WADDINGTON
J. Chromatog., 1969, 42, n° 2, 183-194.
90. I.M. LOCKHART
Nature, 1956, *vol. 177*, 393-394.
91. H. MALFATTI
Z. anal. Chem., 1908, 47, 273.
92. L. MARVILLET, F. LANDE et J. TRANCHANT
Note technique en communication personnelle, 1963.
93. L. MEITES
Handbook of Analytical Chemistry, Ière édition, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New-York, Toronto, London, 1963, p. 6-49 et 50.

94. *In ibid.*, (93), p. 6-51.
95. *In ibid.*, (93), p. 10-73.
96. *In ibid.*, (93), p. 10-159 et 164.
97. E. MERCK AG.
Chromatographie, 85-86, Darmstadt.
98. E. MERCK AG.
Révélateurs pour la chromatographie en couches minces et sur papier,
Darmstadt.
99. R. MEURICE
Ann. Chim. anal. et chim. appl., 1922, 4, 9-10.
100. O. MIKES
Laboratory Handbook of Chromatographic Methods, D. van Nostrand
Company LTD., London 1966, 127-128.
101. *In ibid.*, (100), p. 284.
102. S. MIYAHARA
Nippon Kagaku Zasshi, 1961, 82, n° 8, 1108-1110.
103. T. MOMOSE et M. NAKAMURA
Chem. pharm. Bull. Jap., 1962, 10, n° 7, 553-555.
104. R. MUNIER et M. MACHEBOEUF
Bull. Soc. chim. biol., 1951, 33, 846.
105. R. MUNIER, C. THOMMEGAY et G. SARRAZIN
Bull. Soc. chim., 1967, 10, 3971-3984.
106. R.A.A. MUZZARELLI, A. FERRERO MARTELLI et O. TUBERTINI
Analyst, 1969, vol. 94, 616-624.
107. G. NEURATH et E. DOERK
Chem. Ber., 1964, 97, 172.
108. J.F. O'DONNELL et C.K. MANN
Anal. Chem., 1964, 36, n° II, 2097-2099.
109. F. OEHME
Kunststoffe, 1959, 49, n° 5, 226-227.
110. Y. OGATA et A. KAWASAKI
Bull. Chem. Soc. Jap., 1964, 37, 514-519.
111. T. OGAWA
J. chem. Soc. Japan, 1955, 76, 739-744.
112. T. OGAWA
J. electrochem. Soc. Jap., 1957, 25, n° I, 377-380.

- 112bis. E.D. OLLEMAN
Anal. Chem., 1952, vol. 24, 2, 1425-39.
113. K.C. ONG, R.A. ROBINSON, R.G. BATES
Anal. Chem., 1964, 36, n° 10, 1971-2.
114. J.C. PARIAUD, J. DUMAS, R. MAUGER
Bull. Soc. Chim., 1969, 3, 743-750.
115. D.B. PARIHAR, S.P. SHARMA et K.K. VERMA
J. Chromatog., 1967, 26, n° 1, 292-296.
116. S.M. PARTRIDGE
Biochem. J., 1948, 42, 238.
117. P. PASCAL
Nouveau Traité de Chimie minérale, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1959, XIV, p. 934-6.
118. S. PATAI
The Chemistry of the amino group, Interscience Publishers, J. Wiley et Sons, London, New York, Sydney, 1968, p. 98.
119. *In ibid.*, (118), p. 107-108.
120. *In ibid.*, (118), p. 109-110 et 120.
121. *In ibid.*, (118), p. 118-120.
122. *In ibid.*, (118), p. 120.
123. R. PAULAIS
Bull. Sc. Pharm., (Paris), 1942, 49, 191-197.
- 123bis. R.T. PFLAUM et L.E. COOK
J. Chromatog., 1970, 50, n° 1, 120-6.
124. J. PLOCHL
Ber., 1888, 21, 2117.
125. J.R. POLLEY, C.A. WINKLER et R.V.V. NICHOLLS
Canad. J. of Research, 1947, nov., 25, n° 6, sect B, 525-534.
126. E.J. POZIOMEK et J.J. NOVAK
Anal. Letters, 1969, 2, n° II, 587-593.
127. G. RAMBEAU
Chim. anal., 1970, vol. 52, n° 7, 774-781.
128. K. RANDEKATH
Thin-Layer Chromatography, Verlag Chemie Academic Press, New York, London, 1963, 90-91.

129. R. REYNAUD
Bull. Soc. chim. Fr., 1967, n° 8, 2686-98.
130. S.A. REZNIKOV, V.E. IVASHCHENKO et C.E. PLASKIN
Zavodsk. Lab. S.S.S.R., 1967, 33, n° 2, 258.
131. H.H. RICHMOND, G.S. MYERS et G.F. WRIGHT
J. am. chem. Soc., 1948, 70, 3659-64.
132. A.D. RONCHESE
Thèse Doctorat Pharm., Paris, 1908.
133. J.H. ROSS
Anal. chem., 1968, 40, n° 14, 2138-2143.
134. L.J. SAIDEL, J.S. SATZMAN et W.H. ELFRING
Nature, 1965, 207, n° 10, 169-171.
135. A. SAINT-YRIEIX et C. LESIMPLE
Bull. Soc. chim., 1967, n° 11, 4363-4370.
136. T. SATO et M. NINAKI
Bull. nation. Instr. agric. Sci., B, Jap., 1957, n° 7, 1-29.
- 136bis. J.S. SAWARDEKER et J.L. LACH
J. pharm. Sci., U.S.A., 1963, 52, 1109-10.
137. H. SCHIFF
Ann. Chem., 1901, 319, 59-76.
138. E.D. SCHILLING, P.I. BURCHILL et R.A. CLAYTON
Anal. Biochem., 1963, 5, 1-6.
139. D.E. SCHUPP
Gas Chromatography, Technique of Organic Chemistry XIII, Interscience Publishers, New York, 1968, 275.
140. R. SCHWYZER
Acta chem. scand., 1952, 6, 219-222.
141. N. SEILER et WIECHMANN
Experientia, 1965, 21, 203.
142. W.S. SHAW
Analyst, 1924, 49, 558-65 ; C.A. 1925, 19, 1110.
143. E.P. SHCHEGLONA
Bull. Signalétique C.N.R.S., 1963, 7, *Chimie, I, vol. XXIV, n° 6*, 24-7, 17744.
144. K. SHIMOMURA, L. DICKSON et H.F. WALTON
Anal. chim. Acta, 1967, 37, 102-111.

145. J.S. SIVADJIAN
Bull. Soc. chim., 1935, 2, 625-632.
146. E.D. SMITH et R.D. RADFORD
Anal. Chem., 1961, 33, n° 9, 1160-1162.
147. P. SOUCHAY
Ann. Chim., 1947, 2, 223.
148. P. SOUCHAY
Polyanions et Polycations, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
149. P. SOUCHAY, R. MASSART et G. HERVE
Review of Polarography (Japan), 1967, vol. 14, n° 3-6, 270-274.
150. S.P.L. SORENSEN
Biochem. Z., 1907, 7, 45.
151. E. SORRENTINO
C.A., 1931, 25, 2076.
152. J.C. SPEAKMAN
J. Chem. Soc., 1940, 855-9.
153. E. STAHL
Thin-Layer Chromatography, deuxième édition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969, 494-496.
154. G.L. STAROBINETS, A.B. CHIZHEVSKAYA, R.V. MARTLINKEVICH et L.M. DVSYANKO
C.A., 1969, 71, n° 3, 53990 v.
155. M. STEINER et STEIN VON KAMIENSKI
Naturwissenschaften, 1953, 40, 483.
156. D. STOCKDALE
Analyst, 1959, 84, 667-668.
157. F.W.E. STRELOW, J.H.J. COETZEE et C.R. VAN ZYL
Anal. Chem., 1968, 40, n° I, 196-199.
158. H. STURTZ
Abd. dtsh. Akad. Wissensch. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1966, n° 2, E 229-E 240.
159. Y.L. SZE, M.L. BORKE et D.M. OTTENSTEIN
Anal. Chem., 1963, 35, n° 2, 240-243.
160. H. TADA
J. amer. chem. Soc., 1960, vol. 82, 3, 255-263.
161. K. TEICHERT, E. MUTSCHLER et H. ROCHELMMEYER
Dtsche. Apotheker Ztg., 1960, 100, 283.

162. G.F. THOMPSON et K. SMITH
Anal. Chem., 1965, 37, n° 12, 1591-1592.
163. B.A. TOBE
Canad. Med. Ass. J., 1963, 89, 1320-1324.
164. J. TRANCHANT
Bull. Soc. chim., 1963, 2, 365-367.
165. J. TRANCHANT
Manuel Pratique de Chromatographie en Phase gazeuse, Masson, Paris, 1968.
166. JA.I. TURJAN et B.P. JHANTALAJ
Zavosk. Lab. S.S.S.R., 1962, 28, n° 12, 1431-1434.
167. G.R. UMBREIT, R.E. NYGREN et A.J. TESTA
J. Chromatog., 1969, 43, 25-32.
168. M. WADANO
Ber., 1934, 67, 191-197.
169. C.H.C. VAN BERS
Chem. Weeksblad, 1917, 14, 968-975.
170. H. VAN DUIN
Biochim. biophys. Acta, 1953, 12, 490-491.
- 170 bis. VARIAN AEROGRAPH
Technical Bulletin, 128-66.
171. H. WACHSMUTH
J. Pharm. Belg., 1956, 11, 86.
172. J.F. WALKER
Formaldehyde, 3th. edition, Reinhold Publishing Corporation, New York,
Amsterdam, London, 1964.
173. J.M. WALLIS
Oil Gas. J., 1963, 61, n° 33, 108.
174. E.A. WERNER
J. chem. Soc., 1917, 111, 844-853.
175. S.F. WEST et L.F. AUDRIETH
J. phys. Chem., 1955, 59, 1069-1072.
176. L.L. WILSON et D.W. WILSON
Comprehensive Analytical Chemistry, vol. 11^B, Elsevier Publishing Co.,
Amsterdam, London, New York, 1968, 254-257.
177. J. YANG et A. WOLF
J. am. chem. Soc., 1960, 82, 4488.

178. N. YASUMATSU et S. AKAIKE
Nippon Nogei Kagaku Kaishi., 1965, 39, 347-351.
179. T. YVERNAULT et J.Y. GAL
C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 345-348.

Tableau XXXV

DOSAGES DE L'ION AMMONIUM : RESUME DES CALCULS STATISTIQUES

	Différentes Méthodes	Taille de l'échantillon	Moyenne	Variance	σ	
NH_4Cl	0,1 M	a	- 2,82	9,41	3,06	
		c	- 3,12	1,61	1,27	
		b	1,48	0,33	0,57	
	0,05 M	a	35	- 4,22	15,47	3,93
		c	25	- 1,13	1,28	1,13
		b	27	- 0,28	0,94	0,96
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,1 M	c	- 0,74	0,73	0,85	
		b	1,34	0,70	0,84	
	0,05 M	c	25	- 0,37	3,21	1,79
		b	25	- 0,20	1,54	1,24
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$	0,1 M	a	- 2,67	4,89	2,21	
		c	- 1,17	1,71	1,31	
		b	3,71	1,77	1,33	
	0,05 M	a	40	- 4,78	26,59	5,15
		c	24	1,09	3,48	1,87
		b	24	2,47	2,30	1,52

(a) - Méthode de RONCHESE effectuée aux Travaux Pratiques.

(b) - Notre méthode testée au Laboratoire.

(c) - Méthode de RONCHESE testée au Laboratoire.

