

185. Sur le dosage des aldéhydes et des cétones par oximation

par J. J. Perret.

(11 VI 51)

Depuis l'énumération chronologique des méthodes de dosage par l'hydroxylamine, due à *Stillman & Reed*¹⁾, peu de modifications ont été apportées à cette technique jusqu'à nos jours. Les *Établissements Roure-Bertrand Fils* et *Justin Dupont*²⁾ ont groupé les procédés de dosage en méthodes directes et en méthodes indirectes. Les méthodes directes font agir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur les aldéhydes ou les cétones et titrent par un alcali l'acide libéré. Les méthodes indirectes laissent réagir l'hydroxylamine libre sur les produits carbonylés et titrent en retour l'excès de la base au moyen d'un acide.

Le but du présent travail est de préciser les avantages et les défauts de chacun des deux procédés et de publier notre propre méthode, employée dans nos laboratoires depuis plus de vingt ans.

Méthodes directes.

L'analyse directe a été particulièrement étudiée pour le dosage du citronellal dans l'essence de citronelle Java. Depuis la publication de *Bennett & Salamon*³⁾, basée sur une méthode qui doit être attribuée aux laboratoires «*Dauphin*»⁴⁾, les travaux sur le même sujet se suivent à pas accélérés. Nous ne citerons que les plus importants: *Holtappel*⁵⁾, *Meyer*⁶⁾, *Schimmel et Cie*⁷⁾, *Reclaire & Frank*⁸⁾.

Le principe de toutes ces méthodes est le suivant: faire réagir une solution alcoolique (alcool éthylique à 60 ou 95%) de chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence d'un indicateur — méthylorange⁹⁾, bleu de bromophénol³⁾, jaune de diméthyle¹⁰⁾, ou un mélange de ce dernier avec du bleu de méthylène¹¹⁾ — sur l'aldéhyde ou la cétone à doser, et titrer l'acide chlorhydrique formé, avec de la potasse alcoolique 0,5-n.

Si le principe est partout le même, la technique cependant varie avec chaque auteur. En ce qui concerne l'indicateur, nous sommes persuadé que le bleu de bromophénol est le meilleur, même s'il n'est pas idéal.

¹⁾ *R. C. Stillman & R. M. Reed*, Perfum. Essent. Oil Rec. **23**, 278 (1932).

²⁾ Recherches (Etbl. *Roure-Bertrand*) **1**, 132 (1937).

³⁾ *C. T. Bennett & M. S. Salamon*, Perfum. Essent. Oil Rec. **18**, 511 (1927).

⁴⁾ Parf. France **6**, 77 (1928).

⁵⁾ *K. J. Holtappel*, Parf. France **6**, 5 (1928).

⁶⁾ *R. E. Meyer*, Dtsch. Parf. Ztg. **14**, 307 (1928).

⁷⁾ Ber. *Schimmel* **1928**, 19.

⁸⁾ *A. Reclaire & R. Frank*, Perfum. Essent. Oil Rec. **29**, 212 (1938).

⁹⁾ Labor. «*Dauphin*», Parf. France **6**, 77 (1928).

¹⁰⁾ *Essent. Oil Subcomm. Uniform. Anal. Meth.*, Analyst **57**, 773 (1932).

¹¹⁾ *S. Haehnel & M. Lennnerstrand*, Svensk kem Tidskr **53**, 341 (1941).

Les avis sont très partagés quant à la meilleure manière d'ajouter la potasse alcoolique. Le laboratoire «*Dauphin*» ainsi que *Holtappel, Meyer, Waterman & Elsbach*¹⁾ et l'*Essent. Oil Subcommittée* insistent sur le fait que, particulièrement pour le citronellal, il faut ajouter la lessive de potasse immédiatement après la solution d'hydroxylamine; *Bennett & Salamon*²⁾ prescrivent qu'il faut l'ajouter peu à peu, alors que *Reclaire & Frank*³⁾ affirment obtenir de meilleurs résultats en laissant en milieu acide, pendant 10 min., avant de titrer à la lessive de potasse. Le temps de réaction en milieu acide peut cependant s'étendre à plusieurs jours. *Guenther*⁴⁾ recommande la méthode selon *Reclaire & Frank* et préconise un repos de 15 min. en milieu acide, pour le citronellal. Toutefois, *Reclaire*, aussi bien que *Guenther*, reconnaissent que selon leur méthode le titre en citronellal est défectueux.

Une autre controverse surgit au sujet de la température de réaction, surtout pour le dosage du citronellal dans l'essence de citronnelle. C'est un fait que plus la température de réaction est basse, plus l'effet de l'acide chlorhydrique sur le citronellal est atténué⁵⁾.

Nous ne reviendrons pas sur cette dernière question, mais nous insistons sur l'action de l'acide libre sur les aldéhydes. Le laboratoire «*Dauphin*» a déjà suggéré qu'il pourrait s'agir d'une acétalisation. Dans certains cas, il s'agit également d'une polymérisation. Cette dernière est rendue visible dans le cas de l'aldéhyde duodécylique, qui se polymérise très facilement.

Si l'on traite cet aldéhyde avec une solution d'hydroxylamine dans l'alcool à 60% et qu'on l'abandonne 10 min. avant de neutraliser l'acide chlorhydrique formé, on peut observer la formation d'un précipité. Ce précipité est l'aldéhyde duodécylique sous la forme dimère, peu soluble, F. 44°.

Quant à l'acétalisation, nous l'avons prouvée de la façon suivante:

Si l'on traite du citronellal purifié par sa combinaison hydrogénosulfitique (97,5%; d^{20} 0,8510; n_D^{20} 1,4468; α_D +11,1°) avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5% dans l'alcool méthylique et qu'on laisse quelques minutes en milieu acide, on ne retrouve que 12% d'oxime et environ 80% de diméthylacétal de citronellal. Pour isoler les deux produits, on alcalinise après 5 min., on dilue fortement à l'eau et on extrait les huiles à l'éther. Après avoir distillé l'éther, on peut séparer les fractions suivantes: 1^o Eb. (3 mm) 85—89°; fraction principale de 87—88°; 2^o Eb. (3 mm) 90—112°; fraction principale de 109—110°.

La première fraction est constituée dans sa partie principale par le diméthylacétal de citronellal aux constantes suivantes: $d^{20} = 0,8766$; $n_D^{20} = 1,4410$; $\alpha_D = +4,8^\circ$,

$C_{12}H_{24}O_2$ Calculé C 71,93 H 12,08% Trouvé C 72,12 H 12,05%⁶⁾ tandis que la partie principale de la deuxième fraction est constituée par l'oxime: $d^{20} = 0,9120$; $n_D^{20} = 1,4730$; $\alpha_D = -7,2^\circ$.

$C_{10}H_{18}ON$ Calculé C 70,94 H 11,32 N 8,28%
Trouvé „, 71,05 „, 11,35 „, 8,14%.

¹⁾ *H. I. Waterman & E. B. Elsbach*, R. **48**, 1087 (1929).

²⁾ Loc. cit. ³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ *E. Guenther*, The Essential Oils, vol. 1, 286 (1948).

⁵⁾ *K. J. Holtappel*, loc. cit.

⁶⁾ Les microanalyses ont été exécutées par Mlle *D. Hohl*.

Constatant cette anomalie du citronellal, au cours de l'oximation, nous avons étendu nos essais à toute une série d'autres aldéhydes, en variant le dissolvant du chlorhydrate d'hydroxylamine de la façon suivante:

1^o Solution de 3,5% de chlorhydrate dans l'alcool éthylique à 60% selon l'*Essent. Oil Subcommittee*¹).

2^o Solution de 5% de chlorhydrate dans l'alcool éthylique à 95% selon *Holtappel*²).

3^o Solution de 5% de chlorhydrate dans l'alcool méthylique.

Pour les trois solutions, nous avons effectué le titrage à deux moments différents en prenant chaque fois 1 g de produit et 20 cm³ de solution d'hydroxylamine:

1^o tout de suite après avoir mélangé l'aldéhyde et la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine;

2^o après 10 min. de repos en milieu acide, selon *Reclaire & Frank*.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant, en comparaison avec des titres trouvés au moyen de notre méthode indirecte:

Produit	Méthodes directes						Méthode indirecte Perret (Givaudan)	
	alcool 60%		alcool 95%		alc. méthyl.			
	de suite	après 10 min.	de suite	après 10 min.	de suite	après 10 min.		
Oenanthonol.	90,8	90,0	90,1	87,8	83,9	30,3	91,3	
Ald. caprylique	93,5	93,0	89,6	89,3	89,3	54,4	94,5	
,, pélargonique	95,5	95,1	94,9	90,1	87,8	38,1	95,0	
,, décylique	94,8	93,8	92,4	91,2	88,5	40,0	94,8	
,, undécylénique	91,1	91,0	90,3	87,3	84,8	44,7	92,2	
,, duodécylique	88,8	87,8	87,6	84,8	85,7	44,1	90,0	
,, méthylnonylacétique	95,4	94,5	90,7	90,5	87,0	16,2	97,3	
Citral	91,5	91,1	91,9	91,7	91,4	87,9	91,8	
Citronellal	98,0	95,7	93,4	88,4	81,4	12,0	97,5	
Hydroxycitronellal . . .	97,2	96,7	95,5	89,6	76,5	23,2	96,6	
Ald. benzoïque.	98,8	98,3	97,5	95,1	96,1	93,6	98,5	
,, euminique	97,5	97,0	97,5	96,9	95,0	91,8	98,2	
,, phénylacétique . . .	96,1	94,7	95,5	88,2	93,4	37,6	97,5	
,, phénylpropionique .	90,9	91,0	89,2	86,5	84,5	23,0	92,6	
,, hydratropique	91,2	91,1	91,5	86,2	92,4	28,6	93,8	
,, cyclamen*)	99,1	97,5	95,4	89,6	94,6	18,6	99,1	
,, α -amylcinnamique .	97,1	97,1	96,5	97,4	99,6	100	97,8	
,, anisique	98,9	98,5	98,4	99,9	100	100	99,0	
Vanilline	99,9	99,5	—	—	102,1	101,9	100	

*) Aldéhyde α -méthyl-p-isopropylphénylpropionique.

Cette expérience nous apprend que l'acétylation est insignifiante si l'oximation a lieu dans de l'alcool éthylique à 60%, mais qu'elle se fait déjà remarquer dans le cas du citronellal, des aldéhydes phénylacétique, méthylnonylacétique, duodécylique et de l'aldéhyde cyclamen. Certains produits ne sont cependant pas solubles dans l'alcool éthylique à 60%, dans les conditions que nous avons employées, soit

¹⁾ Analyst 57, 773 (1932).

²⁾ Parf. France 6, 5 (1928).

1 g de produit pour 20 cm³ de solution. C'est le cas pour les aldéhydes cyclamen, méthylnonylacétique et α -amylecinnamique, ainsi que pour les essences contenant une certaine quantité de terpènes.

Dans l'alcool éthylique à 95% l'acétalisation atteint 2 à 4%, si le titrage est effectué de suite et 4 à 10%, si l'on attend 10 min. avant de titrer l'acide libéré. Les auteurs qui affirmaient qu'il fallait neutraliser immédiatement avaient donc raison, tandis que, pour les aldéhydes, les observations de *Reclaire & Frank* ne correspondent pas à la réalité. Pour le cas du citronellal, il convient même d'ajouter que le temps d'écoulement d'une burette influence déjà les résultats.

Pour le démontrer, nous avons choisi deux burettes à écoulement différent. L'une rapide, permet de faire écouler 20 cm³ en 10 sec., l'autre lente, exige 40 sec. pour l'écoulement du même volume. Le citronellal titrant 97,5% par une méthode indirecte, ne titre plus que 93,2% avec la burette rapide, et 90,3% seulement, avec la burette lente.

La réaction dans l'alcool méthylique nous apprend qu'il n'y a que peu d'aldéhydes réfractaires à l'acétalisation. Pourtant, *Wanka, Jureček & Holánek*¹⁾ prétendent que le titrage direct des aldéhydes s'effectue aussi bien dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique. Parmi les aldéhydes réfractaires à l'acétalisation, nous relevons le citral qui fait une exception surprenante, surtout si l'on compare son comportement à celui du citronellal. L'acétalisation, presque complète du citronellal et presque nulle du citral, nous a permis de doser le citral dans un mélange de citral et de citronellal.

Lorsqu'on mélange 1 g de citronellal avec 20 cm³ d'alcool méthylique et 1 cm³ d'acide chlorhydrique alcoolique 0,5-n. et qu'on laisse reposer pendant 5 min., on ne retrouve que 3% environ du citronellal non acétalisé. Si l'on traite du citral de la même façon, on retrouve le 97% du citral et 3% seulement sont acétalisés.

Un mélange de 0,5040 g de citronellal (97,5%, méthode indirecte) et de 0,5570 g de citral (97,8%, méthode indirecte) a été dilué avec 20 cm³ d'alcool méthylique; on a ajouté 1 cm³ d'acide chlorhydrique alcoolique 0,5-n. et on a laissé reposer pendant 5 min. Ensuite, on a neutralisé à la lessive de potasse alcoolique 0,5-n. en présence de bleu de bromophénol, on a ajouté 20 cm³ d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5% dans de l'alcool éthylique à 95% et l'on a titré immédiatement l'acide formé, avec la même lessive, jusqu'au point neutre. On a continué à neutraliser tout acide nouvellement formé, en s'arrêtant chaque fois plutôt du côté acide que du côté alcalin. En 20 min., il ne s'est plus formé d'acide et le titrage était terminé. Le citral retrouvé était de 51,2%, contre 51,3% calculé.

*Maltbi & Primavesi*²⁾ proposent de titrer les acétals par l'hydroxylamine, au moyen de la méthode directe et à chaud.

Nous avons essayé de titrer de cette façon les diméthylacétals du citronellal et de l'aldéhyde phénylacétique, en prenant chaque fois 1 g d'acétal, plus 20 cm³ d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5% dans de l'alcool éthylique à 95%. Nous avons chauffé à l'ébullition à reflux et titré l'acide formé, après le temps indiqué dans le tableau suivant qui contient également la proportion de l'acétal décomposé.

¹⁾ *J. Wanka, M. Jureček & F. Holánek*, Coll. Trav. chim. Tchécosl. **14**, 162 (1949).

²⁾ *J. G. Maltby & G. R. Primavesi*, Analyst **74**, 498—502 (1949).

Temps (minutes)	15	30	90	150	
Dim.-acétal du citronellal . . .	14,5%	2,1%	0%	0%	total 16,6%
Dim.-acétal de l'ald. phénylacét.	87,0%	2,1%	1,3%	0%	total 90,4%

Cette expérience permet de conclure que le diméthylacétal du citronellal est extrêmement stable et qu'il ne se décompose que très difficilement, même à chaud et en milieu acide. Il est probable que les acétals stables, comme celui du citronellal, peuvent être dosés en milieu fortement acide. *Smith & Mitchell*¹⁾ prescrivent une méthode de dosage en travaillant en solution acide, amenée au pH de 2,5 au moyen d'acide chlorhydrique, et en présence de bleu de bromothymol comme indicateur. Par contre, nous pouvons signaler un diméthylacétal très fragile, qui se décompose très rapidement à froid en présence d'une trace d'acide, c'est celui de l'aldéhyde cinnamique. Lorsqu'il s'agit de doser cet aldéhyde, en mélange avec son diméthylacétal, au moyen de notre méthode indirecte, on peut observer que dès que le mélange s'approche du point neutre, la solution devient brusquement et fortement acide, c.-à-d. que le diméthylacétal se décompose et l'aldéhyde libéré réagit avec l'excès d'hydroxylamine.

Les cétones ne présentent pas, à l'oximation, les difficultés que nous venons de décrire chez les aldéhydes. La plupart des cétones de la série purement aliphatique réagissent assez rapidement. Par contre, on rencontre dans les séries aromatique et hydroaromatique des cétones qui, à froid, ne réagissent que très lentement ou pas du tout.

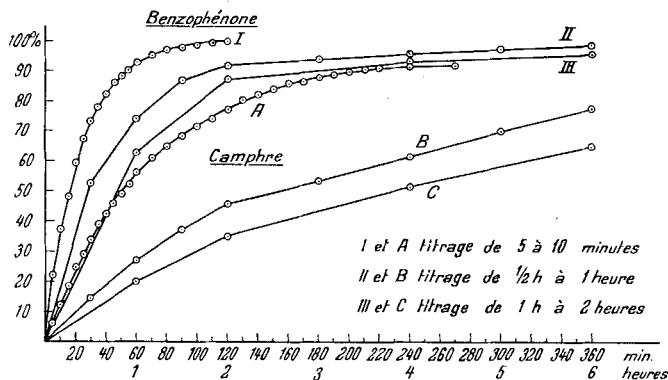


Fig. 1.

Benzophénone et Camphre.

Titrage par oximation à chaud méthode directe dans l'alcool à 95%.

*Guenther*²⁾ prescrit p. ex. un temps de réaction de 24 h. à froid pour la carvone, les ionones, la méthylhepténone et la p-méthoxyacétophénone. Nous croyons qu'il n'est pas indiqué de laisser simplement reposer

¹⁾ *D. M. Smith & J. Mitchell, Anal. chemistry* **22**, 750 (1950).

²⁾ *The Essent. Oils* vol. 1, 288.

pendant 24 h. sans neutraliser de temps en temps. Il doit s'établir un équilibre entre l'acide et l'oxime formés et la réaction est ralentie. Si l'on neutralise l'acide formé, aussi souvent que possible, on arrive plus rapidement vers l'oximation quantitative. Nous avons expérimenté cette affirmation pour deux cétones qui ne réagissent pas à froid : le camphre et la benzophénone.

L'oximation a été exécutée sur 1 g de produit et 20 cm³ d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool éthylique à 95% à reflux, au bain-marie bouillant.

Cette expérience nous montre que la fréquence de la neutralisation de l'acide formé joue un rôle important pour la rapidité de l'oximation. La benzophénone peut être titrée en 2 h., si l'on neutralise l'acide de 5 en 5 min. Le camphre s'oxime également plus rapidement dans ces conditions, mais la réaction n'est pas terminée au bout de cinq heures.

Conclusions. Nous pouvons résumer comme suit nos observations sur les méthodes directes :

elles paraissent être plus simples parce qu'on peut titrer directement ;

la solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine est très stable, même à chaud ;

l'utilisation de l'alcool méthylique ou éthylique à 95%, comme dissolvant, conduit en général à des titres trop bas pour les aldéhydes, à cause de la formation d'acétals ;

l'emploi d'alcools trop dilués n'est pas indiqué dans certains cas, à cause de l'insolubilité des produits, notamment des essences riches en terpènes ;

l'acidité à l'état naissant de la réaction directe peut conduire à la polymérisation partielle de certains aldéhydes ;

le titrage en série est pratiquement exclu, à cause des temps de réaction trop variables et de la nécessité de neutralisations trop fréquentes et trop répétées.

Méthodes indirectes.

Le nombre de publications traitant de méthodes indirectes est restreint. Nous devons écarter d'emblée deux de ces méthodes, pour les raisons suivantes : nous avons étudié dans le chapitre des méthodes directes l'influence néfaste de l'acide chlorhydrique sur les aldéhydes en présence d'alcools. L'effet d'un alcali libre sur les aldéhydes est d'un autre domaine, mais il n'est pas moins grand. Si donc il faut éviter l'acide libre, il faut également éviter l'alcali libre.

C'est pour cette raison que nous écartons la méthode de *Penfold & Arneman*¹⁾, qui prescrit d'ajouter au produit à doser un mélange de 20 cm³ d'une solution alcoolique à 5% (vol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et 30 cm³ de lessive de potasse alcoolique 0,5-n., alors qu'il ne faut que 28,8 cm³ de lessive 0,5-n. pour neutraliser entièrement le chlorhydrate contenu dans 20 cm³ de solution. Il y a donc, dans ce cas, un excès de 1,2 cm³ de lessive de potasse 0,5-n. par opération.

¹⁾ *A. R. Penfold & W. G. Arneman*, Perfum., Essent. Oil Rec. **20**, 392 (1929).

La deuxième méthode à écarter est la méthode officielle du laboratoire de *Buitenzorg* (Java), pour l'essence de citronnelle étudiée par *Rowaan & Koolhaas*¹⁾, qui propose de verser, sur 2 g d'essence de citronnelle, 20 cm³ de lessive de potasse alcoolique 0,5-n. et ensuite seulement, 20 cm³ d'une solution à 5% de chlorhydrate d'hydroxylamine. *Meyer*²⁾ a déjà signalé l'abaissement du titre en citronellal par l'alcali libre et nous pouvons confirmer ce fait, par les titrages suivants exécutés: a) selon notre méthode indirecte; b) strictement selon *Rowaan & Koolhaas*:

	citronellal purifié	ald. pélargonique	hydroxycitronellal	ald. anisique
a)	97,5	95,0	96,6	99,0
b)	88,6	64,8	90,0	97,6

En outre, *Rowaan & Koolhaas*, ainsi que *Schultes*³⁾ et *Schimmel*⁴⁾, proposent de neutraliser l'acidité des produits à oximer, contrairement à l'avis de *Reclaire & Frank*⁵⁾ et à celui de *Palfray & Tallard*⁶⁾. L'expérience nous a montré qu'il ne faut pas neutraliser les acides libres contenus dans les huiles essentielles, ni les acides monocarboxyliques aromatiques, hydroaromatiques et aliphatiques, à l'exception de l'acide formique.

La troisième méthode indirecte a été proposée par *Waterman & Elsbach*⁷⁾. Leur réactif est une solution alcoolique d'hydroxylamine libre, ne contenant pas d'excès de chlorhydrate. Nous n'avons jamais expérimenté cette méthode.

Comme quatrième méthode indirecte, nous citons celle de *Stillman & Reed*⁸⁾. Son emploi semble avoir eu un succès considérable aux Etats-Unis, en Amérique du Sud et même en Europe.

La prise de 75 cm³ de réactif par dosage nous paraît exagérée, on peut très bien réduire cette quantité à 40 cm³, en diminuant également la prise d'essai des produits à doser d'environ la moitié. La solution est préparée en mélangeant 800 cm³ d'une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et 600 cm³ de lessive de potasse alcoolique 0,5-n.; on ajoute l'indicateur et on enlève, par filtration, le chlorure de potassium formé.

*W. Leithe*⁹⁾ prétend que cette solution serait stable pendant plusieurs semaines, mais il ajoute que le titre baisse petit à petit. Nous avons constaté dès la publication de *Stillman & Reed*, que la solution préparée selon leur prescription n'est pas stable du tout et que son titre baisse régulièrement. *A. M. Trozzolo*¹⁰⁾ est également de notre avis, ainsi qu'on peut le constater dans le tableau suivant (p. 1538).

La préparation de cette solution pour plusieurs jours est une erreur. Le titre descend chaque jour d'environ 3%, ce qui oblige à faire des témoins à blanc tous les jours.

Au sujet de la décomposition de l'hydroxylamine en solution aqueuse, *Berthelot & André*¹¹⁾ supposent qu'elle est activée par l'alcalinité du verre, par la présence de sels

¹⁾ *P. A. Rowaan & D. R. Koolhaas*, Chem. Weekb. **29**, 603 (1932); **32**, 405 (1935).

²⁾ *R. E. Meyer*, Dtsch. Parf. Ztg. **14**, 309 (1928).

³⁾ *H. Schultes*, Z. ang. Ch. **47**, 258 (1934).

⁴⁾ *Ber. Schimmel*, **1929**, 153.

⁵⁾ *A. Reclaire & R. Frank*, Perfum. Essent. Oil Rec. **29**, 213 (1938).

⁶⁾ *L. Palfray & S. Tallard*, C. r. **199**, 298 (1934).

⁷⁾ *H. I. Waterman & E. B. Elsbach*, R. **48**, 1087 (1929).

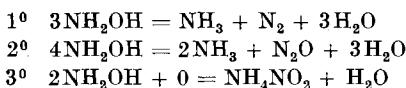
⁸⁾ *R. C. Stillman & R. M. Reed*, Perfum. Essent. Oil Rec. **23**, 278 (1932).

⁹⁾ *W. Leithe*, Fette und Seifen **45**, 616 (1938).

¹⁰⁾ *A. M. Trozzolo & E. Lieber*, Anal. Chemistry **22**, 764 (1950).

¹¹⁾ *Berthelot*, C. r. **83**, 473 (1876); *Berthelot & André*, C. r. **110**, 830 (1890).

et par l'augmentation de la température. Sous l'influence de l'oxygène de l'air, l'hydroxylamine serait oxydée en nitrite d'ammonium. Les réactions se passeraient selon les équations suivantes:

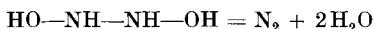


Perret		Trozzolo	
solution <i>Stillman & Reed</i> , 40 cm ³ utilisent HCl 0,5-n.	Titre	solution <i>Stillman & Reed</i> , diluée 1:6,25, 50 cm ³ utilisent HCl 0,05-n.	Titre
de suite . .	15,50	1,000	30,75
1 jour . .	14,50	0,935	
2 jours . .	14,05	0,910	
3 „ „ „			28,75
5 „ „ „	13,25	0,855	27,15
6 „ „ „	12,90	0,832	
7 „ „ „	12,50	0,810	
8 „ „ „	11,70	0,755	
9 „ „ „	10,85	0,700	
10 „ „ „			26,25
15 „ „ „			18,83
20 „ „ „			15,75

Si l'on chauffe une solution aqueuse d'hydroxylamine, avec un excès d'alcali, il se forme de l'ammoniac, reconnaissable à l'odeur. Une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisée exactement, au moyen de lessive de potasse, en présence de phénolphthaleïne, ne développe aucune trace d'ammoniac, même chauffée au bain-marie pendant plusieurs jours. Les équations 1 et 2 ne sont donc pas valables pour une solution aqueuse d'hydroxylamine libre. Nous supposons que la soi-disant «décomposition» de l'hydroxylamine n'est rien d'autre qu'une oxydation sous l'influence de l'oxygène de l'air. Cette oxydation n'est pas aussi simple que l'équation 3 semble l'illustrer. *Raschig*¹⁾ pense que la première phase de l'oxydation est la formation d'une dihydroxyhydrazine:



Ce corps serait extrêmement peu stable et se décomposerait en N₂ et H₂O:



Si l'on conserve, pendant 10 à 20 jours, une solution d'hydroxylamine préparée selon *Stillman & Reed*, on peut observer la formation d'azote, soit par la constatation d'une certaine pression lorsqu'on ouvre le récipient, soit par la formation de microbulles à l'intérieur d'une pipette, lors des prélèvements.

Les essais suivants nous ont permis de prouver que la diminution du titre d'une solution d'hydroxylamine libre, est due à l'oxydation. Nous avons réparti quatre fois 200 cm³ d'une solution fraîchement préparée, selon *Stillman & Reed*, dans quatre flacons de 500 cm³ de contenance. Nous avons laissé le premier sous l'influence de l'air atmosphérique, alors que dans les trois autres, nous avons remplacé l'air respectivement par l'oxygène, l'azote et l'anhydride carbonique. Des prélèvements de 40 cm³ ont été effectués après 2, 5 et 9 jours et les titrages exécutés après chauffage à reflux pendant 1 h. 40 cm³ de solution demandaient 17,60 cm³ d'acide chlorhydrique alcoolique 0,5-n. pour la neutralisation. Voici les valeurs après les temps indiqués:

¹⁾ *F. Raschig*, Schwefel- und Stickstoffstudien, p. 164 (1924); C. 1924, II 600.

	Air	O ₂	N ₂	CO ₂
2 jours . .	14,55	3,40	16,85	17,60
5 jours . .	11,10	1,70	15,70	17,50
9 jours . .	8,10	1,20	14,00	17,50

L'oxydation de l'hydroxylamine par l'oxygène de l'air est par conséquent la cause de la diminution du titre. L'expérience montre que l'on peut parfaitement remédier à cet inconvénient, en protégeant la solution au moyen d'un gaz inerte. Le résultat non satisfaisant obtenu avec l'azote, doit être attribué à la difficulté de remplacer l'air quantitativement par l'azote, plus léger que l'air.

Une autre cause d'erreur est contenue dans la technique de la méthode *Stillman & Reed*. Leur prescription veut que l'on chauffe à reflux pendant 1 h. dans tous les cas de dosage, alors qu'il n'y a qu'un nombre restreint de cétones qui ne réagissent pas à froid. Le chauffage à reflux peut conduire à des erreurs que nous voulons résumer brièvement: l'hydroxylamine est une base assez forte, par conséquent il faut s'attendre à une réaction de cette base sur des produits facilement saponifiables, tels que les lactones, les esters glycidiques, les formiates, les acétates, etc.

Stillman & Reed reconnaissent que la coumarine réagit à raison de 20 à 50%. Exprimé en indice de carbonyle I. C. (nombre de mg de KOH équivalent à l'hydroxylamine utilisée pour l'oximation de 1 g de produit), nous trouvons les valeurs suivantes pour un choix de produits des groupes mentionnés plus haut:

<i>Lactones:</i>	coumarine	I. C.	94
	γ -nonalactone	„	22
	γ -undécalactone	„	25
<i>Ester glycidique:</i>	α -méthylphénylglycidate d'éthyle	„	9,5
<i>Formiates:</i>	formiate d'amyle	„	41
	„ de géranyle	„	49
	„ de linalyle	„	73
	„ de benzyle	„	138
<i>Acétates:</i>	acétate d'éthyle	„	2,8
	„ de linalyle	„	14
	„ d'amyle	„	0
	„ de géranyle	„	2,8
	„ de benzyle	„	0

A propos de la dénomination de cet indice, nous sommes d'avis qu'il faut maintenir celle d'indice de carbonyle proposée par *Stillman & Reed*¹⁾ et employée également par *Kaufmann*²⁾ et *Gorbatch*³⁾, contrairement à l'avis de *Trozzolo*⁴⁾ qui a proposé récemment de l'appeler indice d'hydroxylamine.

Selon notre avis, on peut commettre de graves erreurs lorsqu'on laisse refroidir la solution chaude, selon *Stillman & Reed*, sans prévenir l'arrivée d'air dans les récipients.

Plusieurs auteurs ont modifié la technique de *Stillman & Reed*, en proposant de doser les aldéhydes à froid et les cétones à chaud. Ainsi les prescriptions normalisées de la section scientifique de l'*Association des huiles essentielles des Etats-Unis* prévoient, pour les aldéhydes un temps de réaction de 15 min. à froid, pour les cétones 1 h.

¹⁾ *R. C. Stillman & R. M. Reed*, Perfum. Essent. Oil Rec. **23**, 286 (1932).

²⁾ *H. P. Kaufmann*, Fette und Seifen **45**, 616 (1938).

³⁾ *G. Gorbatch*, Fette und Seifen **52**, 405 (1950).

⁴⁾ *A. M. Trozzolo & E. Lieber*, Anal. Chemistry **22**, 764 (1950).

à chaud. Cependant, leurs prescriptions pour l'héliotropine indiquent 30 min. à chaud et pour l'aldéhyde décylique 30 min. à froid. Les prescriptions les plus récentes concernent les aldéhydes duodécylique et méthylnonylacétique; elles proposent l'emploi d'une méthode directe, avec 10 min. de repos avant le titrage de l'acide formé.

Notre propre méthode. Nous avons choisi, depuis 1929, une méthode indirecte, issue de la publication de *Holtappel*¹⁾. En 1933, nous l'avons modifiée dans le but d'écartier toute addition d'eau. L'indicateur bleu de bromophénol, ayant son virage au pH 3,0 à 4,6, est très fortement influencé par l'eau (pH 7,0), de sorte que dans des solutions hydro-alcooliques le virage de vert à jaune s'arrête à un jaune verdâtre, difficile à délimiter exactement, alors qu'en solution purement alcoolique, ce virage atteint le jaune citron caractéristique de l'indicateur au pH 3,0. En 1939, nous avons remplacé l'alcool éthylique servant de dissolvant à la solution d'hydroxylamine à 5 %, par l'alcool méthylique, parce que celui-ci est meilleur marché, titre 99,6 % (contient donc moins d'eau que l'alcool éthylique 95 %) et dissout mieux le chlorhydrate d'hydroxylamine.

Nous dissolvons 50 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (recristallisé dans de l'eau) dans 1 l d'alcool méthylique et ajoutons 10 cm³ d'une solution alcoolique à 1 % de bleu de bromophénol. Cette solution est ensuite neutralisée avec de la lessive de potasse alcoolique, jusqu'au virage (verdâtre en couche mince, rouge en couche épaisse).

La solution est neutre si elle répond aux exigences suivantes: 20 cm³ de cette solution doivent virer au jaune citron, avec 0,05 cm³ d'acide chlorhydrique alcoolique 0,5-n. et virer au rouge verdâtre, avec 0,05 cm³ de lessive de potasse alcoolique 0,5-n.

Pour chaque dosage, nous préparons, dans un erlenmeyer de 100 cm³, la quantité approximative de 20 cm³ d'hydroxylamine à 5 % et, par pipette de précision, 15 cm³ exactement de potasse alcoolique 0,5-n. Ces deux solutions, bien mélangées, sont versées sur le produit, pesé exactement, dans un autre erlenmeyer de 100 cm³. Après avoir bien mélangé le tout, nous abandonnons les deux récipients pendant le temps prescrit.

Ensuite nous titrons, d'abord dans l'erlenmeyer qui contient le produit, au virage jaune-verdâtre, avec de l'acide chlorhydrique alcoolique 0,5-n., puis, nous versons la solution dans l'autre erlenmeyer, où elle reprend une teinte violacée. Nous répartissons ensuite la solution à quantités égales, dans chacun des deux récipients, titrons dans l'un au jaune citron, mélangeons de nouveau, répartissons de nouveau et ainsi de suite jusqu'à ce que les teintes soient identiquement jaune citron, et que l'addition de 3 à 4 gouttes d'acide chlorhydrique alcoolique 0,5-n. ne produise plus de différence.

L'essai à blanc, titré de la même façon, n'est nécessaire qu'au moment où l'on emploie une solution fraîche de potasse 0,5-n. ou de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Cette manière de titrer paraît compliquée mais, en réalité, elle est extrêmement simple. Le virage est beaucoup plus net que pour d'autres méthodes indirectes et plus facile à obtenir. La solution de chlorhydrate d'hydroxylamine est stable pendant des semaines, son mélange avec la potasse alcoolique est stable pendant 6 h. au moins. Le précipité qui se forme, de couleur blanche, est du chlorure de potassium; il ne gêne en rien le titrage, au contraire, nous trouvons qu'il facilite l'observation du virage, en produisant l'effet d'un écran. Cependant, la méthode a un inconvénient pour les pays chauds, car l'alcool restant dans l'erlenmeyer vide peut s'évaporer pendant le temps de repos; il en résulte une décomposition rapide de la base hydroxylamine à l'état sec et il s'ensuit un titrage défectueux. Pour cette raison, nous recommandons, dans ce cas, l'utilisation

¹⁾ *K. J. Holtappel, Parf. France* **6**, 5 (1928).

de l'alcool éthylique, ou alors, de rincer, au moyen d'alcool pur, le flacon vide dans celui qui contient les réactifs.

La prise d'essai pour notre méthode peut être estimée selon la formule suivante:

$$p = \frac{P. M.}{167 \times b}$$

où

p = poids,

P. M. = poids moléculaire,

b = nombre de groupements carbonyles.

Nous avons dit plus haut que le titre du mélange, préparé selon notre indication, est invariable pendant 6 h. Cela nous a conduit à ne pas dépasser le temps de réaction de 5 h. Le temps de réaction est déterminé par l'expérience, en faisant des essais variant de 30 min. à 5 h. et nous prenons comme maximum le temps qu'il faut pour obtenir la concordance de plusieurs titres.

Ainsi, nous avons constaté que pour 102 produits différents les temps de réaction se répartissent comme suit:

Nombre de produits . . .	50	12	20	6	9	5
Temps de réaction . . .	$\frac{1}{2}$ h.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.

Pour certaines cétones qui ne réagissent pas, ou qui réagissent trop lentement à froid, nous appliquons exceptionnellement la méthode à chaud. Dans ce cas, nous utilisons une solution d'hydroxylamine dans l'alcool *éthylique*. Ces cétones sont les suivantes: benzophénone, camphre, diméthylacétophénone, jasmone, isophorone, menthénone, pipéritone, pipériténone, oxyde de mésityle et pulégone. On peut éventuellement envisager d'autres moyens de dosage, dans ces cas particuliers, soit la précipitation comme dinitro-2,4-phénylhydrazones, comme le propose *Iddles*¹⁾ pour la benzophénone, le camphre et l'oxyde de mésityle, soit le traitement au sulfite de sodium neutre, à chaud, selon *Burgess*²⁾ pour l'oxyde de mésityle, la pipériténone, la pipéritone et la pulégone. L'oxyde de mésityle se titre d'ailleurs très facilement par la méthode indirecte à chaud. Le temps de réaction est au minimum de 30 min. même pour les produits réagissant beaucoup plus rapidement.

Voici l'énumération des produits et des temps de réaction correspondants:

Temps de réaction $\frac{1}{2}$ heure

acétone	aldéhyde caprylique
acétylacétate d'éthyle	„ cinnamique
acétylacétate de méthyle	„ crotonique
acétylméthylcarbinol	„ cuminique
aldéhyde acétique	„ hydratropique
„ anisique	„ isobutyrique
„ benzoïque	„ isovalérianique
„ butyrique	„ p-méthylphénylacétique
„ caprique	„ œnanthique
„ capronique	„ pélargonique

¹⁾ *H. A. Iddles, Anal. Chemistry* **11**, 102 (1939).

²⁾ *Burgess, The Analyst* **29**, 78 (1904).

aldéhyde phénylacétique	dipropylcétone
„ phénylpropionique	éthylamylcétone
„ propionique	éthylbutylcétone
„ salicylique	éthylhexylcétone
„ toluique	éthylvanilline
„ undécylénique	isoamylacétone
„ undécyllique	p-isopropylbenzaldéhyde
„ valérianique	méthylamylcétone
eitral	méthylbutylcétone
citronellal	méthyléthylcétone
cyclohexanone	méthylhepténone
cyclopentanone	méthylhexylcétone
diacétyle	méthylisobutylcétone
dihydro-citronellal	méthylpropylcétone
	pinacoline

Temps de réaction 1 heure

aldéhyde laurique	furfural
„ méthylhexylacétique	héliotropine
„ p-méthylhydratropique	méthylheptylcétone
„ méthylnonylacétique	méthylnaphtylcétone
„ pyrocatéchique	méthylnonylcétone
diacétonealcool	méthyoctylcétone

Temps de réaction 2 heures

aldéhyde α -amylcinnamique	ionones
„ cyclamen	isomenthone
„ tridécylique	menthone
amylhexylcétone	méthylcyclohexanone
benzylacétone	méthyldécylcétone
benzylidène-acétone	phénylacétone
butyrophénone	pseudo-ionone
carvone	tannacétone
hexahydro-pseudo-ionone	tétrahydro-pseudo-ionone
hydroxycitronellal	thuyone

Temps de réaction 3 heures

acétophénone	heptylcyclopentanone
aldéhyde myristique	hexylcyclopentanone
heptylcyclohexanone	p-isopropylacétophénone

Temps de réaction 4 heures

acétanisol	p-méthoxyacétophénone
acétyltoluène	p-méthoxypropiophénone
aldéhyde palmitique	p-méthylacétophénone
„ stéarique	propiophénone
dibenzylidène-acétone	

Temps de réaction 5 heures

aldéhyde p-hydroxybenzoïque	méthylionones
diisobutylcétone	pseudométhylionones
ironé	

Conclusions. Voici le résumé de nos observations sur les méthodes indirectes :

il faut éviter un excès d'alcali dans la préparation du réactif;

la solution d'hydroxylamine libre doit être préparée fraîchement tous les jours. Il n'est pas recommandé de l'utiliser au delà de 6 h., depuis le moment de sa préparation;

l'instabilité de cette solution doit être attribuée à l'oxydation par l'oxygène de l'air;

il est recommandé de ne chauffer à ébullition que les cétones difficilement oximables.

Pour terminer ce travail, nous voulons encore mentionner quelques modifications apportées aux méthodes d'oximation habituelles. *Vandoni & Desseigne*¹⁾ dosent le camphre et quelques autres cétones à chaud, en employant la méthode directe en présence de carbonate de sodium anhydre. *Sabetay*²⁾ remplace dans la même méthode le carbonate de sodium par le carbonate de calcium. Ces modifications compliquent les préparatifs de l'analyse, parce qu'elles exigent, pour chaque dosage, une pesée supplémentaire pour le carbonate. En plus, il faut exécuter deux titrages finaux au lieu d'un seul.

*Bryant & Smith*³⁾ proposent de catalyser la réaction en ajoutant de la pyridine. Selon notre avis, cette addition influence défavorablement le virage du bleu de bromophénol.

RÉSUMÉ.

Les procédés de dosage des aldéhydes et des cétones par l'hydroxylamine peuvent être groupés en méthodes directes et en méthodes indirectes.

Les méthodes directes font agir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur les produits carbonylés et titrent l'acide chlorhydrique libéré. Cette technique peut être adoptée sans inconvénient pour le dosage des cétones; par contre, elle n'est pas indiquée sans restriction pour le dosage des aldéhydes, parce que l'acide libéré peut conduire à l'acétylation ou à la polymérisation partielles de certains aldéhydes.

Lors de l'emploi des méthodes indirectes, on fait réagir l'hydroxylamine libre sur les produits carbonylés et on titre en retour l'excès de la base, au moyen d'un acide. Ces méthodes fournissent des résultats plus constants et l'action fâcheuse d'un acide libéré est supprimée. Cependant, il faut éviter un excès d'alcali et utiliser la solution de l'hydroxylamine libre rapidement, ou la protéger contre l'oxydation par l'oxygène de l'air en la conservant sous gaz carbonique. Ce travail contient aussi la publication de notre propre méthode indirecte.

Laboratoires analytiques de
L. Givaudan & Cie S.A., Vernier-Genève.

¹⁾ *R. Vandoni & G. Desseigne*, Bl. [5] 2, 1685 (1935).

²⁾ *S. Sabetay*, Bl. [5] 5, 1419 (1938).

³⁾ *M. D. Bryant & D. M. Smith*, Am. Soc. 57, 57 (1935).