

Oxydation des alcools par le permanganate de potassium

par Renée DANION-BOUGOT
Université de Rennes I - 35000 Rennes

Tous les livres de Chimie organique vous le diront : les alcools sont oxydés par les oxydants usuels, permanganate ou dichromate de potassium en milieu acide par exemple. Dans ces conditions :

– les alcools primaires sont oxydés en acides, avec formation intermédiaire d'aldéhydes. Pour isoler ces derniers, il faut :

→ ou que l'aldéhyde soit le composé le plus volatil et il est alors distillé au fur et à mesure de sa formation,

→ ou employer des dérivés du Cr(VI) en milieu anhydre, par exemple le réactif de Collins = complexe trioxyde de chrome-pyridine $(C_6H_5N)_2CrO_3$ dans le dichlorométhane comme solvant.

– les alcools secondaires sont oxydés en cétones,

– les alcools tertiaires ne sont pas oxydés.

D'une façon générale, les dérivés du Cr(VI) sont des oxydants plus doux que le permanganate de potassium.

Les réactions avec le dichromate de potassium sont très bien décrites dans les différents ouvrages du secondaire. Cependant, à l'état solide, les chromates et dichromates alcalins sont toxiques pour l'homme (ulcérations cutanées, dermatoses allergiques, et surtout cancer broncho-pulmonaire [1, 2]) et les sels du Cr(VI) sont des polluants du milieu aquatique [3].

Par contre, aucune toxicité n'est signalée pour le permanganate et les dérivés du manganèse (II). C'est pourquoi cet article présente quelques réactions d'oxydation des alcools par le permanganate de potassium, en milieu acide, réalisables dans une classe de Première.

La solution oxydante est une solution de permanganate de potassium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide sulfurique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (dissoudre

1,58 g de cristaux de permanganate de potassium dans environ 800 mL d'eau, ajouter 28 mL d'acide sulfurique à 95 %, puis compléter à 1 L).

Remarques

1) La limite de solubilité du permanganate de potassium est de 6,3 g pour 100 g d'eau, ce qui correspond à une solution de concentration $0,398 \text{ mol.L}^{-1}$ (en milieu acide sulfurique, la solubilité est un peu plus grande). Le calcul montre que pour oxyder 1 mL d'éthanol ($\approx 17.10^{-3} \text{ mole}$) en acide, il faut utiliser $\approx 34,5 \text{ mL}$ de cette solution de concentration limite (coloration très foncée), ou 1,37 L de solution de concentration $0,01 \text{ mole.L}^{-1}$.

2) L'expérience montre que lorsque l'on utilise des solutions concentrées de permanganate, il se forme d'abord un précipité noir assez abondant qui risque de perturber les élèves. En présence des ions Mn^{2+} , les ions MnO_4^- évoluent (amphotérisation $\rightarrow \text{MnO}_2$) ; d'après le diagramme pH-potentiel, il faut des solutions très acides ($\text{pH} < 0$) pour passer directement du domaine de MnO_4^- au domaine de Mn^{2+} (on passe d'abord par le domaine de MnO_2). Dans les expériences suivantes, on voit souvent ce précipité noir intermédiaire, qui disparaît assez rapidement aux concentrations utilisées, avec formation des ions Mn^{2+} .

1. OXYDATION DES ALCOOLS

1.1. Oxydation des alcools primaires

• Oxydation de l'éthanol par un défaut de solution oxydante

Expérience : Dans un ballon de 100 mL, verser 5 mL d'éthanol, puis 15 mL de la solution de permanganate de potassium (figure 1).

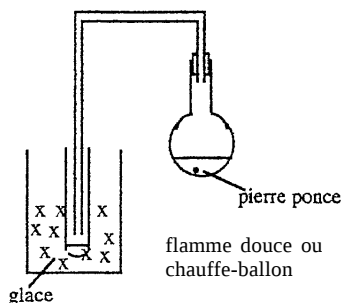


Figure 1

La coloration du permanganate commence à évoluer. Pour accélérer la réaction, porter à l'ébullition très douce, en recueillant le produit qui distille (refroidir le tube récepteur).

Au bout de deux minutes environ, la solution se décolore : les ions permanganate ont été réduits en ions manganèse (II) Mn^{2+} .

Caractérisation du produit formé :

a) il donne un précipité jaune en présence de 2,4-DNPH (quelques gouttes de distillat dans un mL de réactif) : c'est un dérivé carbonylé.

On peut, bien entendu faire barboter directement le produit qui distille dans une solution de 2,4-DNPH pour cette caractérisation.

Remarque sur la solution de 2,4-DNPH : elle est obtenue par dissolution, sous agitation, de 2 g de 2,4-dinitrophénylhydrazine dans un litre d'acide chlorhydrique de concentration égale à 2 mol.L^{-1} (cela peut prendre plus d'une demi-heure). Bannir les solutions réalisées à l'aide d'alcools, qui sont d'excellents solvants... pour les précipités de 2,4-dinitrophénylhydrazones aussi !

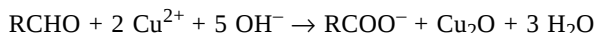
b) il donne un «miroir d'argent» en présence de réactif de Tollens (dans un tube très propre, verser quelques mL de réactif puis quelques gouttes de distillat, agiter pour homogénéiser le mélange, puis porter au bain-marie à $75\text{-}80^\circ\text{C}$ pendant cinq minutes) : c'est un aldéhyde.

Remarque sur le Réactif de Tollens (contenant les ions $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) : pour le préparer, prendre une solution de nitrate d'argent, par exemple à la concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; y ajouter une solution d'hydroxyde de sodium pour faire précipiter Ag_2O (AgOH , blanc est instable et personnellement, j'ai toujours vu directement la couleur gris brunâtre de Ag_2O). Ajouter alors une solution aqueuse d'ammoniac pour dissoudre le précipité. Attention : il faut opérer à la goutte près ! (Si on a ajouté un léger excès d'ammoniac, revenir en arrière en rajoutant un peu de nitrate d'argent).

c) il donne un précipité rouge brique d'oxyde de Cuivre (I) avec la liqueur de Fehling : dans un tube à essais, porter à l'ébullition 3 mL de solution de liqueur de Fehling : il ne se passe rien, le réactif est stable. Verser 1 mL de distillat : le précipité de Cu_2O se développe lorsque l'on reporte à l'ébullition.

Remarque sur la liqueur de Fehling : elle est vendue sous forme de kit de deux solutions que l'on mélange volume à volume au moment de

l'emploi (solution de sulfate de cuivre (II) d'une part, solution de tartrate double de sodium et de potassium en milieu basique ($\text{pH} > 13$) d'autre part) ; elle contient des ions cuprates $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ en équilibre avec des ions $[\text{CuT}_2(\text{OH})_4]^{6-}$, où T représente l'ion tartrate $[\text{OCO-CHOH-CHOH-COO}]^{2-}$. Les élèves ne connaissant pas les ions complexes, on peut tout aussi bien faire intervenir la demi-équation électronique mettant en jeu le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$, d'où l'équation-bilan :



• **Généralisation** : Les réactions sont réalisables, dans les mêmes conditions, avec le propan-1-ol ou le butan-1-ol. Seul, le test à la liqueur de Fehling est plus délicat (les aldéhydes obtenus sont peu solubles dans l'eau : un précipité apparaît cependant à la surface de séparation des deux liquides).

1.2. Oxydation des alcools secondaires

• **Oxydation du propan-2-ol par un défaut de solution oxydante**

Expérience : Le protocole est le même que pour l'éthanol. La décoloration du permanganate est immédiate à froid.

Caractérisation du produit formé :

Distiller quelques mL du produit formé (il n'y a pas besoin de refroidir autant le tube récepteur).

- a) il donne un précipité jaune en présence de 2,4-DNPH (quelques gouttes de distillat dans un mL de réactif) : c'est un dérivé carbonyle.
- b) le test avec le réactif de Tollens est négatif : il n'y a pas formation de «miroir d'argent», quel que soit le temps de séjour au bain-marie. Le produit formé est une cétone.

• **Généralisation** : La réaction est réalisable, dans les mêmes conditions, avec le butan-2-ol.

1.3. Essai d'oxydation des alcools tertiaires

• **Essai d'oxydation du 2-méthylpropan-2-ol par un défaut de solution oxydante**

Expérience : Le protocole est toujours le même : dans un ballon de 100 mL, verser 5 mL de 2-méthylpropan-2-ol, puis 15 mL de la solution de permanganate de potassium.

Aucune réaction ne se manifeste, même après avoir porté le mélange à douce ébullition (figure 2).

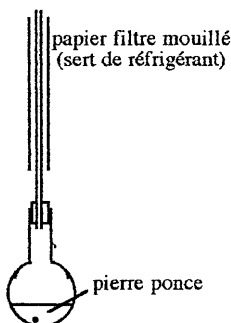


Figure 2

(On ne distille pas, puisque le permanganate ne se décolore pas).

- **Généralisation** : L'observation précédente est réalisable avec tous les alcools tertiaires.

2. OXYDATION DES DÉRIVÉS CARBONYLÉS

2.1. Oxydation des aldéhydes

- **Oxydation de l'éthanal par un défaut de solution oxydante**

Expérience : Dans un ballon de 50 mL, verser 1 mL d'éthanal en solution aqueuse à 50 %, puis 5 mL de la solution de permanganate de potassium (figure 3).

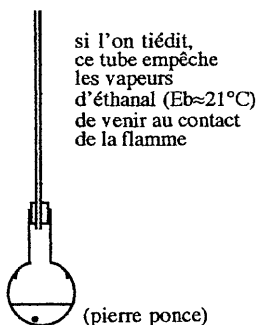


Figure 3

La coloration du permanganate évolue instantanément. Tiédir légèrement si besoin pour accélérer la réaction : la décoloration du permanganate est presque immédiate. Pas de possibilité de mise en évidence de l'acide formé, puisque le milieu réactionnel renferme de l'acide sulfurique.

● **Généralisation** : La réaction précédente est réalisable avec tous les aldéhydes, par exemple avec le propanal et le butanal.

2.2. Essai d'oxydation des cétones

● *Essai d'oxydation de la propanone*

Expérience : Dans un ballon de 50 mL, placer 1 mL de propanone et 5 mL de solution de permanganate. Aucune réaction ne se produit, même après ébullition du mélange (même montage que pour les alcools tertiaires).

● **Généralisation** : La même observation peut être faite avec la butanone, par exemple.

Remarques

1) Aucune manipulation avec une quantité stœchiométrique ou un excès d'oxydant n'est ici proposée. En effet, comme il a déjà été signalé, l'amphotérisation $3 \text{Mn}^{2+} + 2 \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$ intervient alors, et les concentrations sont telles que le ballon réactionnel se recouvre d'un dépôt brun brillant qu'il serait difficile à interpréter avec les élèves.

Dans les ouvrages d'expériences, les oxydations d'alcools primaires en acides par le permanganate de potassium sont décrites en milieu basique (généralement obtenu à l'aide de carbonate de sodium), avec formation de MnO_2 , qui doit être filtré avant concentration du milieu réactionnel et extraction en milieu acide. Une oxydation d'aldéhyde par le permanganate de potassium en milieu acide est également décrite : elle conduit également à la formation de MnO_2 , qui est ultérieurement réduit en ions Mn^{2+} par un barbotage de dioxyde de soufre, avant extraction de l'acide [4].

2) Ne sont décrites ici que les oxydations réalisées avec le permanganate de potassium. Celles faisant intervenir le dichromate de potassium sont plus faciles à maîtriser. Mais ne pas oublier le pouvoir cancérigène du dichromate solide (les solutions diluées de chromates et de dichromates ne sont pas dangereuses ; il faut évidemment se laver soigneusement en cas de contact avec la peau). Enfin, une excellente

méthode d'oxydation spécifique par l'eau de Javel des alcools secondaires en solution dans l'acide acétique est déjà décrite dans ce journal [5].

REMERCIEMENTS

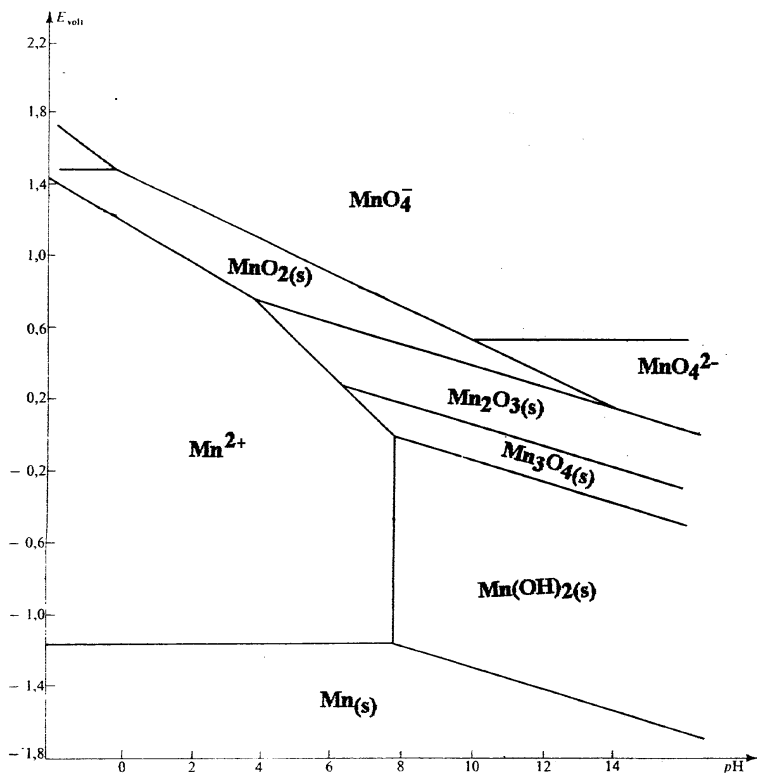
L'auteur remercie M. J.-P. FOULON pour les critiques constructives qu'il a bien voulu faire lorsque cet article était en cours de rédaction.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] INRS – Fiche toxicologique n° 180 ;
 - Tableau des maladies professionnelles, tableaux 10, 10 bis, 10 ter.
- [2] A. PICOT et M. CASTEGNARO - L'actualité chimique, 1989, n° 1, p. 12.
A. PICOT, J.-C. ZERBIB et M. CASTEGNARO - L'actualité chimique, 1993, n° 4, p. 44.
- [3] A. PICOT et P. GRENOUILLET - *La Sécurité en laboratoire de chimie et biochimie*, Technique et Documentation, Lavoisier, 1989.
- [4] A.-I. VOGEL - *A text-book of practical organic chemistry*, Longmans, 3^{ème} édition revue et corrigée, 1967, p. 355 et suivantes.
- [5] Y. BLANZAT et J.-P. FOULON - B.U.P. n° 678, 1985, p. 239.

NOTE DE LA RÉDACTION

Le diagramme potentiel-pH du manganèse ci-dessous montre bien qu'en milieu fortement oxydant (en excès d'ions MnO_4^-) le manganèse est réduit au degré IV sous la forme de MnO_2 ; le potentiel est alors imposé par le couple $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$. La réduction au degré II ne peut être obtenue qu'en milieu assez réducteur, donc en défaut d'ions MnO_4^- ; le potentiel est alors imposé par les couples carbonyle/alcool (ou acide/alcool).



Le diagramme potentiel-pH du manganèse est tracé pour une concentration en manganèse dissous de 1 mol.L^{-1} .