

Propriétés oxydantes du ferrate de potassium

par André FOUGEROUSSE
Maître de Conférences - Faculté de Chimie
Université Louis Pasteur
BP 296/R8 - 67008 Strasbourg Cedex

RÉSUMÉ

L'ion ferrate FeO_4^{2-} , facile à préparer en oxydant l'ion ferrique avec les hypochlorites ou les hypobromites en solution fortement alcaline, peuvent utilement remplacer l'ion permanganate ou les oxydes du chrome pour oxyder les alcools primaires ou secondaires, ainsi que les amines primaires.

Il est proposé un test de mise en évidence des trois classes d'alcool et une oxydation d'amine primaire en aldéhyde.

Les dérivés du chrome étant bannis des salles de travaux pratiques, en raison de leur toxicité, il était utile d'accéder à d'autres oxydants que le classique permanganate de potassium, dont l'utilisation a été particulièrement bien décrite dans cette revue par notre collègue Renée DANION-BOUGOT [1].

L'ion ferrate FeO_4^{2-} est un dérivé du fer(VI) peu connu. Son domaine d'existence est très restreint et se limite aux solutions aqueuses très alcalines. En effet, il oxyde rapidement l'eau en milieu neutre, contrairement à MnO_4^{2-} et $C_2O_7^{2-}$. Le potentiel normal du couple FeO_4^{2-} / Fe^{3+} est de + 2,2 volts.

Cet ion a été décrit pour son aptitude à oxyder les alcools primaires et secondaires, respectivement en aldéhydes et cétones, ainsi que les amines primaires en aldéhydes [2], [3].

Ces oxydations se réalisant rapidement, à température ordinaire, et se manifestant par un changement de couleur très net, elles constituent un test commode, réalisable dans les conditions des concours du CAPES et de l'Agrégation.

1. PRÉPARATION DU RÉACTIF

Le principe de la préparation consiste à oxyder les ions ferrique Fe^{3+} par les hypochlorites ou les hypobromites [4].

La manipulation du dibrome étant plus pratique que celle du dichlore, compte tenu des quantités nécessaires en volume pour ce dernier, nous avons préféré faire appel aux hypobromites.

En prenant les précautions d'usage (blouse, lunettes, gants, hotte...), on procède de la façon suivante.

Dans un erlen de 100 mL on place 15 mL d'eau, dans lesquels on dissout, sous agitation magnétique, 6 g de potasse en pastilles. Lorsque la solution est limpide, on ajoute lentement 1 mL de dibrome pur, en agitant vigoureusement, puis 10 g supplémentaires de potasse en pastilles. Il n'est pas nécessaire de contrôler et de réguler la température.

Lorsque toute la potasse a disparu, on ajoute 1 g de nitrate ferrique $Fe(NO_3)_3$. Au bout de quelques minutes, on observe la formation des ions ferrate FeO_4^{2-} qui colorent le milieu en violet foncé. Ce mélange (ou suspension) est appelé milieu initial.

Cette préparation peut se résumer par l'équation :



2. OXYDATION DES ALCOOLS

2.1. Préparation de la solution-test

La solution utilisée pour les tests d'oxydation est obtenue en prélevant 6 mL de la liqueur surnageante du milieu initial, et en les plaçant dans 20 mL d'eau.

2.2. Réalisation des tests d'oxydation

Toutes les réactions sont assez rapides (quelques minutes) et réalisables à température ordinaire. Il est toutefois possible d'en accélérer le cours en chauffant pendant quinze à vingt secondes au bec Bunsen.

Le choix des quantités relatives de réactant et de réactif est déterminé par la nécessité d'avoir le ferrate en défaut par rapport à l'espèce à oxyder. Mais cette dernière ne

doit pas être en grand excès, car elle est susceptible de dissoudre le précipité d'hydrazone qui est utilisé pour montrer que la réaction d'oxydation a bien eu lieu.

On place 3 mL de solution-test dans quatre gros tubes à essais, dont l'un servira de témoin :

- tube 1 : 3 mL de solution-test + 5 gouttes d'alcool primaire
- tube 2 : 3 mL de solution-test + 5 gouttes d'alcool secondaire
- tube 3 : 3 mL de solution-test + 5 gouttes d'alcool tertiaire
- tube 4 : 3 mL de solution-test

Le principe du mode opératoire est le suivant :

3 mL de solution-test violette + 5 gouttes d'alcool		
agitation	↓	étape
vigoureuse	↓	d'oxydation

- disparition de la couleur violette
- apparition du précipité brun de $Fe(OH)_3$

versé dans	↓	étape de mise
2,4-DNPH	↓	en évidence
apparition du précipité jaune-orange de l'hydrazone s'il y a eu oxydation		

a - Dans le tube 1

Après avoir ajouté 5 gouttes d'un alcool primaire (éthanol, butan-1-ol, 3-méthylbutan-1-ol, alcool benzylique...), on agite vigoureusement à la main. Au bout de quelques minutes, la coloration violette s'atténue et est remplacée par la couleur brune due au précipité d'hydroxyde ferrique.

On verse le tout dans un tube à essais contenant 2 mL de solution de 2,4-DNPH préparée selon la référence [1] (2 g de 2,4-DNPH dans un litre d'une solution de HCl à 2 moles par litre). La quantité d'acide présent permet de neutraliser la potasse, de dissoudre les ions ferrique et de faire apparaître le trouble dû à la formation (parfois lente) de la 2,4-dinitrophénylhydrazone insoluble de l'aldéhyde résultant de l'oxydation de l'alcool primaire.

Variante : l'aldéhyde formé peut être mis en évidence au moyen de la liqueur de Fehling. On procède alors de la façon suivante :

- on ajoute 10 gouttes d'alcool primaire à 3 mL de solution-test,
- après agitation et décoloration, on ajoute 3 mL de liqueur de Fehling,
- on chauffe environ une minute au bec de gaz. Après décantation on observe le dépôt rouge de l'oxyde cuivreux.

b - Dans le tube 2

On répète les mêmes opérations avec 5 gouttes d'un alcool secondaire (butan-2-ol, 2-méthylpropan-1-ol...). On observe que la décoloration a lieu après un temps d'agitation généralement plus long qu'avec les alcools primaires. Il arrive que la précipitation de l'hydrazone mette quelques minutes pour bien se développer.

c - Dans le tube 3

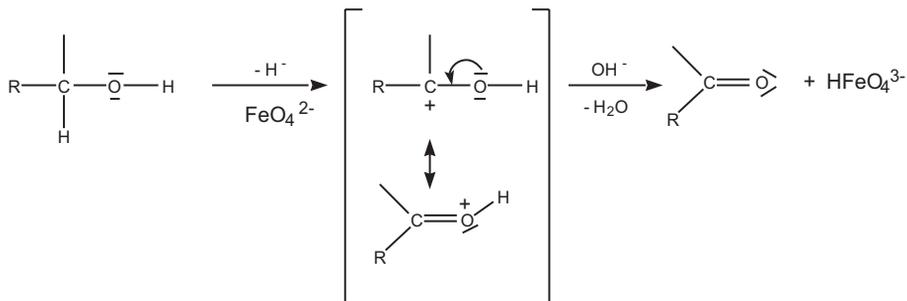
On ajoute 5 gouttes d'un alcool tertiaire (t-butanol, alcool t-amylque...) dans les 3 mL de solution-test. La décoloration ne se produit pas à température ambiante. L'alcool résiste bien à un chauffage modéré, mais donne lieu à la décoloration si l'on chauffe à ébullition.

d - Dans le tube 4

Dans le tube 4 qui a servi de témoin, on peut ajouter les 2 mL de solution de 2,4-DNPH pour observer que l'on obtient une solution jaune-orange qui reste limpide.

3. MÉCANISME DE L'OXYDATION DES ALCOOLS [2]

L'étape d'oxydation consiste en l'arrachement d'un hydrure sur l'atome de carbone porteur de la fonction alcool :

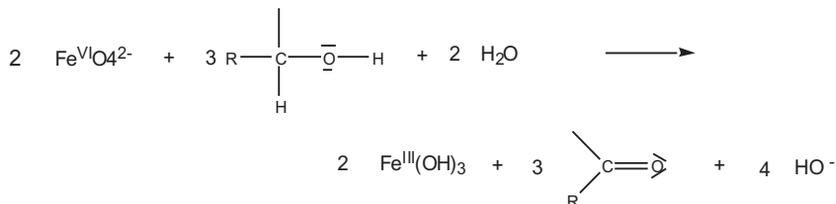


L'expérience montre que la réaction est instantanée lorsque le groupe R est un système aromatique (alcool benzylique par exemple) et s'effectue avec de très bons rendements. Le ferrate de potassium apparaît ainsi comme un excellent oxydant pour la préparation d'aldéhydes aromatiques : cinnamaldéhyde, véraldéhyde, vanilline, p-anisaldéhyde...

L'évolution des dérivés du fer est décrite par la suite des réactions suivantes :



d'où l'équation bilan :



4. OXYDATION DES AMINES PRIMAIRES

Les auteurs de la référence [2] rapportent l'oxydation de la benzylamine en benzaldéhyde en une minute, avec un rendement de 70 %. On procède comme auparavant :

- on ajoute 10 gouttes de benzylamine à 3 mL de solution-test,
- après agitation et décoloration, qui peut être accélérée par un chauffage de trente secondes, on peut mettre en œuvre les deux mises en évidence :

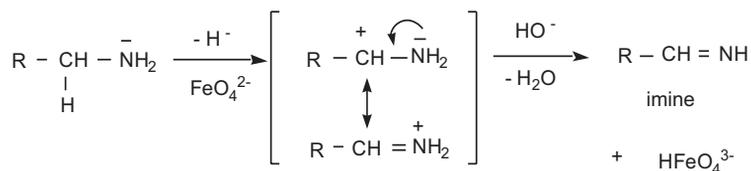
a - 2,4-DNPH

- la moitié du milieu réactionnel est ajoutée à 2 mL de solution du réactif,
- on observe l'apparition du précipité dense d'hydrazone.

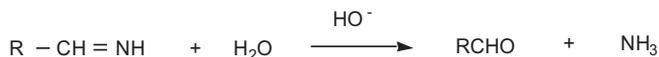
b - Fehling

- à l'autre moitié du milieu réactionnel on ajoute 3 mL de liqueur de Fehling,
- on chauffe pendant une minute,
- après décantation, on observe le dépôt rouge de Cu_2O

On peut refaire les mêmes réactions avec la n-butylamine, mais il faut chauffer pendant l'étape d'oxydation. Le mécanisme peut être décrit de la façon suivante :



L'hydrolyse de l'imine conduit à l'aldéhyde :

**CONCLUSION**

Compte tenu de la commodité de préparation du ferrate de potassium et de ses bonnes aptitudes à oxyder les alcools primaires et secondaires, ainsi que les amines primaires, nous disposons d'un excellent réactif qui permet d'illustrer facilement ces réactions d'oxydation, dans les conditions des concours et également dans les expériences de cours.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Mesdemoiselles Delphine MATIRON, professeur certifié stagiaire, et Karine BOURDIOL, étudiante, de l'IUFM d'Alsace, qui ont effectué les premiers essais.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. DANION-BOUGOT - BUP n° 764, p. 887, 1994.
- [2] R.J. AUDETTE - Tetrahedron Letters n° 3, p. 279, 1971.
- [3] Y. TSUDA - Chemistry Letters, p. 1397, 1978.
- [4] G.W. THOMPSON - Journal of the American Chemical Society n° 73, p. 1379, 1951.