

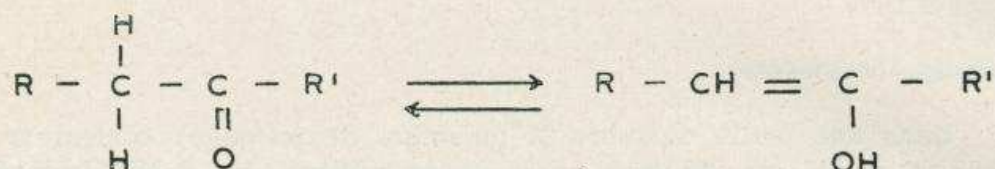
**Détermination des taux
céto-énoliques
dans l'eau
par la méthode d'écoulement**

par

J. JULLIEN* et A. NATTAGHE

(*) Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay.

On sait depuis très longtemps que les cétones existent en équilibre sous deux formes dites tautomères : la forme cétonique et la forme énolique :



On sait également, et d'une manière semi-quantitative, que l'équilibre précédent est en faveur de la forme cétonique pour la majorité des monocétones et en faveur de la forme énolique pour les dicétones.

Par contre l'examen de la littérature montre que les données quantitatives précises sur les taux céto-énoliques dans l'eau sont rares.

La plupart des méthodes employées (physiques ou chimiques) sont très approchées et donnent des résultats non satisfaisant, et souvent grossièrement éloignés les uns des autres.

Les méthodes physiques ne peuvent être prises en considération car des données sûres sur la réfraction ou l'absorption de la lumière des deux tautomères manquent ; et il est très dangereux de bâtir sur la supposition que des composés de constitutions analogues manifestent « exactement » le même comportement dans l'absorption.

Parmi les méthodes chimiques qui ont été publiées, la titration de l'acide que constitue la forme énolique selon SEIDEL (1) est apparue aussi bien théorique que pratiquement inutilisable.

Dans les travaux plus récents, la bromation de la forme énolique est à la base des procédés utilisés. A cause du rapide établissement de l'équilibre céto-énolique il est nécessaire de conduire la bromation dans le temps le plus court possible (quelques dixièmes de secondes).

Parmi les méthodes physiques qui ont été utilisées pour déterminer les taux céto-énoliques dans l'eau et étudier quantitativement la bromation des réactions rapides, il faut citer : la méthode d'écoulement employée par plusieurs chercheurs et en particulier par SCHWARZENBACH et ses collaborateurs (2). J.E. DUBOIS et ses collaborateurs (3,4,5) ont utilisé la méthode d'asservissement chimique et physique simultanés et isolé pour mesurer la vitesse d'addition extrêmement rapide du brome sur les doubles liaisons et ont déterminé les taux céto-énoliques pour une série de cétones, la quantité de brome nécessaire à l'addition avec l'énol est produite par électrolyse et sa concentration qui est égale à celle de l'énole est déterminée par la méthode coulométrique.

Nous nous sommes proposés de déterminer quantitativement les taux céto-énoliques pour une série de cétones, qui nous intéressaient particulièrement. Nous avons choisi la méthode d'écoulement qui est peut-être moins précise mais d'une réalisation plus simple, nous avons

pu simplifier énormément l'appareil utilisé par SCHWARZENBACH ; l'appareil ainsi modifié est réalisable dans tous les laboratoires et avec des matériels courants.

Principe de mesure.

Dans une petite chambre M (chambre de mélange) coulent trois liquides A.B.C., le mélange après avoir traversé les deux électrodes E_1 , E_2 arrive dans un récipient D. (Fig. I).

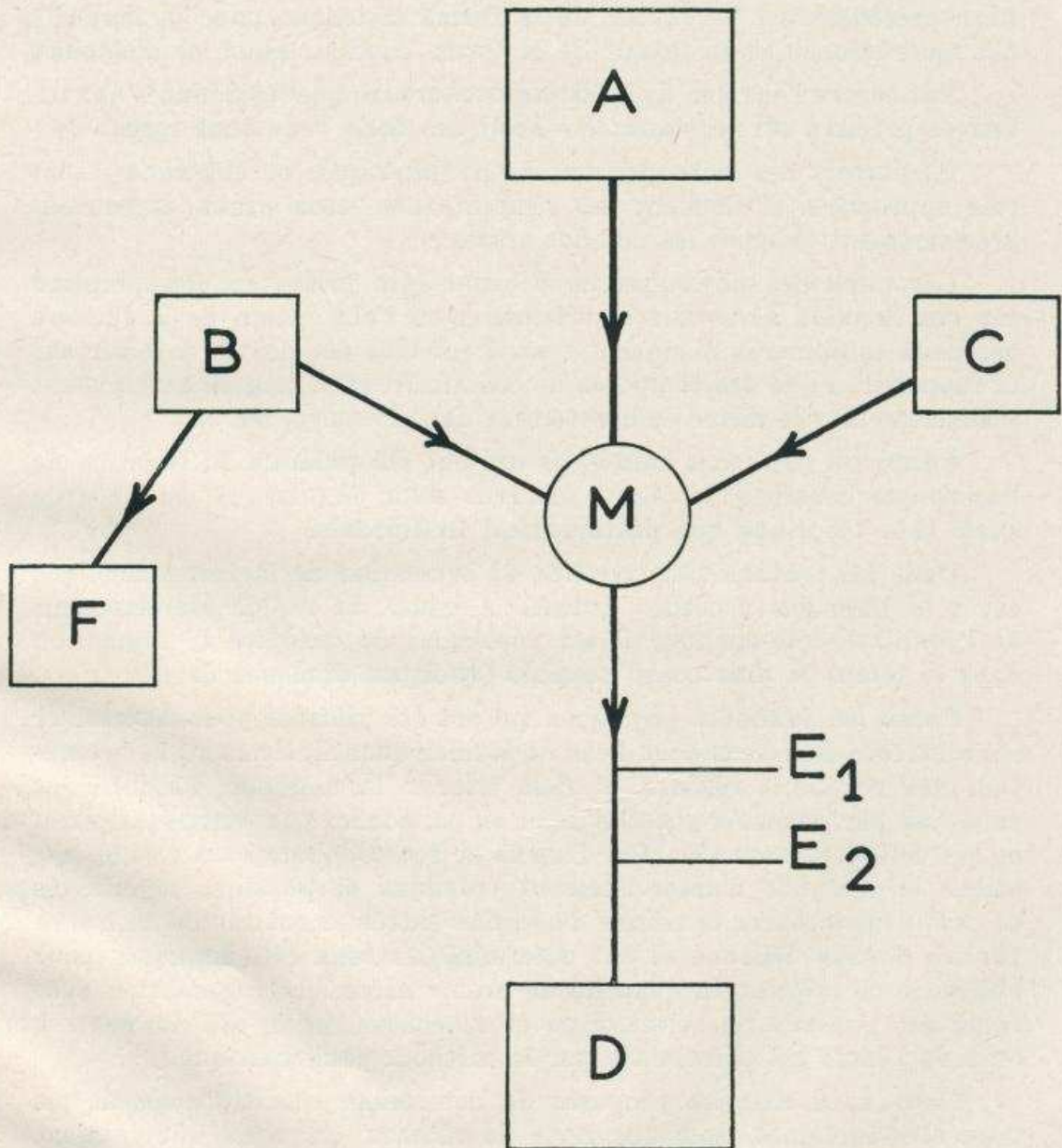


Fig. I

Récipient A : Contient le liquide d'entraînement qui est la plupart du temps de l'eau distillée et qui peut être remplacé par un autre liquide inerte vis-à-vis du brome.

Le liquide A ayant un débit important (4 à 5 litres par heure) mélange en M les deux autres liquides B et C en courant constant d'environ 300 cm³ par heure.

Liquide C : Solution du mélange des tautomères à une concentration très variable suivant les cétones (0,001 - 0,1 mole/l). Avec 0,1 N ClK comme indicateur. Cette solution peut également contenir d'autres substances de manière à avoir un pH constant et connu.

Liquide B : Solution de bromate et bromure, en mélange avec une solution tamponnée d'acide ($\text{SO}_4 \text{H}_2 + \text{SO}_4 \text{K}_2$) (pH : 1 — 3). Le brome libre se développe dans cette solution et la vitesse d'apparition de brome est proportionnelle à l'acidité et la concentration en bromate. La concentration en brome augmentant lentement avec le temps il vient enfin le moment où la liqueur B de la chambre de mélange amène la quantité de brome correspondante exactement à la teneur en émol de C. Ce point équivalent est reconnu par un saut brusque de potentiel.

Pour déterminer la teneur en émol il suffit de calculer les concentrations de la cétone et du brome dans la chambre de mélange.

Au point équivalent la solution B est évacuée dans le récipient F dans lequel se trouve une certaine quantité d'acétate de sodium, le pH de la solution remonte et une libération ultérieure du brome est ainsi impossible ; on a alors tout le temps nécessaire pour doser le brome dans cette solution (Br_2).

La détermination de la composition du mélange de C et B dans la chambre de mélange (ou dans le récipient D) s'effectue de façon suivante : la solution D est fortement acidifiée et additionnée d'acétone (pour fixer le brome en excès) on détermine avec le $\text{NO}_3 \text{Ag}$ et la méthode potentiométrique la concentration de $(\text{Cl}^-)_D$ et $(\text{Br}^-)_D$ dans la solution D.

De la même façon on détermine la concentration du Br^- dans B (après avoir acidifié et additionné d'acétone) $(\text{Br}^-)_B$, et la concentration du ClK dans C, $(\text{Cl}^-)_C$.

Si nous appelons les dilutions des solutions de B et C dans la chambre de mélange respectivement V_B et V_C on peut écrire :

$$V_B = \frac{(\text{Br}^-)_B}{(\text{Br}^-)_D} \quad V_C = \frac{(\text{Cl}^-)_C}{(\text{Cl}^-)_D}$$

En désignant la concentration moléculaire en brome élémentaire dans F par $(\text{Br}_2)_F$ et la concentration de la substance énoisable dans C par (Sc) (déterminé par la pesée), la teneur en énoï se calcule par :

$$\% \text{ d'énoï} = \frac{100 \times (\text{Br}_2)_F}{(\text{Sc})} \frac{V_C}{V_B}$$

Appareil de mesure.

Les appareils utilisés précédemment nous ont parus trop compliqués et presque impossibles à réaliser, surtout avec les renseignements très incomplets donnés par leurs auteurs.

Nous avons construit un appareil extrêmement simple répondant parfaitement aux exigences de la mesure dont la fidélité et la précision sont aussi bonnes que celles des précédents ; et à notre avis il présente sur l'appareil utilisé par SCHWARZENBACH les avantages suivants :

- 1) Il est certainement de beaucoup plus facile à réaliser.
- 2) L'homogénéité du mélange dans la chambre M de l'appareil utilisé par SCHWARZENBACH est assurée par la création d'un régime d'écoulement tourbillonnaire, nous avons remplacé ceci par une simple agitation mécanique à l'aide d'un petit moteur dont l'axe est solidaire d'un fil de platine dont le mouvement rotatoire joue le rôle d'un agitateur.
- 3) Le point équivalent déterminé par un saut de potentiel (Pt. calomel) n'est pas très net pour les cétones très faiblement énoïsées.

Nous avons employé deux électrodes de Pt et un appareillage très simple (Dead stop end point) nous permettant sans ambiguïté la détermination de ce point. La sensibilité de cet appareil est de l'ordre de 10^{-6} — 10^{-7} mole de Brome par litre légèrement supérieur aux électrodes (Pt-calomel). (Fig. IV).

Description.

Les récipients A, B, C sont constitués par trois tubes horizontaux identiques (longueur 60 cc, volume 210 cc).

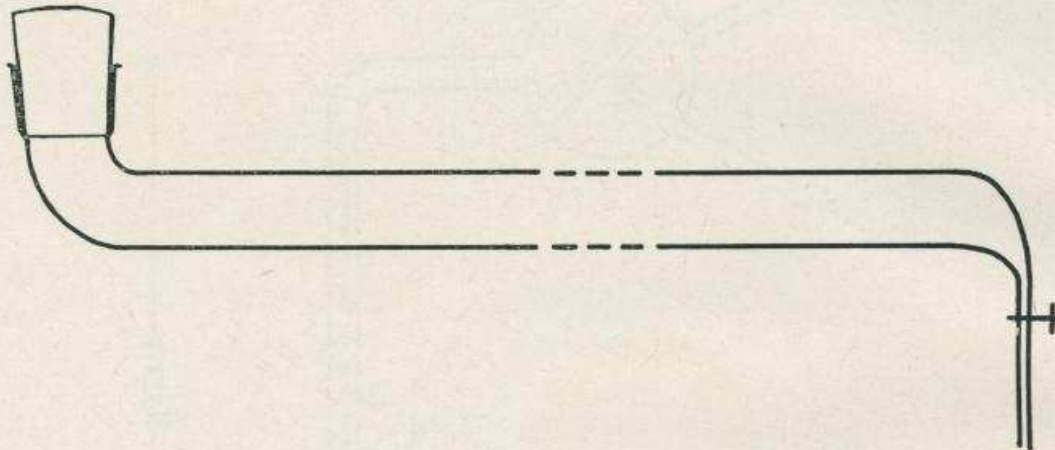


Fig: II

Le tube B possède à son extrémité deux robinets (le deuxième robinet est mis en relation avec le récipient F).

Ces trois tubes horizontaux peuvent se déplacer verticalement sur une tige métallique verticale, ce qui permet une variation commode de leur débit.

Les trois robinets de ces trois récipients sont mis en relation avec la chambre de mélange à l'aide de tuyaux de polyvinyle et trois rodages fins (double zéro).

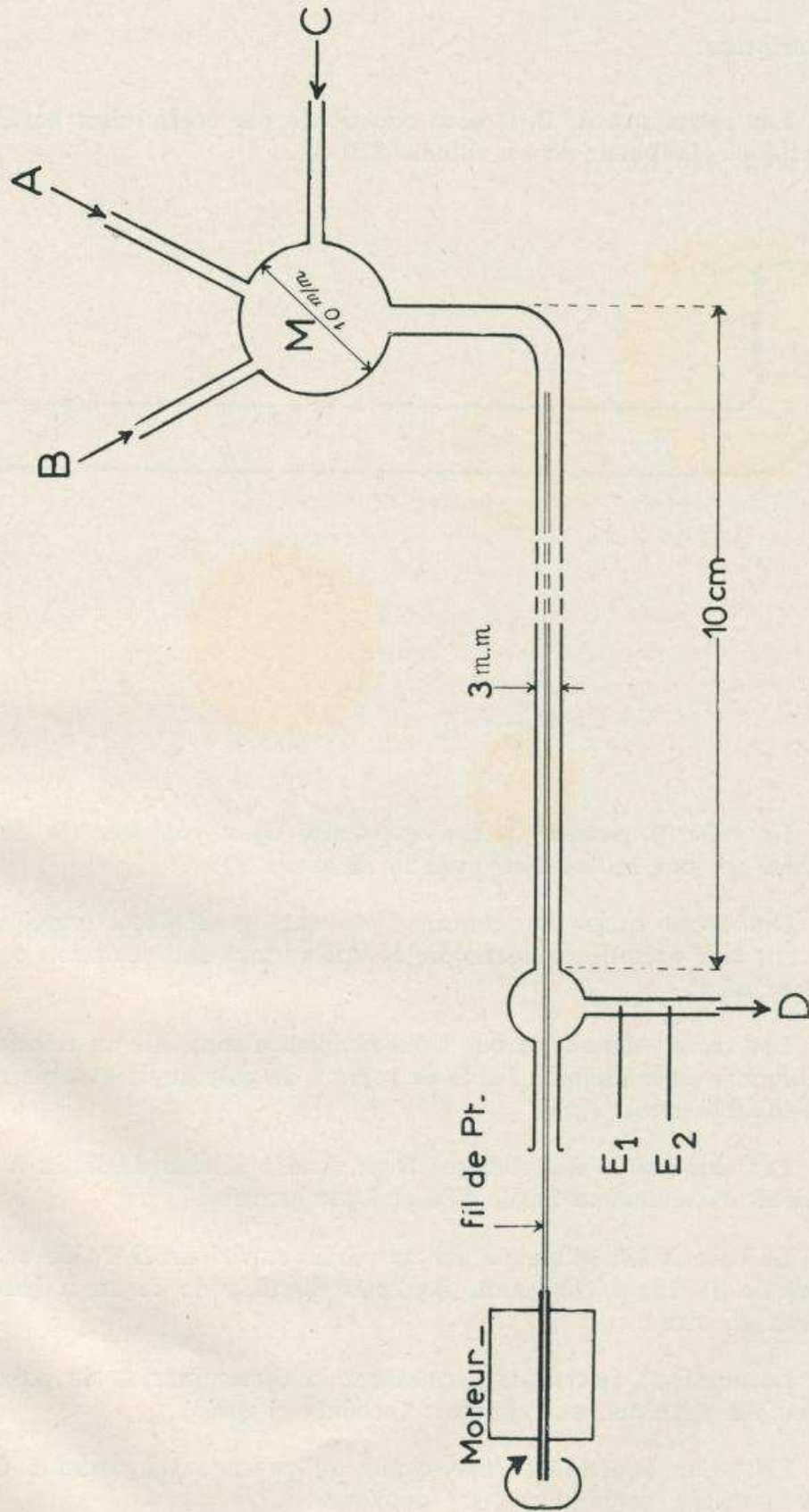
Les extrémités des rodages B et C sont étirées de façon à établir un débit extrêmement faible (300 cm^3 par heure).

Le tube A est alimenté par sa partie supérieure à l'aide d'un récipient de 10 litres contenant de l'eau distillée de façon à garder un niveau constant.

Le montage électrique permettant la détermination du point équivalent est extrêmement simple : (schéma ci-après).

Le point équivalent correspond au passage du courant dans le galvanomètre, sensibilité 10^{-9} ampères.

Fig: III



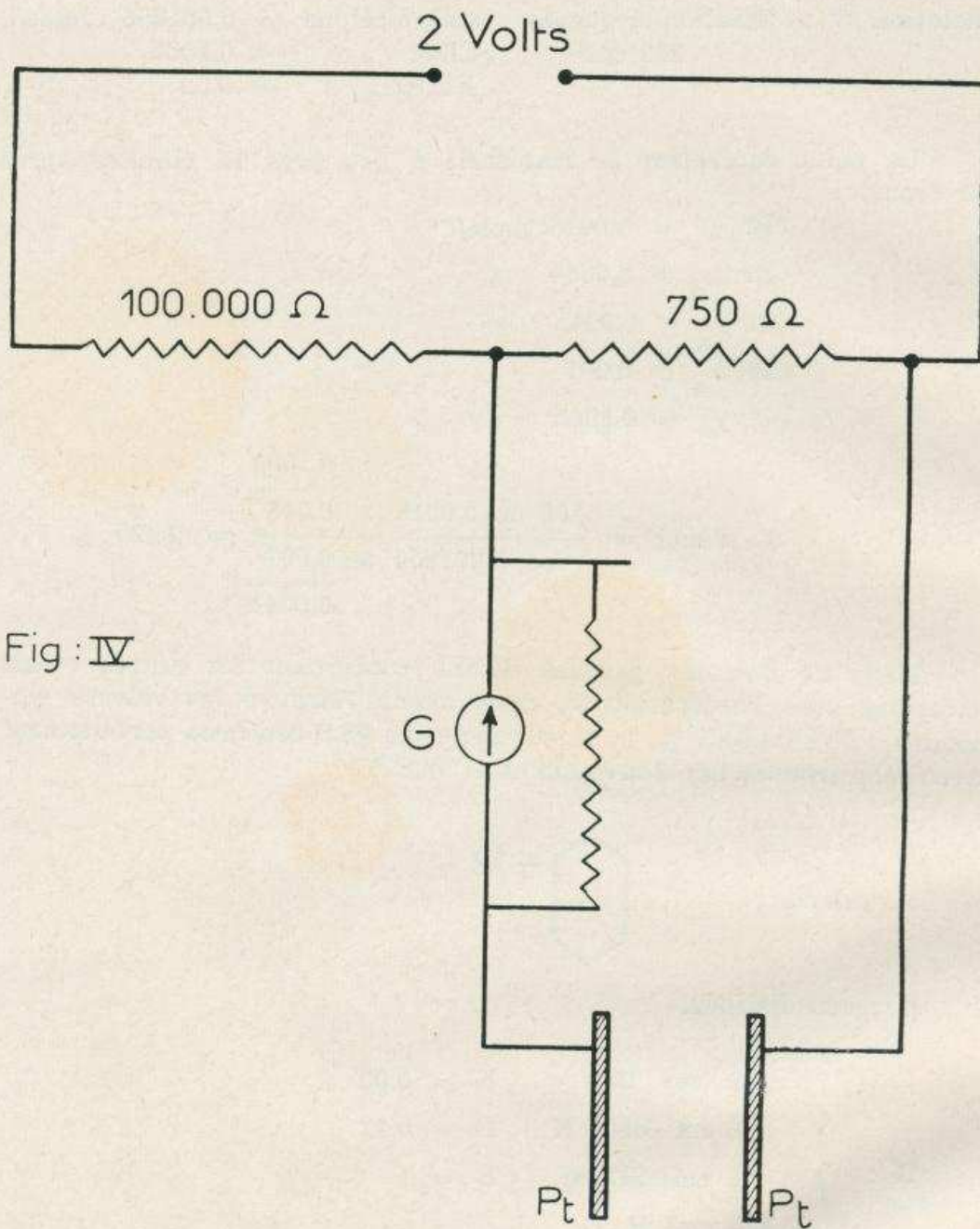


Fig : IV

Résultats obtenus.

Acétylacétone

Solution A : l'eau distillée.

Solution B :	}	40 cm ³ BrK	N = 0,505	
		20 cm ³ BrO ₃ K	= 0,02	mole/l.
		10 cm ³ SO ₂ H ₂	N = 1	
		+ 130 cm ³ H ₂ O		

Solution C :	Solution aqueuse	acétylacétone	= 0,001856 mole/l.
	200 cm ³	ClNa	= 0,1005
		NaOH	= 0,02

Le point équivalent se manifeste à peu près 15 minutes après le départ :

$$(\text{Br}_2)_F = 0,0018 \text{ mole/l.}$$

$$(\text{Br}^-)_D = 0,0044 \text{ »}$$

$$(\text{Cl}^-)_D = 0,0045 \text{ »}$$

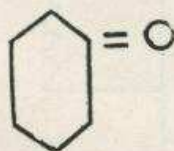
$$(\text{Br}^-)_B = 0,097 \text{ »}$$

$$(\text{Cl}^-)_C = 0,1005 \text{ »}$$

$$\% \text{ d'énol} = \frac{100 \times 0,0018 \times \frac{0,1005}{0,0045}}{0,001856 \times \frac{0,097}{0,0044}} = 98,25 \%$$

Nous ne donnons pas les détails concernant les autres essais effectués avec l'acétylacétone, nous avons retrouvé les valeurs suivantes : 99,45, 99,15 %, la valeur moyenne 98,9 concorde parfaitement avec celle trouvée par SCHWARENBACH 98,8 %.

Cyclohexanone :



A : eau distillée.

B :	}	20 cm ³ BrK	N = 0,05
		6 cm ³ BrO ₃ K	N = 0,12
		4 cm ³ SO ₄ H ₂	N = 1
		120 cm ³ H ₂ O	

C : cyclohexanone = 0,645.

le point équivalent se manifeste après 15 minutes environ.

$$(\text{Br}_2)_F = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l.}$$

Par des essais multiples nous avons réussi à avoir des débits extrêmement constants pour les solutions B et C à 1 % près au

maximum, ce qui simplifie énormément le travail étant donné que V_C sera égal à V_B à $\pm 1 \%$ donc

$$\% \text{ d'énol} = 100 \frac{(\text{Br}_2)_F}{(\text{Sc})}$$

pour la cyclohexanone nous trouvons :

$$\% \text{ d'énol} = \frac{100 \times 1,25 \times 10^{-4}}{0,6448} = 1,94 \cdot 10^{-2}$$

Nous avons reproduit cette valeur dans un deuxième essai :

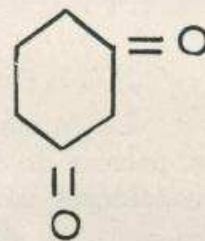
$$\% \text{ d'énol} = 1,98 \cdot 10^{-2} \%$$

Cyclohexandione 1-3

A : eau distillée.

B : $\left\{ \begin{array}{l} 40 \text{ cm}^3 \text{ Br K} = 0,0505 \\ 20 \text{ cm}^3 \text{ Br O}_3 \text{ K N} = 0,12 \\ 10 \text{ cm}^3 \text{ SO}_4 \text{ H}_2 \text{ N} = 1 \\ + 130 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ O} \end{array} \right.$

C : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cyclohexandione} = 0,0008714 \text{ mole/l.} \\ \text{Cétone} = 0,0017428 \text{ carbonyle/l.} \\ \text{ClNa} = 0,1 \text{ mole/l.} \end{array} \right.$



$$(\text{Br}_2)_F = 0,00175 \text{ mole/l.}$$

$$V_C = 21,276$$

$$V_B = 21,5$$

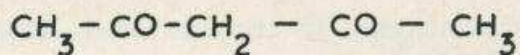
$$\% \text{ d'énol} = \frac{100 \times 0,00175 \times 21,276}{0,0017428 \times 21,5} = 99,4 \%$$

Nous avons répété cette mesure en prenant $V_C = V_B$, nous trouvons :

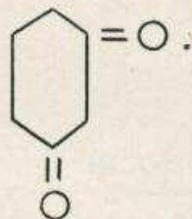
$$\% \text{ d'énol} = 100,4 \%$$

REMARQUE

En vérité le $\%$ d'énol est de 200 $\%$, c'est-à-dire les deux carbonyles sont à 100 $\%$ énolisés, tandis que pour les dicétones 1-3 correspondantes dans la série aliphatique (acétylacétone) seulement un des deux carbonyles est énolisé.



100 %



200 %

Cyclohexanedione 1-4



La faible quantité de cette dicétone que nous possédions ne nous a permis de faire qu'un seul essai, donc la valeur trouvée peut être considérée comme un ordre de grandeur

% d'énol = très approximativement 10^{-2} %

donc de même ordre de grandeur que la cyclohexanone.

Cyclohexanone dans $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ 75 %

A	}	$\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ 75 %	
		20 cm ³ BrK	N = 0,5
B	}	8 cm ³ BrO ₃ K	N = 0,12
		5 cm ³ SO ₄ H ₂	N = 1

complété à 250 cm³ avec l'eau distillée

C	}	9,478 g cyclohexanone
		4,1 g CH ₃ COO Na cristallisé

complété à 100 cm³ par un mélange de eau-acide acétique contenant 75 % d'acide acétique CNa = 0,1.

équilibre après 8 minutes

$$(\text{Br}_2)_F = 0,34 \quad 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$V_C \neq V_B$$

$$(\text{S}_C) = 0,967 \text{ mole/l}$$

$$\% \text{ d'énol} = \frac{0,34 \times 10^{-4} \times 100}{0,967} = 3,5 \times 10^{-3} \%$$

$$\% \text{ d'énol } \left\{ \begin{array}{l} \text{dans l'eau } 1,96 \cdot 10^{-2} \% \\ \text{dans l'eau acide acétique } 3,5 \cdot 10^{-3} \% \end{array} \right.$$

Diisopropylcétone : dans $\text{CH}_3 \text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ 75 %

$$\begin{array}{l} \text{A } \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{COOH} - \text{H}_2\text{O} \quad 75 \% \\ 20 \text{ cm}^3 \text{ BrK} \quad \quad \quad \text{N} = 0,5 \\ 10 \text{ cm}^3 \text{ BrO}_3 \text{K} \quad \quad \quad \text{N} = 0,12 \\ 6 \text{ cm}^3 \text{ SO}_4 \text{H}_2 \quad \quad \quad \text{N} = 1 \end{array} \right. \end{array}$$

complété à 250 cm³ avec de l'eau distillée

$$\text{C } \left\{ \begin{array}{l} 4,836 \text{ g d'isopropylcétone} \\ 4,1 \text{ g CH}_3 \text{COO Na cristallisé} \\ \quad \quad \quad 0,01 \text{ molgr ClK} \end{array} \right.$$

complété à 100 cm³ avec un mélange d'eau acide acétique 75 %
le point équivalent 18 minutes environ

$$S_c = 0,424 \text{ mole/l}$$

$$(\text{Br})_F = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$V_c \# V_3$$

$$\% \text{ d'énol} = \frac{100 \times 1,9 \times 10^{-4}}{0,424} = 4,4 \cdot 10^{-2} \%$$

La méthode d'écoulement que nous avons pu mettre en œuvre nous a permis d'une part de reproduire certains résultats de SCHWARZENBACH avec un très bonne précision et d'autre part de mesurer le taux céto-énolique, pour une série de cétones et dicétones qui nous intéressaient particulièrement, dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide acétique (eau-acide acétique 25-75 % en volume).

Les résultats ont pu être obtenu grâce à un appareil de notre fabrication, qui est extrêmement simple et de réalisation très courante. Cet appareil doit permettre de déterminer, dans un domaine voisin à celui qui nous a intéressé dans ces recherches, l'évolution et le degré d'avancement des réactions rapides.

BIBLIOGRAPHIE

1. SEIDEL — *Ber.* 1936, 69, 650.
2. SCHWARZENBACH — *Helv. Chim. Acta*, 1947, 30, 663.
3. J.E. DUBOIS, G. MOUVIER et P. ALIAS — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 209.
4. W. WALISCH et J.E. DUBOIS — *Chem. Ber.*, 1959, 92, 1028.
5. W. WALISCH — *Chem. Ber.*, 1960, 93, 1481.

**Etude quantitative
de la réaction d'oximation**

Par

A. NATTAGHE et A. PETITJEAN

(Laboratoire de Chimie)

