

N° 84. — Dosage iodométrique de solutions d'hydrure d'aluminium  
et de lithium,  
par Hugh FELKIN.

Bull. Soc. Chim. France 347-348 (1951)

Comme les solutions d'organo-magnésiens, les solutions étherées d'hydrure d'aluminium et de lithium peuvent être aisément dosées par iodométrie.

L'hydrure double d'aluminium et de lithium,  $\text{LiAlH}_4$ , découvert en 1947 par FINHOLT, BOND et SCHLESINGER (1), est actuellement un réactif très employé en chimie organique pour effectuer la réduction de différents groupements fonctionnels dans les conditions de la réaction de GRIGNARD (2). C'est ainsi notamment que nous avons utilisé ce réactif pour réduire sélectivement une seule fonction dans certains composés comportant deux fonctions différentes (3). Ces réductions sélectives nécessitent le plus souvent l'emploi d'une solution étherée de  $\text{LiAlH}_4$  de titre exactement connu, afin d'éviter tout excès de réactif.

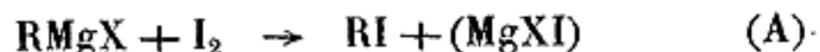
La seule méthode de dosage décrite (1, 4) consiste à évaporer la solution de  $\text{LiAlH}_4$  à sec sous pression réduite, puis à mesurer, dans un appareil pour détermination des hydrogènes mobiles (ZEREWITINOFF) (5), le volume d'hydrogène dégagé par l'action d'un excès d'eau sur le réactif :



Nous avons constaté que cette méthode ne fournit pas toujours de bons résultats, si l'on n'a pas soin de prendre certaines précautions. Dans le cas de solutions relativement concentrées de  $\text{LiAlH}_4$  ( $\geq 0,5\text{M}$ ), il est nécessaire, pour obtenir des résultats concordants, de modérer la réaction en recouvrant le résidu sec obtenu après évaporation de l'éther par un solvant inerte (éther butylique, par exemple) et en effectuant la décomposition du réactif avec un mélange eau-dioxanne. En outre, les résultats sont meilleurs lorsque toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère d'azote. Par contre, dans le cas de solutions plus diluées ( $\leq 0,3\text{M}$ ), même en observant toutes ces précautions, les résultats sont souvent aberrants, surtout lorsque la solution à doser contient des complexes du type  $\text{LiAl(OR)}_4$ .

Ces inconvénients, ainsi que le temps relativement long nécessité par chaque opération, nous ont incité à chercher une méthode plus simple pour le dosage de solutions étherées de  $\text{LiAlH}_4$ .

Or, l'analogie qui existe entre l'action des organo-magnésiens et celle de l'hydrure double laissait prévoir que celui-ci réagirait avec une solution d'iode de la même manière que les organo-magnésiens. On sait en effet qu'une des méthodes les plus commodes pour doser une solution d'organo-magnésien consiste à faire agir celle-ci sur une solution benzénique d'iode et à doser en retour l'iode en excès (6,7). Lorsqu'il y a un excès suffisant d'iode (4 mol) les organo-magnésiens réagissent uniquement (7, 8) suivant l'équation :



Ce n'est que lorsque l'excès d'iode est insuffisant (7) qu'il se produit simultanément la réaction



La réaction d'une molécule de  $\text{LiAlH}_4$  avec un excès d'iode (4 mol par mol de  $\text{LiAlH}_4$ ) consomme exactement deux molécules d'iode et a vraisemblablement lieu suivant l'équation :



Cette réaction est analogue à la réaction (B). Même en présence d'un grand excès d'iode (jusqu'à dix fois la quantité théorique), nous n'avons jamais pu mettre en évidence une réaction telle que



qui serait analogue à la réaction normale (A) des organo-magnésiens avec un excès suffisant d'iode.

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode, nous avons procédé de deux façons différentes : d'une part, en comparant les résultats qu'elle fournit avec ceux obtenus par la méthode gazométrique ; d'autre part, en décomposant partiellement une solution étherée de  $\text{LiAlH}_4$ , préalablement dosée, au moyen de quantités connues d'acétone, d'acétate d'éthyle ou d'aldéhyde benzoïque, et en dosant par les deux méthodes l'hydrure double en excès. Dans tous les cas, la quantité de  $\text{LiAlH}_4$  décomposée correspond (aux erreurs expérimentales près) à la quantité stœchiométrique établie par NYSTROM et BROWN (9) (1/4 mol par fonction carbonyle et 1/2 mol par fonction ester). Une modification de cette technique, comportant notamment l'emploi d'un solvant moins volatil, pourrait éventuellement constituer une méthode de dosage des « groupements réductibles » d'une molécule, par exemple de la fonction cétone.

A condition d'employer un excès suffisant d'iode, la méthode décrite permet de doser rapidement et avec précision les solutions de  $\text{LiAlH}_4$  de 0,1 à 1,0 M ; il est vraisemblable qu'elle permettrait également de doser des solutions plus concentrées et plus diluées.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le titre de différentes solutions étherées de  $\text{LiAlH}_4$  a été déterminé d'une part iodométriquement, d'autre part par décomposition au moyen de  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Dosage iodométrique (a).* — Un volume connu de solution, contenant environ 1 mmol de  $\text{LiAlH}_4$ , est ajouté aussi rapidement que possible, avec agitation, à 20 cm<sup>3</sup> d'une solution benzénique d'iode environ 0,4 N. Après adjonction d'eau et de quelques gouttes d'acide acétique, l'iode en excès est titré en retour au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N. Les résultats obtenus par cette méthode sont exacts pour les solutions de  $\text{LiAlH}_4$  de 0,1 à 1,0M. Par contre, les

résultats obtenus en titrant directement la solution de  $\text{LiAlH}_4$  par une solution benzénique d'iode sont trop faibles (20 % environ); il en est de même lorsque l'excès d'iode est insuffisant ( $< 3$  mol par mol de  $\text{LiAlH}_4$ ).

*Dosage par décomposition au moyen de  $\text{H}_2\text{O}$  (b).* — Un volume connu de solution, contenant environ 0,5 mmol de  $\text{LiAlH}_4$ , est introduit dans un des bras d'un appareil pour détermination d'hydrogènes mobiles, préalablement purgé par un courant d'azote. L'appareil, placé dans un bain à 60°, est évacué pendant environ 3 min pour chasser l'éther, puis rempli d'azote. Le résidu de  $\text{LiAlH}_4$  est recouvert d'éther butylique sec et un mélange eau-dioxane (1 : 4) est introduit dans le second bras de l'appareil, qui est ensuite relié à un azotomètre. Le volume d'hydrogène dégagé lorsque la solution aqueuse est versée dans le bras contenant l'hydrure double permet de calculer le titre de la solution de départ. Cette méthode fournit des résultats exacts pour des solutions de  $\text{LiAlH}_4$  de 0,5 à 1,0M.

Nous donnons ci-dessous les détails d'une expérience typique : comme on le verra, nous nous sommes inspiré de la méthode employée par CHAMPETIER et KULLMANN (8) lors de leur étude de dosage iodométrique des solutions d'organomagnésiens. Les titres calculés le sont en tenant compte des diminutions de volume dues aux prises d'essai ainsi que des augmentations dues à l'adjonction des agents décomposants.

1° 100  $\text{cm}^3$  de solution étherée de  $\text{LiAlH}_4$  ont été préparés par broyage sous éther de 4,2 g de  $\text{LiAlH}_4$  commercial. Après décantation des parties non dissoutes, la solution claire surnageante a été dosée par les deux méthodes décrites ci-dessus.

Titre trouvé : (a) 1,00<sub>5</sub> 1,00 1,00 1,01M.  
— (b) 1,01 1,01 1,00<sub>5</sub>M.

2° 50  $\text{cm}^3$  de la solution ci-dessus, placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, ont été additionnés de 10  $\text{cm}^3$  d'une solution étherée (15  $\text{cm}^3$  d'acétone dans 100  $\text{cm}^3$  de solution) contenant 20,5 mmol de cétone; après

refroidissement, la solution surnageante a été dosée.

Titre calculé : 0,724M.  
— trouvé : (a) 0,73<sub>8</sub> 0,73<sub>2</sub> 0,74<sub>0</sub>M.  
— — (b) 0,73<sub>9</sub> 0,74<sub>3</sub>M.

3° Le reste de ce mélange a été additionné de 10  $\text{cm}^3$  d'une solution étherée (25  $\text{cm}^3$  d'acétate d'éthyle dans 150  $\text{cm}^3$  de solution) contenant 17,1 mmol d'ester.

Titre calculé : 0,464M.  
— trouvé : (a) 0,45<sub>4</sub> 0,45<sub>5</sub>M.  
— — (b) 0,45<sub>2</sub> 0,45<sub>4</sub>M.

4° Le reste de ce mélange a été additionné de 10  $\text{cm}^3$  d'une solution étherée (10  $\text{cm}^3$  d'aldéhyde benzoïque dans 50  $\text{cm}^3$  de solution), contenant 19,8 mmol d'aldéhyde.

Titre calculé : 0,315M.  
— trouvé : (a) 0,30<sub>4</sub> 0,30<sub>4</sub> 0,31<sub>0</sub>M.  
— — (b) 0,27<sub>1</sub> 0,32<sub>0</sub> 0,29<sub>2</sub>M.

5° 10  $\text{cm}^3$  de la solution ci-dessus ont été additionnés de 20  $\text{cm}^3$  d'éther.

Titre calculé : 0,102M.  
— trouvé : (a) 0,09<sub>5</sub> 0,09<sub>6</sub> 0,09<sub>5</sub>M.  
— — (b) 0,06<sub>8</sub> 0,08<sub>7</sub>M.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) FINHOLT, BOND et SCHLESINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1199.
- (2) JOHNSON, *Annual Reports* (Londres), 1949, 46, 140.
- (3) FELKIN, *C. R.*, 1950, 230, 304; 231, 1316.
- (4) MAHÉ, ROLLET et WILLEMART, *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, 16, 481.
- (5) GATTERMANN, *Manuel pratique de Chimie organique*, Payot, Paris, 1946, p. 97.
- (6) JOLIBOIS, *C. R.*, 1912, 155, 213.
- (7) JOB et REICH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1923, 33, 1414.
- (8) CHAMPETIER et KULLMANN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, 16, 693.
- (9) NYSTROM et BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1197.