



PROF. ALFONSO DE MARCO

INDICE:

- 1. IL LABORATORIO DI CHIMICA ORGANICA**
- 2. LA SICUREZZA IN LABORATORIO**
- 3. ATTREZZATURA DI USO COMUNE NEL LABORATORIO DI CHIMICA ORGANICA E SUO IMPIEGO**
- 4. METODI DI SEPARAZIONE EDI IDENTIFICAZIONE DI SOSTANZE ORGANICHE**
 - Filtrazione
 - Cristallizzazione
 - *Cristallizzazione del p-chinone*
 - Estrazione di soluzioni e di solidi
 - Estrazione in continuo
 - Distillazione
 - Cromatografia
 - Cromatografia su strato sottile
 - Cromatografia in colonna
 - *Esperienze pratiche di cromatografia in colonna e TLC*
 - Sublimazione
 - *Purificazione dell'acido benzoico per sublimazione*
 - Punto di fusione
 - Determinazione del punto di fusione di miscele
 - Polarimetro
 - Mutarotazione del glucosio
- 5. ANALISI QUALITATIVA ORGANICA**
 - Prove di combustione e arroventamento
 - Ricerca degli alogeni
 - Ricerca dell'azoto
 - Prove di solubilità in basi e acidi
 - Riconoscimento di composti insaturi
 - Riconoscimento di atomi di alogeno idrolizzabili

- Ossidazione con acido cromico
- Reazione con 2,4-dinitrofenilidrazina
- Saggio dello iodoformio Reazione con cloruro ferrico

IL LABORATORIO DI CHIMICA ORGANICA

Ancora prima di entrare in un laboratorio di chimica organica è necessario avere ben chiare alcune idee. Un laboratorio di chimica organica contiene prodotti chimici, solventi, acidi, energia elettrica, gas, attrezzatura in vetro, ecc. ed è quindi potenzialmente pericoloso. Vengono perciò riportate subito alcune norme di comportamento, del resto assai logiche, alle quali è *assolutamente necessario* conformarsi *in modo rigoroso*.

- Indossare sempre un camice per proteggere i vestiti e gli appositi occhiali di sicurezza per difendersi dagli schizzi negli occhi, particolarmente probabili quando si travasano liquidi, solventi, ecc.), durante le operazioni di estrazione con solventi e non da ultimo per rotture fortuite di recipienti contenenti liquidi.

- Non correre e non schiamazzare nel laboratorio; c'è il rischio di urtare un collega e produrre seri guai. - Considerare ogni prodotto maneggiato potenzialmente velenoso; non assaggiarli, non toccarli mai con le mani, ma sempre con le apposite spatole e cucchiari. Non annusare prodotti e solventi. In caso di contatto accidentale con la pelle e gli occhi, avvertire il responsabile del laboratorio e lavare subito con molta acqua corrente.

- Essere il più possibile ordinati e puliti. Poche gocce di acido solforico sulle quali si appoggi un braccio, bastano a bucare la manica del camice e quella del vestito sotto di esso; basta una goccia di acido per rovinare (a scelta) un paio di scarpe, di calze di nylon o di blue jeans. Ricordare anche che molti solventi attaccano certi inchiostri (libri, quaderni) e certe materie plastiche (penne, occhiali, calcolatori, ecc.).

- Tenere sempre pulito il proprio banco e soprattutto le zone comuni del laboratorio (bilance, deposito reagenti, strumenti, ecc.) Al termine di ogni esperimento pulire subito tutta la vetreria usando un detergente in polvere e gli appositi scovolini, risciacquando poi con abbondante acqua e mettendo la vetreria ad asciugare sullo scolatoio. Se la vetreria serve ancora subito si può risciacquare ulteriormente con acetone (dalle apposite spruzzette) per allontanare l'acqua e poi asciugare l'acetone con un phon.

- È vietato mangiare e soprattutto fumare nei laboratori. Molti solventi sono estremamente infiammabili (etere etilico, esano, acetato d'etile, acetone, ecc.) e basta un mozzicone di sigaretta gettato in un lavandino nel quale sia stato appena versato dell'acetone per produrre una fiammata alta un metro. Per il caso d'incendio, sono obbligatoriamente presenti in laboratorio estintori, docce e coperte per soffocare le fiamme. - Ogni reazione o manipolazione dovrebbe essere condotta, per prudenza, sotto una cappa con una buona aspirazione; è comunque tassativo operare sotto cappa quando si sviluppa una reazione vapori acidi o maleodoranti, e quando si usano composti e/o solventi notoriamente tossici o infiammabili.

- Sapere sempre quello che si sta facendo e perché, e non confondere un prodotto o una soluzione con l'altra. Se necessario, scrivere sul recipiente, con apposito pennarello od etichetta, il relativo contenuto. Se ciò può essere utile anche durante i pochi minuti tra un passaggio e l'altro di un esperimento, è assolutamente necessario quando lo si interrompe per più giorni. Per la stessa ragione, occorre tenere note dettagliate di tutto ciò che si è eseguito. Non è il caso di addentrarsi qui sulle norme necessarie per la tenuta di un buon quaderno di laboratorio; comunque è evidente che la registrazione un esperimento deve contenere tutti i dati relativi: formula di struttura, pesi molecolari, pesi in grammi e numero di moli di prodotti di partenza e dei prodotti della reazione: quantità di solventi usati, tipo di apparecchiatura utilizzata, temperature e tempi di reazione, controlli eseguiti, elaborazione della reazione, quantità di prodotto ottenuto e resa percentuale della reazione, controlli

sulla identità del prodotto (copia delle cromatografie, punto di fusione, ecc.) sigla dei prodotti e data.

Il capitolo successivo è dedicato specificamente alla sicurezza nei laboratori di Chimica.

LA SICUREZZA IN LABORATORIO

In qualsiasi corso di laboratorio è indispensabile conoscere perfettamente i principi della sicurezza. I laboratori di Chimica, ma in particolare il laboratorio di Chimica Organica, possono rappresentare un posto di lavoro pericoloso. La conoscenza dei pericoli potenziali è della massima importanza per rendere minimi i rischi che l'operatore corre. Non bisogna dimenticare che un incidente grave è sempre irreversibile: non ci sarà una seconda occasione!

SICUREZZA DEGLI OCCHI

La cosa più importante è quella di **INDOSSARE SEMPRE OCCHIALI O SCHERMI DI SICUREZZA A NORMA DI LEGGE**. Questo tipo di protezione oculare deve essere indossato sempre quando si è in laboratorio. Anche quando l'operatore non sta effettuando direttamente l'esperimento è possibile che qualcuno vicino a lui provochi un incidente che potrebbe danneggiarne gli occhi: la protezione degli occhi è fondamentale. Può essere pericoloso anche lavare la vetreria. Sono noti casi di persone che lavavano vetreria sulla quale era presente una traccia di materiale reattivo quasi invisibile che esplodendo ha provocato la proiezione di frammenti negli occhi dell'operatore. Per evitare questo tipo di incidente è necessario indossare in qualsiasi momento gli occhiali di sicurezza.

Se nel laboratorio vi sono i particolari rubinetti che servono per lavare gli occhi è necessario che lo studente controlli qual è il più vicino. Se qualsiasi reagente chimico viene a contatto con gli occhi bisogna dirigersi immediatamente al lavaocchi e lavare occhi e viso con grandi quantità di acqua. Se l'apparecchio lavaocchi non è

disponibile, il laboratorio dovrà avere almeno un rubinetto equipaggiato con un tratto di tubo di gomma flessibile. Aprendo l'acqua, questa canna di gomma va diretta verso l'alto e direttamente contro il viso e così svolgerà una funzione molto simile a quella di una doccia oculare. Bisogna fare attenzione a non aprire il getto d'acqua con troppa forza per evitare che l'eccessiva violenza possa danneggiare gli occhi.

INCENDI

Un corso di laboratorio di chimica organica richiede sempre l'impiego di solventi organici infiammabili e di conseguenza il pericolo d'incendio è sempre presente. Per gli stessi motivi si deve fare la massima attenzione quando si accendono fiammiferi o si utilizzano fiamme libere.

Controllare sempre se i vicini, da un lato e dall'altro di fronte o dietro, stanno utilizzando solventi infiammabili. In questo caso bisogna rimandare l'utilizzo della fiamma o spostarsi in un posto più sicuro, per esempio una cappa, e ivi utilizzare la fiamma libera.

Molte sostanze organiche infiammabili producono vapori densi che possono percorrere tratti anche lunghi sul piano del banco. Questi vapori rappresentano un grave pericolo di incendio e richiedono la massima attenzione poiché la loro sorgente può essere anche molto lontana dall'operatore.

L'operatore, per la sua propria protezione in caso d'incendio, deve sapere immediatamente dove si trova l'estintore più vicino, dove è localizzata la doccia e dove può reperire una coperta antincendio. È necessario sapere come questi dispositivi di sicurezza funzionano, in particolare gli estintori. Il professore può dimostrarne l'uso.

Se scoppia un incendio, il miglior consiglio è quello di allontanarsene e lasciare che il professore o l'assistente se ne occupino. **NON LASCIARSI PRENDERE DAL PANICO!** Il tempo utilizzato per pensare prima di agire non è mai perduto. Un piccolo incendio in un recipiente può essere normalmente spento senza difficoltà

ponendo una reticella di filo metallico con il centro di fibra ignifuga o, in certi casi, un vetro da orologio sulla bocca del recipiente. È buona regola tenere a portata di mano una reticella o un vetro da orologio quando si utilizza una fiamma. Se questo accorgimento non riesce a controllare l'incendio e se non è immediatamente disponibile l'aiuto di una persona esperta, lo studente dovrà provvedere a spegnere il fuoco da solo con un estintore.

Succede talvolta che il camice prenda fuoco. è indispensabile NON CORRERE. Bisogna dirigersi, camminando decisamente, verso la coperta antincendio più vicina o raggiungere la doccia. La corsa non può che attizzare le fiamme e intensificarle. Il fuoco verrà rapidamente soffocato quando la persona colpita si avvolgerà nella coperta antincendio.

SOLVENTI ORGANICI e LORO PERICOLI

È essenziale ricordare che la maggior parte dei solventi organici è **infiammabile** e prenderà fuoco se esposta a una fiamma libera o a un fiammifero. Ricordare anche che molti solventi sono tossici o cancerogeni o possiedono entrambe le caratteristiche. Per esempio molti solventi costituiti da idrocarburi clorurati si accumulano nell'organismo provocando danni epatici simili alla cirrosi derivati dall'uso eccessivo di etanolo. Il corpo non si libera facilmente degli idrocarburi clorurati e non è in grado di **detossificarli**: di conseguenza essi si accumulano con il passare del tempo e possono provocare malattie in futuro. Alcuni idrocarburi clorurati sono anche sospettati di essere agenti cancerogeni. **RIDURRE AL MINIMO L'ESPOSIZIONE**. Una esposizione costante ed eccessiva al benzene può provocare una forma di leucemia. Non annusare il benzene ed evitare di versarselo addosso.

Molti altri solventi, per esempio il cloroformio e l'etere, sono buoni anestetici e sono in grado di addormentare l'operatore che ne respirasse una quantità eccessiva. Essi successivamente provocano la nausea. Molti di questi solventi hanno un effetto sinergico insieme con l'etanolo: significa che ne aumentano gli effetti. La piridina provoca impotenza temporanea. In altre parole, i solventi organici sono altrettanto

pericolosi dei composti chimici corrosivi, come l'acido solforico, ma manifestano la loro natura pericolosa in altro modo, normalmente più subdolo. È necessario minimizzare l'esposizione diretta ai solventi e trattarli con il massimo rispetto. L'ambiente del laboratorio deve essere ben ventilato. Il normale uso dei solventi, eseguito con le necessarie precauzioni, non crea pericoli per la salute.

Quando si vuole evaporare una soluzione in un recipiente aperto è necessario che questa operazione sia fatta sotto cappa. I solventi in eccesso devono venire eliminati versandoli in un recipiente esclusivamente destinato ai solventi di rifiuto. Non bisogna mai gettarli nel lavandino del banco.

Se si vuole conoscere l'odore di una sostanza bisogna fare attenzione a non inalarne una grande quantità. In laboratorio la tecnica che serve per annusare i fiori non funziona: sarebbe possibile inalare quantità pericolose di un composto. Conviene utilizzare la tecnica sviluppata per annusare piccolissime quantità di sostanza. È possibile passare sotto il naso un tappo inumidito con la sostanza, se si tratta di un liquido, oppure, tenendo il composto lontano dal corpo, si sospingano i vapori verso il proprio naso con la mano. Ma non bisogna mai infilare il naso in un recipiente e aspirare profondamente!

Ecco ora un elenco di solventi organici, dei quali vengono discusse la tossicità, le possibili caratteristiche cancerogene e le precauzioni che si devono prendere quando questi solventi vengono maneggiati. Alla fine di questo capitolo si trova un elenco dei composti che normalmente si ritengono cancerogeni.

Acido acetico: l'acido acetico glaciale è sufficientemente corrosivo per provocare gravi ustioni sulla pelle. I suoi vapori possono irritare gli occhi e le vie nasali. Bisogna stare attenti a non respirare i vapori e a impedire che essi si diffondano nel laboratorio. **Acetone:** se confrontato con gli altri solventi organici, l'acetone non è molto tossico. Però è infiammabile. Non deve essere usato in prossimità di fiamme libere.

Benzene: il benzene può provocare danni al midollo osseo, è la causa di alcune malattie ematiche e i suoi effetti possono portare alla leucemia. Il benzene viene considerato molto pericoloso come cancerogeno. Esso viene assorbito rapidamente attraverso la pelle, è anche tossico per il fegato e per i reni. Inoltre il benzene si incendia con facilità.

Tetracloruro di carbonio: il tetracloruro di carbonio può provocare gravi danni epatici e renali e anche irritazioni cutanee e altri problemi. Viene assorbito rapidamente attraverso la pelle. In concentrazioni elevate può provocare la morte per collasso respiratorio. Inoltre si sospetta che il tetracloruro di carbonio sia una sostanza cancerogena. Benché questo solvente abbia il vantaggio di essere non infiammabile (in passato è stato usato talvolta come agente antincendio), non deve essere molto usato in laboratorio poiché crea problemi per la salute. Tuttavia, se non esiste un sostituto adatto, se ne devono usare piccole quantità, per esempio per preparare campioni per la spettroscopia infrarossa (IR) e di risonanza magnetica nucleare (NMR). Se lo si usa, si deve lavorare sotto cappa.

Cloroformio: la tossicità di questo solvente è simile a quella del tetracloruro di carbonio. È stato utilizzato come anestetico. Il cloroformio si trova attualmente nell'elenco dei cancerogeni potenziali. Per questo motivo è inopportuno usarlo normalmente in laboratorio. Talvolta può essere necessario impiegare il cloroformio come solvente per certi campioni. Si deve operare sotto cappa. In tutti i casi in cui è richiesto l'uso di cloroformio, questo può essere sostituito, con sicurezza maggiore, dal cloruro di metilene. Il deuterocloroformio, CDCl_3 è un solvente comune per la spettroscopia NMR. La prudenza suggerisce che esso venga trattato con lo stesso rispetto del cloroformio.

1,2-Dimetossietano (Dimetiletere del glicole etilenico): si tratta di un solvente relativamente privo di tossicità. Poiché è miscibile con l'acqua rappresenta un'utile alternativa a solventi come il diossano ed il tetraidrofurano che sono più pericolosi. L'1,2-dimetossietano è infiammabile e non deve essere usato in prossimità di fiamme

libere. Per prolungata esposizione alla luce e all'ossigeno può formare perossidi esplosivi.

Diossano: il diossano è stato usato in grandi quantità in passato poichè si tratta di un comodo solvente miscibile con acqua. Attualmente si ritiene però che sia cancerogeno. Inoltre esso è tossico e agisce sul sistema nervoso centrale, sul fegato, sui reni, sulla pelle, sui polmoni e sulle mucose. Il diossano è anche infiammabile e tende a formare perossidi esplosivi quando viene esposto alla luce e all'aria. A causa delle sue caratteristiche cancerogene non viene usato in laboratorio se non è assolutamente necessario. Solventi alternativi miscibili con acqua sono 1,2-dimetossietano oppure tetraidrofurano.

Etanolo: l'etanolo ha caratteristiche tossiche ben note. In laboratorio il pericolo maggiore deriva dagli incendi poiché l'etanolo è un solvente infiammabile. Quando si utilizza l'etanolo ci si deve assicurare di operare in assenza di fiamme libere.

Dietiletere: il pericolo principale connesso con l'uso del dietiletere è quello dell'incendio o dell'esplosione. L'etere è probabilmente il solvente più infiammabile che si possa trovare in laboratorio. I vapori, che sono molto più densi dell'aria, possono spostarsi lungo il banco per un tratto notevole dalla loro sorgente prima di prendere fuoco. Prima di cominciare ad utilizzare l'etere è cosa della massima importanza assicurarsi che nessuno accenda fiammiferi o usi fiamme libere. L'etere non è un solvente particolarmente tossico, benchè possa provocare sonnolenza e talvolta nausea quando la sua concentrazione sia sufficientemente alta. Esso viene usato come anestetico generale. L'etere può formare perossidi molto esplosivi quando viene esposto all'aria. Di conseguenza non deve essere mai distillato sino a secchezza.

Esano: l'esano può essere irritante per le vie respiratorie. Può agire anche da tossico e provocare depressione del sistema nervoso centrale. Può dare irritazioni cutanee poiché si tratta di un eccellente solvente per gli oli contenuti nella cute. Però il pericolo più grave deriva dalla sua natura infiammabile. Le precauzioni

raccomandate per l'uso del dietiletere in presenza di fiamme libere valgono anche per l'esano.

Metanolo: molte indicazioni che riguardano i pericoli dell'etanolo valgono anche per il metanolo. Il metanolo è più tossico dell'etanolo e la sua ingestione può provocare cecità e anche la morte. Il metanolo è più volatile e di conseguenza il pericolo di incendio è più elevato.

Cloruro di metilene (diclorometano): il cloruro di metilene non è infiammabile. Diversamente da altri rappresentanti della classe degli idrocarburi clorurati esso non viene attualmente considerato molto pericoloso come cancerogeno. Tuttavia, negli ultimi tempi, questa sostanza è stata sottoposta a studi molto accurati e sono state fatte proposte di controllarne l'impiego in quelle situazioni industriali nelle quali gli operai presentano elevati livelli di esposizione su base giornaliera. Il cloruro di metilene è meno tossico del cloroformio e del tetracloruro di carbonio. Può provocare danni epatici quando viene ingerito e i suoi vapori possono provocare sonnolenza o nausea.

Etere di petrolio: vedi Esano *Piridina*: la piridina può comportare qualche pericolo di incendio. Però i pericoli più gravi derivano dalla sua tossicità. La piridina può provocare depressioni del sistema nervoso centrale, irritazioni della pelle e delle vie respiratorie, danni al fegato, ai reni e al sistema gastrointestinale e anche sterilità temporanea. La piridina deve essere considerata un solvente ad alta tossicità. Deve essere usata soltanto sotto cappa.

Tetraidrofurano: il tetraidrofurano può provocare irritazioni cutanee, degli occhi e del tratto respiratorio. Non deve essere mai distillato fino a secchezza poiché tende a formare perossidi potenzialmente esplosivi in seguito all'esposizione all'aria. Il tetraidrofurano è facilmente incendiabile.

Toluene: diversamente dal benzene, si ritiene che il toluene non sia cancerogeno. Ma esso è almeno altrettanto tossico. Può agire come anestetico e anche danneggiare il

sistema nervoso centrale. Se il benzene è presente come impurezza nel toluene si devono prevedere i pericoli legati al benzene. Il toluene è anche un solvente infiammabile e si devono prendere le consuete precauzioni relative alle operazioni in prossimità di fiamme libere.

Certi solventi, a causa delle loro caratteristiche cancerogene, non devono essere usati in laboratorio. Tra questi vi sono il benzene, il tetracloruro di carbonio, il cloroformio e il diossano. Per certi scopi però, in particolare come solventi per spettroscopia IR o NMR, possono non esistere alternative adatte. Quando è necessario utilizzare uno di questi solventi si devono prendere tutte le precauzioni possibili.

È necessario trovare un modo sicuro per conservare i solventi che vanno usati in quantità relativamente grandi in un ampio laboratorio didattico. Nel locale è necessario tenere soltanto la quantità necessaria per un particolare esperimento. La posizione preferita per le bottiglie dei solventi che si usano durante le ore di laboratorio è sotto una cappa. Quando i solventi non vengono usati devono essere conservati in un deposito solventi protetto contro gli incendi. Se possibile il deposito solventi deve sfiatare in un sistema di aspirazione.

SMALTIMENTO DEI SOLVENTI DI RIFIUTO

Non versare solventi infiammabili nelle vaschette o nei lavandini **Utilizzare i contenitori dei rifiuti**

In considerazione della tossicità e dei pericoli dovuti alla loro infiammabilità i solventi non possono essere eliminati versandoli nel lavandino. Gli impianti pubblici di trattamento degli scarichi fognari non sono attrezzati per eliminare questi materiali dagli scarichi stessi. Inoltre quando si tratti di materiali volatili e infiammabili, una scintilla o una fiamma libera possono provocare un'esplosione nel lavandino o anche più a valle, nelle tubazioni di scarico.

Il metodo più opportuno per eliminare i solventi di rifiuto è quello di versarli in recipienti destinati a questi solventi, opportunamente etichettati. Questi recipienti devono essere posti sotto le cappe del laboratorio. Quando sono pieni devono essere smaltiti in modo sicuro, da ditte autorizzate, per termodistruzione oppure sepolti in una discarica destinata a rifiuti nocivi.

DISTRIBUZIONE DEI REAGENTI

La distribuzione dei reagenti senza cura può determinare ulteriori pericoli nel laboratorio, un consumo inutile di reagenti chimici costosi e la distruzione dei piatti delle bilance, dei banchi di laboratorio e degli indumenti. Parlando in generale, è sempre una cattiva idea quella di versare piccole quantità di sostanze chimiche da grandi recipienti. I paragrafi seguenti vogliono indicare alcuni metodi migliori per distribuire i reagenti.

Non si devono mai versare acidi o basi concentrate in un piccolo recipiente da grandi bottiglie. È molto più sicuro conservare questi reagenti concentrati in bottiglie più piccole, etichettate, dalle quali il travaso possa essere eseguito con maggiore facilità. Un'altra possibilità consiste nell'avere a disposizione una pipetta o un contagocce per ogni acido o ogni base in modo tale che piccole quantità del reagente chimico

possano essere prelevate comodamente. Un accorgimento pratico è quello di fissare, per esempio con un nastro adesivo, una provetta lateralmente a ogni bottiglia di reagente. Questa provetta accoglie una pipetta o un contagocce che deve servire soltanto per quel particolare reagente. In questo modo diventa inutile sollevare la grossa bottiglia e nello stesso tempo si riducono al minimo i problemi di inquinamento incrociato. Quando si travasano acidi o basi concentrate è opportuno indossare guanti di protezione. Non bisogna mai versare un solvente o un reagente da bottiglie grandi in piccoli palloni. Meglio versarli dalla bottiglia grande in un recipiente di dimensioni intermedie e poi versare da questo recipiente nel recipiente piccolo. Può essere utile in molti casi un imbuto. Il solvente residuo non deve essere mai rimesso nella bottiglia originale; meglio che venga versato nell'adatto contenitore dei solventi di rifiuto. Per questo motivo è opportuno non sopravvalutare le quantità necessarie.

Una cattiva idea è quella di travasare reagenti chimici direttamente dalla bottiglia che li contiene in un recipiente appoggiato sul piatto della bilancia. Questo vale soprattutto quando la quantità desiderata pesa meno di circa 5 grammi. Se si tratta di liquidi, il reagente chimico deve essere introdotto nel contenitore che si trova sulla bilancia per mezzo di un contagocce o una pipetta. Nei caso dei solidi si usi un cucchiaino o una spatola.

Quando la distribuzione dei liquidi viene fatta con una pipetta, non si deve mai tentare di riempire quest'ultima aspirando con la bocca. È molto più sicuro usare un bulbo di gomma. Chi aspira con la bocca corre il pericolo di riempirsela di liquidi tossici o corrosive oppure di vapori pericolosi.

USO DELLE FIAMME

I solventi organici sono spesso infiammabili (per esempio esano, etere, metanolo, acetone, etere di petrolio), ma vi sono certi processi di laboratorio per i quali si può usare una fiamma. Nella maggior parte dei casi questi processi riguardano soluzioni acquose. In realtà, una regola generale insegna che la fiamma può essere usata soltanto per scaldare soluzioni acquose. La maggior parte dei solventi organici bolle molto al di sotto del punto di ebollizione dell'acqua (100°C) e per scaldare questi solventi si può usare con vantaggio un bagnomaria.

Alcune regole di buon senso insegnano come utilizzare una fiamma in presenza di solventi infiammabili. Non verrà mai sufficientemente raccomandato di controllare se qualcuno nelle vicinanze stia usando solventi infiammabili prima di accendere qualsiasi fiamma libera. Se qualcuno usa un solvente del tipo suddetto è opportuno spostarsi in un posto più sicuro prima di accendere la fiamma. Ma non dimenticare: SE IL SOLVENTE HA P.E. AL DI SOTTO DI (80-85)°C SI DEVE USARE UN BAGNO DI VAPORE PER IL RISCALDAMENTO. Lo scarico nelle vaschette o nei lavandini non deve essere mai utilizzato al fine di eliminare i solventi organici infiammabili. Questi svilupperebbero vapori, se bassobollenti, che potrebbero incontrare una fiamma più avanti sul banco mentre giungono allo scarico. Se non è possibile usare la fiamma sul banco si dovrà cercare un posto più sicuro.

MISCELE INVOLONTARIE DI SOSTANZE CHIMICHE

Per evitare inutili pericoli di incendio e di esplosione, **non rimettere mai nessun reagente nella sua bottiglia**. Vi è sempre il pericolo che si possa introdurre accidentalmente una sostanza estranea che possa reagire esplosivamente con il composto chimico contenuto nel recipiente. Rimettendo i reagenti nelle loro bottiglie vi è anche il pericolo che si introducano in tal modo impurezze che potrebbero danneggiare irrimediabilmente le esperienze effettuate da qualcuno che utilizzi il reagente in un tempo successivo. L'atto di riciclare i reagenti nei loro contenitori originali non è quindi soltanto pericoloso, ma anche scorretto.

ESPERIMENTI NON AUTORIZZATI

Non bisogna mai fare esperimenti senza autorizzazione. I pericoli di incidente sono elevati, soprattutto nel caso di esperimenti dei quali non sia stata controllata completamente la pericolosità. Non bisogna mai lavorare da soli in laboratorio. Le misure di sicurezza minime richiedono che sia presente almeno un'altra persona.

METODI DI SEPARAZIONE E DI IDENTIFICAZIONE DI SOSTANZE ORGANICHE

Una reazione chimica non è sempre completa, essa può essere un equilibrio. Ciò significa che, oltre al prodotto desiderato, ci sono spesso dei reattivi non trasformati che contaminano il prodotto. Occorrerà quindi procedere a delle manipolazioni adeguatamente scelte che permettano di isolare il prodotto desiderato con un elevato grado di purezza. Sul prodotto così ottenuto devono sempre essere eseguite altre prove per accertarsi della sua effettiva purezza e della sua identità chimica.

Tra i metodi (**fisici**) di separazione descriveremo la filtrazione, la cristallizzazione, l'estrazione, la distillazione a pressione ambiente e a pressione ridotta, la sublimazione e la cromatografia in colonna. Dei metodi analitici per l'identificazione delle sostanze organiche ci limiteremo a descrivere la determinazione del punto di fusione (per sostanze solide) e la cromatografia su strato sottile.

Si ricordi comunque che altri metodi sono la determinazione del punto d'ebollizione, dell'indice di rifrazione e della densità (per liquidi); la determinazione crioscopica o ebullioscopica del peso molecolare e quella del potere rotatorio (per solidi e liquidi).

Importante sono i metodi **spettroscopici**, in particolare la spettroscopia I.R. (infrarossa) e quella di risonanza magnetica nucleare (N.M.R. nuclear magnetic resonance).

Filtrazione

Permette di separare un solido da un liquido. La maggior parte delle filtrazioni di laboratorio si eseguono attraverso una speciale carta da filtro, a porosità diversa.

Filtrazione a pressione atmosferica

Si impiega un normale imbuto di vetro sostenuto da un apposito anello. Il filtrato si raccoglie in una beuta o un Becher. Con la carta da filtro si preparano filtri lisci, se interessa recuperare il solido, o a pieghe (Fig. 33a) se interessa solo il filtrato. I filtri a pieghe presentano una superficie utile maggiore di quelli lisci e consentono un'operazione più veloce.

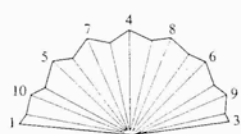
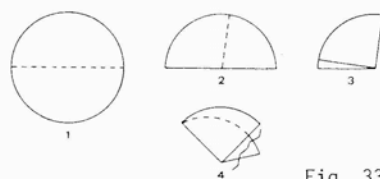


Fig. 33 a - Filtro a pieghe



Piegatura di un filtro piano

Fig. 33 b - Filtro liscio

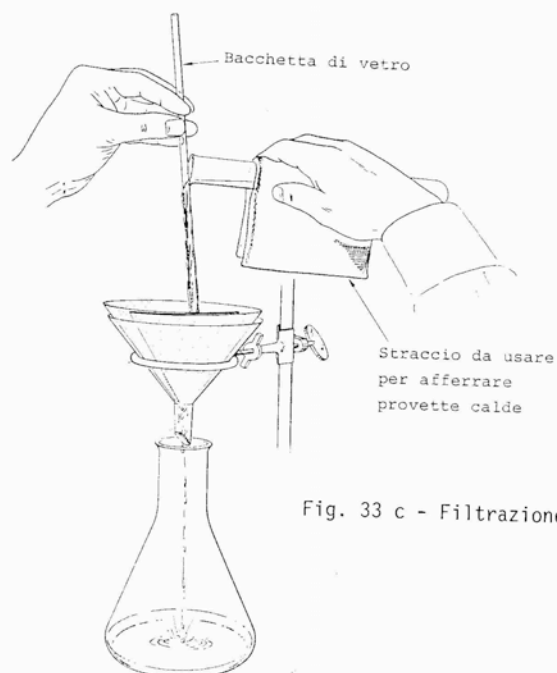


Fig. 33 c - Filtrazione semplice

Preparazione di un filtro liscio

Piegare un quadrato di carta per metà lungo un asse, poi ancora in due; arrotondare l'orlo con le forbici e aprire (Fig. 33b)

Preparazione di un filtro a pieghe

Come per il filtro liscio, piegare il quadrato in due, poi ancora a metà; arrotondare l'orlo e piegare ancora a metà ottenendo un settore circolare di 45°, piegare ancora una volta a metà, aprire a semicerchio e ripassare le piegature in modo che risultino alternate a fisarmonica; piegare di nuovo in due ogni settore, sempre alternando a fisarmonica; aprire.

Operazioni da compiere per la filtrazione semplice (Fig. 33c)

Disporre l'imbuto scelto sull'anello e porvi sotto il Becher o la beuta di dimensioni adatte a raccogliere il filtrato; preparare un filtro (liscio o a pieghe) che non sporga dall'imbuto e bagnarlo con un po' di solvente fresco (lo stesso che verrà filtrato). Versare sul filtro la sospensione di solido e liquido da filtrare aiutandosi con una bacchetta di vetro. Risciacquare la beuta con solvente fresco per recuperare le ultime particelle di prodotto e versare anche queste sul filtro. Quando dall'imbuto non gocciola più solvente, lavare filtro e precipitato con un po' di solvente fresco. Se si deve raccogliere un precipitato da un filtro liscio, compiere l'operazione con una spatola senza grattare troppo la carta per evitare di raccogliere anche fibre della stessa.

Filtrazione a pressione ridotta (in depressione, per aspirazione o sotto vuoto) (Fig. 31; v. anche alla voce "Imbuti Buchner e Hirsch")

Si usa quando interessa recuperare il solido oltre che, eventualmente, anche il filtrato; è molto più veloce della filtrazione normale e permette di ottenere un solido molto più asciutto. Può servire anche per la filtrazione di sospensioni o di emulsioni che filtrerebbero troppo lentamente a pressione atmosferica.

Operazioni da compiere per la filtrazione sotto vuoto

Scegliere una beuta da vuoto di capacità acconcia e fissarla con una pinza ad un sostegno. Sovrapporvi l'imbuto di Buchner o Hirsch interponendo l'apposita

guarnizione di gomma per assicurare la tenuta. Porre sul fondo dell'imbuto un disco di carta da filtro di diametro tale che copra l'ultima fila di buchi senza salire sulle pareti dell'imbuto stesso, e bagnarlo col solvente. Collegare il codolo della beuta da vuoto alla pompa ad acqua (attraverso il polmone di sicurezza) ed applicare il vuoto chiudendo il rubinetto del polmone stesso. Versare sul filtro la sospensione da filtrare, lavare con solvente fresco, ecc... come descritto per la filtrazione semplice. Lasciare applicato il vuoto un'ora un pò in modo da asciugare in parte il solido sul filtro grazie all'aria che viene aspirata attraverso di esso. Spremere eventualmente il solido schiacciandolo con una spatola o un tappo di vetro. Sfiatare l'apparecchiatura aprendo il rubinetto del polmone, staccare il tubo di gomma da vuoto e chiudere l'acqua della pompa.

Cristallizzazione

La purificazione per cristallizzazione permette di separare due solidi l'uno dall'altro approfittando della loro differente solubilità in un solvente a caldo e a freddo. Immaginiamo che prodotto A che ci interessa sia poco solubile a freddo, per es. in etere etilico, ma lo sia del tutto a caldo, mentre le impurezze B che lo contaminano siano molto solubili sia a caldo che a freddo, oppure completamente insolubili a freddo.

Per purificare A, aggiungiamo un po' di etere alla miscela da separare contenuta in una beuta o in pallone con ricadere, e scaldiamo la soluzione all'ebollizione. Se il solido A non si scioglie tutto, si aggiunge altro etere a piccole dosi finchè è tutto sciolto. Si filtra velocemente in una beuta la soluzione calda con un filtro a pieghe per eliminare polveri e le piccole impurezze insolubili, e la si lascia raffreddare lentamente. Il prodotto A, essendo poco solubile in etere a freddo, cristallizzerà, mentre le impurezze, solubili in etere, resteranno in soluzione. Quando la soluzione sarà raffreddata e la cristallizzazione terminata completamente basterà filtrare per separare le acque madri dal prodotto A purificato. La misura del punto di fusione di A permetterà di capire se esso sia stato purificato e se sia completamente puro. Se

non lo fosse, occorrerà ripetere l'intera operazione di cristallizzazione. Il prodotto si considera puro quando esso presenta lo stesso p.f. dopo due cristallizzazioni successive.

La scelta del solvente per la cristallizzazione è importante: bisogna che il prodotto A sia poco solubile a freddo nel solvente considerato, ma lo sia molto a caldo, e occorre altresì che le impurezze vi siano sempre molto solubili.

Se non fosse possibile trovare un solvente nel quale A presenti una forte differenza di solubilità a freddo e a caldo, occorre procedere in un altro modo, cioè con l'uso di un co-solvente. Si tratta di sciogliere il prodotto in un solvente nel quale sia completamente solubile all'ebollizione; sempre a caldo si aggiunge poi un secondo solvente nel quale il composto sia poco solubile, fino a che la soluzione si intorbidisce lievemente per incipiente cristallizzazione. Si lascia poi raffreddare, così che per effetto del raffreddamento e per la presenza del secondo solvente avvenga la cristallizzazione di A.

Può accadere che la cristallizzazione del solido da una soluzione raffreddata non si verifichi, anche se il solvente è stato scelto correttamente. La soluzione è in questo caso soprassatura. Bisogna allora provocare la comparsa dei primi germi di cristalli, che facilitano l'inizio del processo, grattando le pareti interne del recipiente con una spatola o con una bacchetta di vetro, oppure aggiungendo alla soluzione qualche cristallo del prodotto A (ottenuto da altre fonti).

Alcune volte una cristallizzazione è completa in pochi minuti, in altri casi richiede tempi molto lunghi; è comunque sempre buona norma lasciare riposare il più a lungo possibile la soluzione che sta cristallizzando, e a fine raffreddarla molto, per esempio, con ghiaccio.

Cristallizzazione del *p*-chinone Il *p*-chinone è un solido giallo con p.f. 113-115 °C che si decompone col tempo per dare impurezze nere. Può essere ricristallizzato da n-esano, solvente in cui le impurezze sono insolubili. Pesare circa un grammo di *p*-

chinone impuro (nero) e metterlo in una beuta da 100 ml. con collo a smeriglio. Aggiungere ca. 50 ml di n-esano, porre sopra la beuta un refrigerante e portare all'ebollizione su di una piastra calda, agitando in continuazione. Si otterrà una soluzione gialla e degli abbondanti residui scuri. Filtrare rapidamente la soluzione su filtro a pieghe a caldo, lasciando nella beuta un po' delle impurezze insolubili. Per filtrare a caldo la soluzione esanica porre filtro ed imbuto di vetro sul collo di una beutina, sul fondo della quale si siano posti ca. 10-15 ml di n-esano; porre il tutto sulla piastra e portare all'ebollizione: i vapori di solvente scaldano imbuto e filtro. A questo punto filtrare velocemente la soluzione contenente il *p*-chinone.

Aggiungere altri 10 ml di n-esano fresco alle impurezze rimaste sul fondo della beutina e portare di nuovo all'ebollizione. Controllare che il solvente non si colori più di giallo (o in modo appena percettibile). Aggiungere anche questo solvente alla soluzione precedente filtrando attraverso lo stesso filtro. Lasciare raffreddare la soluzione. Si potrà accelerare il raffreddamento facendo scorrere dell'acqua fredda dal rubinetto sulle pareti esterne della beutina. Ad un certo punto inizierà la cristallizzazione e procederà velocemente coprendo di cristalli le pareti della beutina. Staccare con una spatolina i cristalli dalle pareti. Filtrare con un Buchner (come descritto a pag. 26) lavando i cristalli con un po' di n-esano fresco. Lasciare asciugare alcuni minuti sul filtro, poi raccogliere e pesare il solido ottenuto. Resa ca. g 0,3.

Controllare se il *p*-chinone ha un grado di purezza sufficiente determinando il punto di fusione che sarà di ca 112-114 °C.

Estrazione di soluzioni e di solidi

Per estrazione con un solvente si intende il trasferimento di un composto da una fase liquida nella quale esso è sospeso o sciolto a un'altra fase liquida. Questo trasferimento è reso possibile dal fatto che il composto si ripartisce tra le due fasi in un determinato rapporto.

Legge di ripartizione di Nernst:

$$C_A = K C_B$$

Il rapporto delle concentrazioni c di una sostanza sciolta in due fasi liquide A e B non miscibili e in equilibrio tra di loro è costante ad una determinata temperatura ed è detto coefficiente di ripartizione K .

L'estrazione di una sostanza è facilmente realizzabile quando essa è molto più solubile nell'estrante che nell'altra fase, ossia quando il coefficiente di ripartizione K è molto diverso da 1. Nel caso di composti con K inferiore a 100 una semplice estrazione non è più sufficiente. In tal caso l'estrazione deve essere ripetuta più volte con solvente fresco. In ogni processo di ripartizione lo scambio di materia è possibile soltanto all'interfaccia tra le due fasi. Per accelerare l'instaurarsi dell'equilibrio è quindi necessario rendere il più estesa possibile l'interfaccia tra le fasi. Per ottenerlo, i liquidi vengono sbattuti, oppure finemente suddivisi facendoli passare attraverso setti porosi.

Estrazione di liquidi

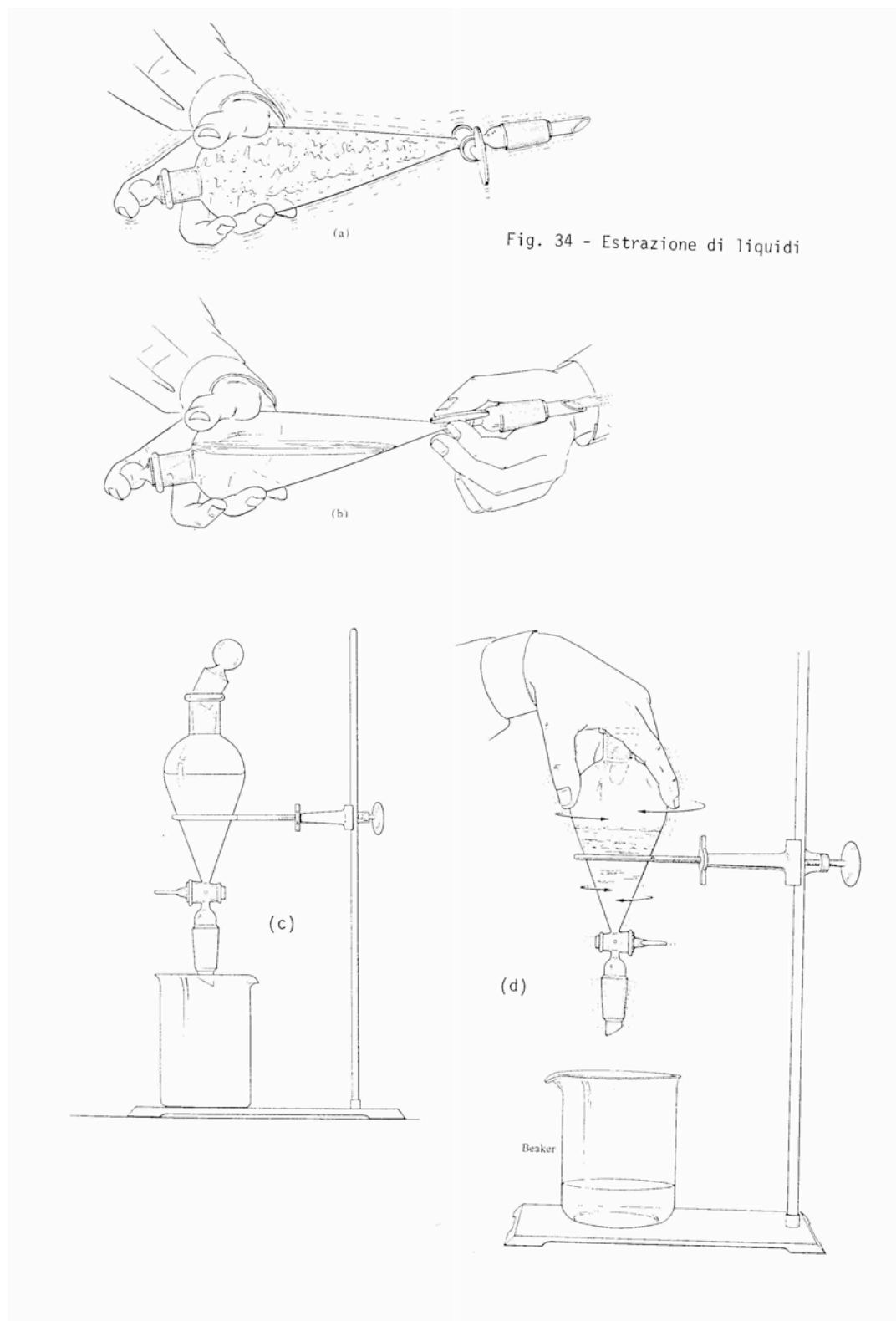
L'estrazione di sostanze da loro soluzioni, spesso acquose (più raramente sospensioni) è un'operazione di primaria importanza per la pratica del laboratorio organico. La soluzione viene versata con un imbuto in un imbuto separatore, sorretto dall'apposito anello. Si aggiunge circa 1/5 o 1/3 del suo volume di solvente estraente.

(Se quest'ultimo è infiammabile spegnere tutte le fiamme all'intorno!). L'imbuto separatore deve essere riempito al massimo per due terzi. Si chiude l'imbuto con un tappo (a smeriglio o di plastica) quindi si afferra, tenendoli ben chiusi, il collo e il tappo con la mano destra, e il rubinetto con la mano sinistra. Si capovolge l'imbuto separatore così tenuto con lo scarico verso l'alto e quindi si sbatte con precauzione sempre tenendo ben fermi sia il maschio del rubinetto che il tappo (Fig. 34a). Si apre *cautamente* il rubinetto per eliminare l'eventuale sovrappressione di vapori del solvente (non puntare il tubo dello scarico verso altre persone!) (Fig. 34b). Si richiude il rubinetto e si ripete, sempre tenendo l'imbuto girato, lo sbattimento e lo sfiato sino a che la pressione interna rimanga costante. A questo punto si sbatte energicamente per 1-2 minuti. Si raddrizza l'imbuto e lo si lascia a riposo sul sostegno levando il tappo sino a che le due fasi si siano separate completamente (Fig. 34c). Si scarica la fase inferiore (più pesante) dal rubinetto, mentre la fase più leggera viene sempre versata dall'apertura superiore. Nei casi dubbi si riconosce la fase acquosa prelevando alcune gocce di una fase ed aggiungendole ad una piccola quantità di acqua.

Tra i solventi di estrazione più leggeri dell'acqua ricordiamo esano, etere etilico, acetato d'etile, butanolo, benzene (che però, essendo tossico, viene evitato se possibile); tra quelli più pesanti i solventi clorurati in genere: CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 .

Per la solubilità di un solido in un solvente vale la regola "il simile scioglie il simile". Una sostanza con proprietà acide o basiche può essere estratta da una soluzione organica con un solvente "chimicamente attivo": ad esempio, si usa NaHCO_3 acquoso per estrarre un acido carbossilico, KOH acquoso per i fenoli, HCl diluito per le ammine, ecc., sfruttando la solubilità in acqua dei sali così formati.

Per facilitare l'estrazione talvolta si può saturare la fase acquosa con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o con NaCl .



Alcuni sistemi, in genere soluzioni basiche, hanno la tendenza a formare emulsioni. In tali casi è bene non sbattere l'imbuto ma limitarsi a farlo oscillare (Fig. 34d). Le emulsioni una volta formate possono essere rotte agitando con una bacchetta di vetro

attorno all'interfaccia delle fasi, o aggiungendo un pò di antischiuma, o di alcool amilico, o un pò di metanolo, filtrando tutta la soluzione, centrifugando oppure lasciando riposare per un periodo molto lungo.

In genere le sostanze poco solubili in acqua vengono estratte tre o quattro volte, mentre nei caso di sostanze molto idrosolubili l'operazione deve essere ripetuta molte volte. Diventa allora più vantaggiosa un'estrazione in continuo. È comunque sempre più conveniente estrarre più volte con poco solvente che impiegare in una sola volta tutta la quantità di estraente.

Per riconoscere la fine dell'estrazione si può svaporare una piccola parte dell'ultimo estratto, oppure controllarlo con una TLC; per soluzioni colorate si vede se l'ultimo estratto resta incolore o meno. La sostanza estratta da una soluzione acquosa acida o basica deve essere "lavata" con piccole quantità acquose rispettivamente basiche o acide, e poi più volte con acqua fino a neutralità delle acque (controllare con cartina indicatrice).

Durante i lavaggi comportanti acidi + carbonati o bicarbonati, si può produrre all'interno del separatore una sovrappressione di CO_2 ; in tali casi sfiatare spesso e con molta cautela!

Terminate le operazioni di estrazione, avremo ottenuto una soluzione della sostanza in un solvente organico saturo di acqua (anche due solventi cosiddetti "immiscibili", ad es. acqua ed etere etilico hanno in genere una piccola solubilità reciproca). Per facilitare l'allontanamento di questa piccola quantità di acqua è d'uso "seccare" la soluzione organica per aggiunta di qualche spatolata (in genere ca. 4-5 g per 100 ml di soluzione) di un adatto essiccante solido come solfato di sodio, solfato di magnesio o cloruro di calcio anidri; tali sali idratandosi eliminano la poca acqua presente. Essi vanno poi filtrati con un filtro a pieghe lavandoli con un po' di solvente fresco, prima di svaporare la soluzione con l'evaporatore rotante.

Distillazione

La distillazione è il metodo di separazione più importante per le sostanze liquide.

Nel caso più semplice di distillazione un liquido viene riscaldato all'ebollizione mediante apporto di calore, e il vapore che si origina viene condensato in un refrigerante e raccolto come distillato. Se una parte del vapore condensato (il cosiddetto riflusso), anziché' venire raccolto come distillato, viene rimandato in continuazione verso la caldaia, scorrendo in senso inverso a quello del vapore che sale, si ha a che fare con una distillazione "in controcorrente" o "rettifica". Tale operazione viene eseguita con colonne di distillazione.

Apparecchiature ed esempi pratici

Per distillazioni semplici si usano apparecchiature come quelle di pag., costituite dai soliti pezzi con colli smerigliati. Si ha un pallone o caldaia A nella quale si pone il liquido da distillare; un raccordo B che regge un termometro il cui bulbo arrivi appena sotto allo sbocco del refrigerante C, in modo che sia completamente immerso nei vapori del liquido. Il refrigerante C a canna liscia condensa i vapori e tramite il raccordo o "allunga da vuoto" D li raccoglie nel recipiente di raccolta E.

La distillazione semplice si impiega quando si ha un liquido volatile contenente un'impurezza non volatile (distillazione dell'acqua per liberarla dai sali contenuti ecc.) o quando si hanno due liquidi i cui punti di ebollizione differiscono di almeno 80 °C. La caldaia non va mai riempita più di $\frac{2}{3}$ e si devono aggiungere alcuni ebollitori, piccoli frammenti di materiale solido che fungono da centri di ebollizione ed evitano che il processo si svolga in modo tumultuoso: ad es. cocci di porcellana porosa, frammenti di carborundum, ecc. Una volta iniziata la distillazione, si segue l'andamento della temperatura dei vapori, eliminando le "teste" e cominciando a raccogliere il distillato quando la temperatura dei vapori è stabile. La caldaia non deve essere svaporata a secchezza, ma va lasciato un piccolo residuo (code di distillazione).

Per la distillazione sotto vuoto si usa un'apparecchiatura simile, con qualche modifica (Fig. 43). Per evitare ritardi di ebollizione o surriscaldamenti si usa un capillare di vetro sottilissimo *c*, ottenuto tirando sulla fiamma Bunsen un tubo di vetro, retto da un portacapillare B. Il capillare deve produrre, per aspirazione dell'aria esterna, delle bollicine piccolissime. Si ha poi il termometro, il solito refrigerante e il pallone di raccolta collegato tramite l'allunga da vuoto E munita di un codolo portagomma per il collegamento alla pompa. Di solito si utilizza il vuoto della pompa ad acqua (v. pag. 17) o quello delle pompe meccaniche ad olio se serve un vuoto più spinto.

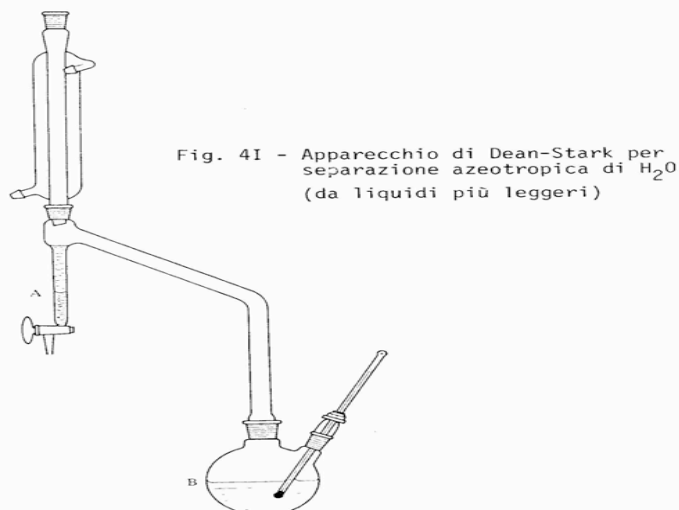


Fig. 41 - Apparecchio di Dean-Stark per separazione azeotropica di H_2O (da liquidi più leggeri)

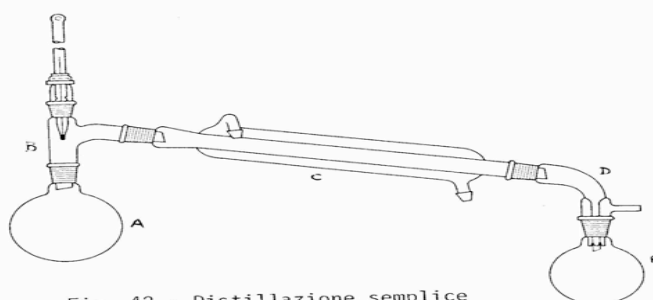


Fig. 42 - Distillazione semplice

Nel caso di distillazioni di miscele con due o più componenti che diano varie frazioni di distillato, ognuna con un proprio punto (o piccolo intervallo) di ebollizione costante, si usa un apposito raccordo a più uscite (detto in gergo "porcellino") che permette, ruotando, di raccogliere più frazioni senza staccare il vuoto (Fig. 43).

Rettifica

Quando si hanno componenti della miscela con punti di ebollizione tanto vicini da non poter essere separati soddisfacentemente per distillazione semplice, si utilizza una rettifica. Questo processo equivale all'esecuzione di più distillazioni semplici successive, in modo che si migliora grandemente la separazione dei componenti. Senza entrare nel merito della trattazione matematica delle leggi di tale processo, per le quali rimandiamo ad un testo più completo, ci limitiamo a ricordare che esso viene realizzato mediante colonne di distillazione interposte verticalmente tra la caldaia e l'imbocco del refrigerante (Fig. 44), nelle quali il vapore che sale e il liquido prodotto per parziale condensazione di tale vapore nella colonna stessa, si muovono in controcorrente.

Esistono colonne di rettifica dei più svariati tipi, da un semplice tubo vuoto a quelle a riempimento, a piatti, a spirale rotante ecc. Due semplici tipi usati spesso in casi non impegnativi, sono la colonna di Vigreux (Fig. 44) dotata di sporgenze interne, e la colonna a riempimento, contenente sferette o anellini di vetro (colonna di Hempel con anelli di Raschig) ecc. per aumentare la superficie di contatto liquido-vapore.

Cromatografia

La cromatografia è un metodo analitico e anche preparativo che permette di scomporre una miscela di sostanze in modo molto efficiente; tale metodo è generalmente usato su piccole quantità di prodotti, cioè quando le separazioni per distillazione di miscele complicate non sono più possibili. Inoltre il metodo è applicabile anche a quelle sostanze che non possono essere vaporizzate affatto o che possono esserlo soltanto con gravi difficoltà in conseguenza del loro elevato punto di

ebollizione o della loro labilità termica. In tutti i tipi di cromatografia la miscela dei composti da separare viene innanzitutto deposta su un substrato, detto fase stazionaria, sul quale la miscela stessa viene adsorbita. Poi si fa circolare tra le particelle della fase stazionaria, in una sola direzione, un solvente (o un gas inerte nella gascromatografia) detto fase mobile.

Ognuna delle sostanze della miscela ha un proprio coefficiente di ripartizione che riflette la tendenza di tale sostanza ad essere trattenuta sulla fase stazionaria rispetto alla tendenza a sciogliersi nell'eluente. Tale coefficiente di ripartizione varia, per una data coppia eluente-fase stazionaria, da sostanza a sostanza. Nel corso dell'eluizione si ha spostamento delle sostanze componenti la miscela, nel senso dello spostamento dell'eluente. Si può immaginare una direzione lungo la quale la miscela si muove in virtù di successivi adsorbimenti e de-adsorbimenti; in ognuno di questi processi la ripartizione tra la fase mobile e quella stazionaria dipende dal coefficiente di ripartizione. Una sostanza fortemente adsorbita si sposterà, in ultima analisi, molto piano nella direzione dell'eluizione, mentre il contrario avverrà per una sostanza debolmente adsorbita.

Si ha quindi una separazione dei composti della miscela lungo l'asse di eluizione, separazione che viene utilizzata a scopi analitici (su microgrammi di miscele) o preparativi (quantità nell'ordine dei grammi di sostanze). Descriveremo ora nei particolari pratici due tipi di cromatografia di uso assolutamente quotidiano in ogni laboratorio di chimica organica classico.

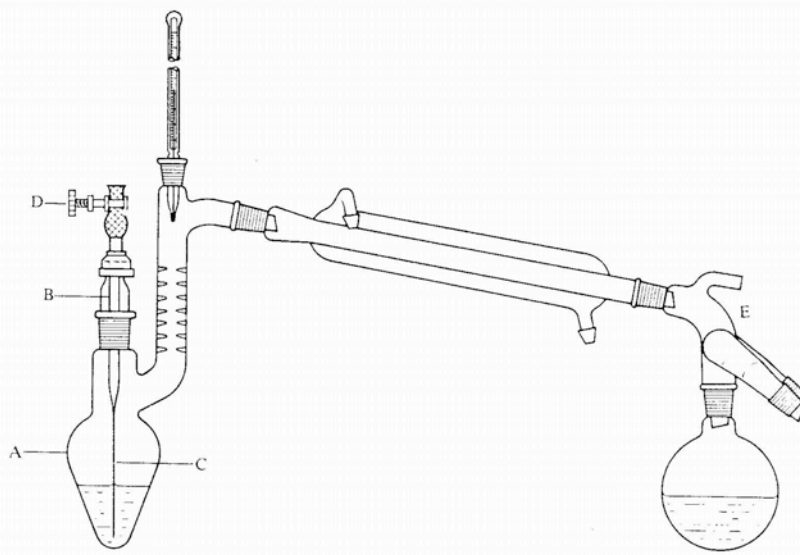


Fig. 43 - Distillazione sotto vuoto

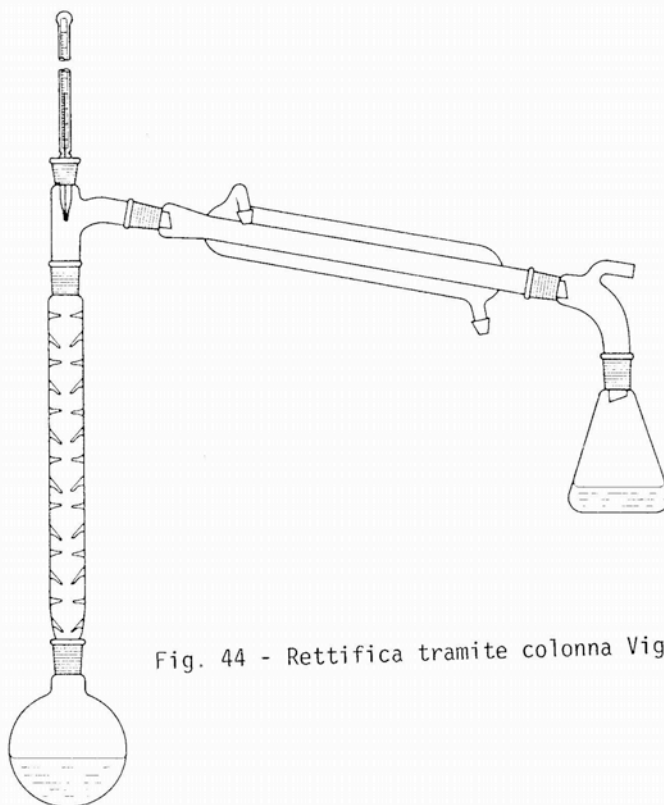


Fig. 44 - Rettifica tramite colonna Vigreux

Cromatografia su strato sottile

Questo tipo di cromatografia, detto anche T.L.C . (Thin layer chromatography) utilizza come fasi stazionarie (o substrati) sostanze come gel di silice (SiO_2), allumina (Al_2O_3), cellulosa, poliammide ecc. Un sottile strato (qualche decimo di millimetro) di tale substrato è deposto su una lastrina di materiale di supporto (vetro, alluminio, plastica, ecc.) le cui dimensioni variano in genere da 5 x 10 cm a 20 x 20 cm. Si prepara una soluzione abbastanza diluita (1-2 %) della sostanza da esaminare in un solvente volatile, e per mezzo di un capillare di vetro se ne depone una gocciolina piccolissima a circa un centimetro dal bordo inferiore della lastrina, così da ottenere una macchia di pochi millimetri di diametro. Si possono deporre più macchie su una linea orizzontale sempre a ca. un cm dal bordo inferiore e non troppo vicine (non meno di un cm) ai bordi laterali (Fig. 45a), a una distanza di ca. 1 cm l'una dall'altra. Quando il solvente è evaporato, si immerge la lastrina in una camera di sviluppo costituita da un recipiente di vetro, chiuso, (Fig. 45b) sul fondo del quale si trova il solvente o la miscela di solventi eluenti che ha saturato il recipiente dei propri vapori. Il fondo della lastrina deve appena bagnarsi in tale solvente, senza che esso copra subito le macchie deposte. Si lascia la lastrina nella camera chiusa senza toccarla ne' muoverla. Il solvente sale lentamente per capillarità lungo lo strato di fase stazionaria e il fronte del solvente deve essere sempre parallelo ai bordi orizzontali della lastrina. Quando l'eluente è giunto a ca 1 cm dal bordo superiore della lastrina questa viene estratta dalla camera. Si segna la posizione del fronte del solvente e si lascia quindi asciugare la lastra. Ogni componente della miscela dovrebbe, idealmente, essere stato eluito in misura diversa dagli altri, ed essersi quindi spostato più o meno verso l'alto.

Per rivelare le macchie delle varie sostanze così separate si possono usare diversi metodi. Se le sostanze sono colorate saranno visibili ad occhio nudo. Se esse assorbono nella zona dello spettro UV, si usa aggiungere alla fase stazionaria una piccola quantità di fluoresceina, sostanza fluorescente se esaminata sotto una

lampada UV. In tal caso prodotti che assorbono nell'UV appariranno come macchie oscure su di un fondo fluorescente giallo-verde. Utilizzando una diversa lunghezza d'onda UV alcuni prodotti possono sviluppare essi stessi una fluorescenza; in tal caso appariranno, all'esame della lampada UV, come macchie luminose su un fondo blu scuro. Si può infine esporre la lastra ai vapori di iodio, o spruzzare sulla lastra un reattivo chimico che dia reazioni cromatiche con le sostanze, che produrranno di conseguenza macchie colorate; infine si può spruzzare la lastra con una soluzione acida di bicromato di potassio, giallo; se le sostanze sono ossidabili lo ione bicromato le ossiderà passando a Cr^{3+} , verde. Si avranno macchie verdi su fondo giallo. Spruzzando invece con acido solforico 50 % e scaldando questo produrrà la carbonizzazione dei composti che appariranno come macchie nere sulla lastra chiara.

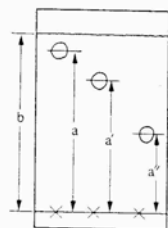
Come si può immaginare esistono moltissimi reattivi per la rivelazione delle sostanze, ognuno più adatto di altri per particolari classi di composti e differenti per sensibilità, risultato, ecc.. Per ogni composto eluito è possibile definire un valore detto R_f (ratio of fronts) pari al rapporto (Fig. 45a) della distanza tra partenza e centro della macchia della sostanza, e quella della distanza tra partenza e fronte del solvente. Ovviamente è sempre $0 < R_f < 1$. A parità di fase stazionaria, sistema di eluenti e temperatura, l' R_f di una sostanza è costante e abbastanza riproducibile. In genere però si preferisce, se ci si vuole accertare della (possibile) identità di un prodotto, porre una seconda macchia di riferimento, ottenuta da una soluzione di un campione autentico, accanto alla prima.

Con gel di silice, allumina, ecc. la fase stazionaria in realtà è la piccolissima quantità d'acqua presente su questi supporti. A causa della polarità dell'acqua, composti polari saranno fortemente trattenuti, e si sposteranno sulla lastrina TLC solo usando solventi polari. Composti poco polari, poco trattenuti "correranno" in TLC anche con eluenti poco polari. Si possono ordinare i solventi a seconda della loro capacità eluente in una "scala eluotropa" che corrisponde ad una scala di polarità. Per i solventi più comuni si ha, in ordine crescente di capacità di eluizione:

etere di petrolio esano cicloesano cloruro di metilene toluene benzene cloroformio
etere etilico acetato di etile acetone n-butanolo etanolo metanolo acqua acido acetico

È sempre necessario, dovendo analizzare per la prima volta una miscela, provare con diversi eluenti e su diversi supporti (allumina, gel di silice o altri) fino a trovare le condizioni migliori, tali cioè per cui i vari componenti la miscela diano macchie nette, ben distanziate, senza "code" o "strisciate" .

Invece di un solo solvente si possono usare miscele di due (o più) solventi, uno più polare e l'altro meno, aumentando gradatamente la percentuale di quello più polare.



$$R_f = \frac{a}{b}; R_{f'} = \frac{a'}{b}; R_{f''} = \frac{a''}{b}$$

Fig. 45 a - Lastrina per cromatografia su strato sottile (TLC) sviluppata



Fig. 45 b - Camere di sviluppo per TLC

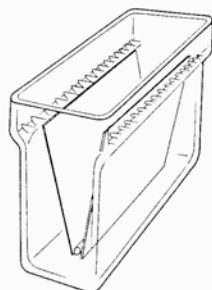


Fig. 46 - Colonna cromatografica con serbatoio



Molto usate sono miscele esano-acetato di etile in vari rapporti, ad esempio 95:5, 90:10, 80:20, 70:30, ecc..

La cromatografia su strato sottile è comunemente usata per l'analisi qualitativa di

miscele, per accertarsi della purezza di un composto, per seguire l'andamento di una reazione chimica (il prodotto di partenza diminuirà nel tempo mentre appariranno le macchie del prodotto di reazione), per analizzare frazioni raccolte da colonne cromatografiche (vedi oltre), per ricercare le condizioni da usare per tali colonne, ecc.

Cromatografia in colonna

La cromatografia in colonna è un metodo preparativo che permette di separare i componenti di miscele in quantità che vanno da pochi milligrammi a vari grammi. Si può usare per esempio, per separare la miscela dei prodotti di una reazione chimica o di un estratto naturale.

I principi di questo tipo di cromatografia sono gli stessi visti poc'anzi per la cromatografia su strato sottile; in questo caso però, poiché si opera su quantità di prodotti molto maggiori, si deve usare anche più fase stazionaria rispetto a quella supportabile da una lastrina per la T.L.C..

Si utilizzano perciò colonne cromatografiche costituite da un tubo di vetro, dotato in genere di un rubinetto all'estremità inferiore e di un raccordo smerigliato a quella superiore. La colonna porta all'estremità inferiore un setto di vetro poroso per trattenere la fase stazionaria senza che venga impedita la fuoriuscita dell'eluato.

A seconda della quantità di sostanza da separare, si impiegano misure di ca. 15 x 1 cm, 25x2cm,40x3cm e 60x4cm. Il rapporto in peso tra sostanza adsorbita ed adsorbente deve essere tra 1 : 50 e 1 : 100, a seconda principalmente della difficoltà della separazione da realizzare.

Le colonne vengono montate verticalmente per mezzo dei soliti sostegni da laboratorio e quindi si pone in esse la fase stazionaria. Per una buona riuscita della separazione è estremamente importante che la colonna venga riempita in modo molto uniforme. È necessario evitare le bolle d'aria, le disuniformità del riempimento o addirittura le crepe, in quanto in tutti questi casi si creerebbero dei cammini

preferenziali per la fase mobile.

La fase stazionaria (ad es., gel di silice) viene sospesa nel solvente che si dovrà poi usare e la sospensione viene versata lentamente nella colonna, contenente già una certa quantità di solvente, picchiettandola leggermente. Si fa passare altro solvente finché il livello della fase stazionaria resta stabile, quindi si copre la sua superficie con un sottile strato di sabbia pulita o di ovatta. Si faccia attenzione che la colonna non resti mai asciutta in nessun punto poiché ciò provocherebbe la formazione di crepe.

In qualche caso (ad es., con l'allumina) è possibile anche impaccare (riempire) la colonna a secco ed aggiungere il solvente solo in seguito. Successivamente si porta il livello del solvente a pochi millimetri dalla superficie della fase stazionaria e si aggiunge la miscela da separare in soluzione il più possibile concentrata usando lo stesso solvente di eluizione. Appena la soluzione è stata assorbita si aggiunge (cautamente all'inizio per non causare dei "buchi" nella colonna con la "caduta" del liquido) altro eluente fresco. Si inizia l'eluizione raccogliendo il solvente, dal rubinetto inferiore, in frazioni piccole

e numerose (ad es., in provette) per essere sicuri di non mescolare nuovamente prodotti che stanno uscendo separati. Le frazioni vengono poi concentrate all'evaporatore rotante ed analizzate singolarmente per T.L.C. o con altro adeguato metodo, riunendo quelle uguali. Si pesano le frazioni così ottenute.

Sublimazione

Anche la tensione di vapore delle sostanze solide aumenta al crescere della temperatura. Molte sostanze possono essere evaporate senza fonderle e i vapori possono essere condensati a dare un solido. Si parla allora di sublimazione. Il punto di sublimazione è la temperatura alla quale la tensione di vapore uguaglia la pressione esterna. A tale temperatura i cristalli evaporano anche all'interno, scoppiano

e possono così inquinare il sublimato. Pertanto le sublimazioni vengono solitamente eseguite ad una temperatura inferiore al punto di sublimazione in modo che la tensione di vapore rimanga inferiore alla pressione esterna.

Fig. 48 - Sublimatori

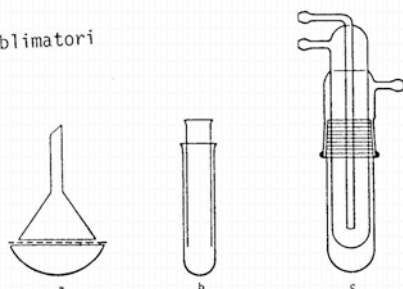
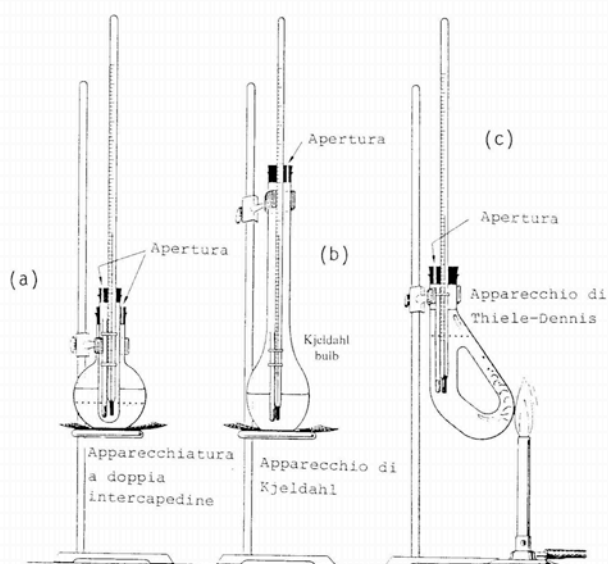
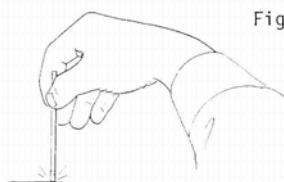
Fig. 49 - Riempimento capillare
per punto di fusione

Fig. 50 - Apparecchi per determinazione del punto di fusione

La tecnica della sublimazione è utile per separare sostanze sublimabili da altre aventi tensione di vapore nulla; se le sostanze avessero piccole differenze di tensione di vapore l'efficacia del procedimento di purificazione sarebbe molto scarsa.

Un semplice apparecchio di sublimazione è formato da una capsula di porcellana su cui è capovolto un imbuto, che deve avere un diametro leggermente inferiore a quello della capsula. Il gambo dell'imbuto viene chiuso con un batuffolo di ovatta. Perché il sublimato non possa ricadere nella capsula si copre quest'ultima con un filtro rotondo recante alcuni fori (Fig. 48a).

Le sostanze che non sublimano a pressione ambiente, o che sublimano con troppa lentezza, possono talvolta essere sublimate sotto vuoto. Si può usare l'apparecchio di fig 48c.

Il solido da purificare viene posto in A e dopo avere scaldato il fondo della provetta, condensa sul fondo del refrigerante B, nel quale circola acqua. L'apparecchiatura viene poi aperta con cautela per evitare che il sublimato ricada in A. Per piccole quantità di sostanza è adatto anche il dispositivo di Fig. 48b. Si tenga presente che la distanza tra la superficie refrigerante e la zona di sublimazione deve essere la più breve possibile per avere maggiore velocità di sublimazione. Inoltre, poiché la sublimazione avviene dalla superficie, il composto deve essere polverizzato molto finemente. Aumentando la temperatura si ottiene una velocità di sublimazione maggiore, ma anche un sublimato microcristallino che può essere meno puro.

Si badi che non tutte le sostanze sono sublimabili; ove ciò fosse possibile, comunque, questa tecnica fornisce prodotti più puri di quelli ottenibili per cristallizzazione e può essere effettuata anche su quantità piccolissime di sostanza.

Purificazione dell'acido benzoico per sublimazione

Porre una piccola quantità di acido benzoico, impuro per presenza di nero animale, sul fondo di una capsula di porcellana, dopo averlo finemente macinato in un mortaio, o, almeno, con una bacchetta di vetro in un piccolo becher.

Coprire l'acido con un disco di carta da filtro nel quale sono stati praticati alcuni fori. Il diametro del disco di carta deve essere inferiore a quello della capsula. Coprire il tutto con un imbuto di vetro non più largo della capsula e col gambo chiuso da un batuffolo di cotone. Se la quantità di acido è molto piccola, si può anche evitare la carta da filtro e sovrapporre all'acido al posto dell'imbuto un vetro da orologio che copra l'intera capsula (parte concava in alto sulla quale si può porre un po' di ghiaccio). Porre la capsula su di una reticella appoggiata ad un sostegno e scaldare cautamente con un Bunsen tenuto a fiamma molto bassa. Quando una quantità sufficiente di acido è sublimato, raccoglierlo con cautela staccandolo con una spatola. Controllare il punto di fusione dell'acido sublimato confrontandolo con quello del prodotto di partenza.

Punto di fusione

Ogni sostanza pura si presenta normalmente allo stato cristallino (con alcune eccezioni come i vetri, che sono soluzione solide, e i polimeri) e possiede un punto di fusione netto, invariabile (a una data pressione) e caratteristico. Il punto di fusione di una sostanza è la temperatura alla quale la sostanza si trova in equilibrio col suo liquido ad una data pressione.

La determinazione del punto di fusione di un composto puro sconosciuto permette quindi di limitare le ipotesi sulla sua possibile identità a quei composti che avranno un punto di fusione uguale o molto vicino, escludendone molti altri.

Impurezze presenti nel composto *diminuiscono* in genere il punto di fusione, talora anche in misura notevole. Tale diminuzione si verifica anche se impurezze hanno punto di fusione superiore a quello del composto. Si rimanda in proposito ad un testo di chimica generale per le analisi dei diagrammi di stato che rappresentano i processi di fusione di miscele.

Oltre all'abbassamento del punto di fusione, questo non è più netto come per un composto puro, ma si osserva in genere un intervallo di fusione più ampio (vedi esperienze più oltre).

La determinazione del punto di fusione serve quindi anche ad avere un'idea qualitativa circa la purezza del composto esaminato, poiché un punto di fusione inferiore all'atteso è indice di un composto ancora impuro. Viceversa un prodotto si potrà ritenere puro quando, dopo ripetuti processi di purificazione, (cromatografia, cristallizzazione, ecc.) esso presenta un punto di fusione costante.

L'abbassamento del punto di fusione in miscela è utilizzato anche per verificare l'identità o meno di due composti aventi lo stesso punto di fusione; supponendo di avere un campione A incognito, da confrontare con uno B, noto ed avente lo stesso p.f., si mescoleranno in un piccolo mortaio quantità circa uguali delle due sostanze; se il punto di fusione della miscela resta invariato si tratta della stessa sostanza, se invece esso diminuisce si tratterà di due sostanze diverse. Solo in casi molto rari data la forma del diagramma di stato, il p.f. non cambia anche se le due sostanze sono diverse.

Molte sostanze organiche fondono con decomposizione, o meglio si decompongono prima di fondere, in genere con colorazione e sviluppo di gas. Il punto di decomposizione è poco netto e dipende anche dalla velocità di riscaldamento (punto di decomposizione superiore con riscaldamento rapido) e non è quindi esattamente riproducibile. Alcune sostanze hanno un punto di trasformazione caratteristico e si carbonizzano per riscaldamento intenso.

Determinazione sperimentale del punto di fusione

Si utilizza comunemente il metodo del capillare. Una piccola quantità di sostanza finemente polverizzata e ben essiccata viene introdotta in un capillare per punto di fusione. Questo è un tubicino del diametro interno di ca 1 mm (molto più largo di quelli usati per deporre le macchie in TLC), lungo circa 6 - 8 cm e chiuso ad un'estremità. Per il riempimento si immerge il capillare nel campione della sostanza e si fa cadere la polvere sul fondo del capillare battendolo cautamente più volte sul piano del banco. Si ripete il riempimento più volte fino ad avere uno strato di prodotto sul fondo del capillare alto 4-5 mm (Fig. 49).

Il capillare viene poi fissato ad un termometro di precisione per mezzo di un piccolo anello di gomma, oppure semplicemente per adesione bagnandolo con il liquido contenuto nell'apparecchio del punto di fusione, in modo che la parte contenente la sostanza si trovi all'altezza del bulbo di mercurio del termometro. Termometro e capillare vengono quindi introdotti con cautela nell'apposito apparecchio, contenente un liquido atto a sostenere alte temperature (olio di vaselina, olio di silicone o acido solforico concentrato per temperature fino a 250 °C (Fig 50a ,b).

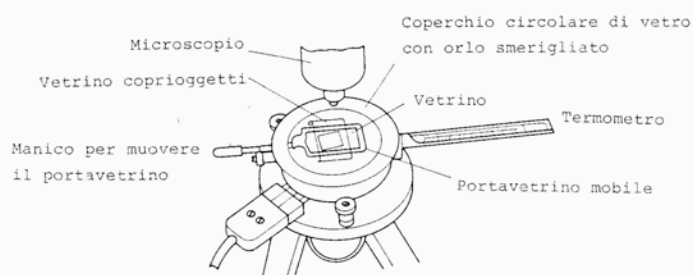


Fig. 51 - Micropiastra Kofler

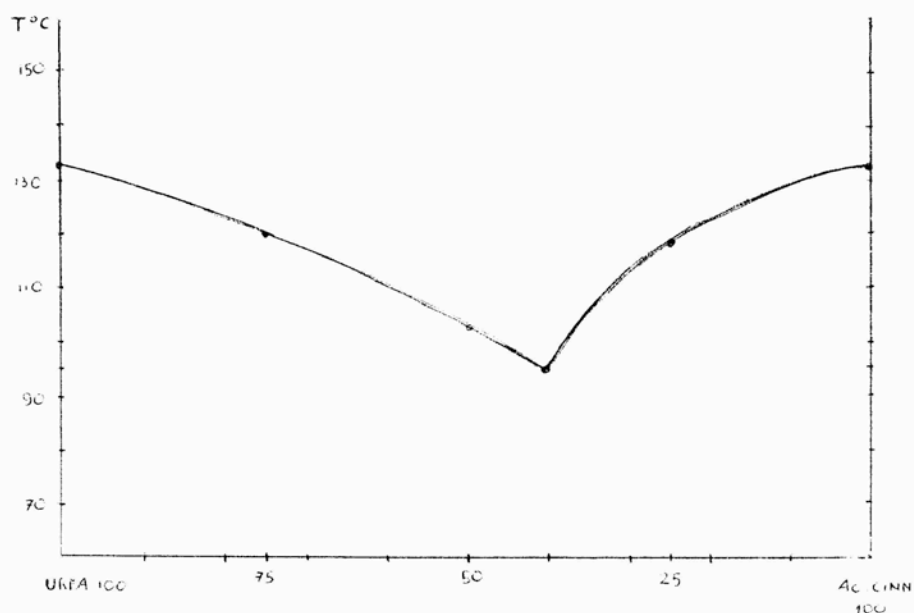


Fig. 52 - Diagramma eutettico (fusione in miscela)

Con la fiamma di un piccolo becco Bunsen si scalda molto lentamente il fondo dell'apparecchio in modo che la temperatura salga di circa 4-6 gradi/min. Si osserva il campione, illuminato da una lampada laterale, e quando compare la prima goccia di fuso si rileva immediatamente la temperatura sulla scala del termometro.

Quando il campione è totalmente fuso si legge la temperatura finale, ottenendo l'intervallo di fusione. A seconda dei termometri, la precisione di questo metodo arriva a ca ± 0.1 °C. Per composti puri questo intervallo è di solito di 0,5 - 1 °C. Se si deve far raffreddare il bagno dell'apparecchio, *non immergerlo* in acqua fredda quando è ancora caldo ($>80^{\circ}\text{C}$): potrebbe spaccarsi e provocare spiacevoli conseguenze all'operatore.

Esistono, basati sullo stesso principio, apparecchi di uso più comodo. Per esempio l'apparecchio di Thiele (Fig 50) in cui si riscalda un braccio laterale cosicché il riscaldamento del campione avviene per convezione in modo più uniforme e graduale; oppure apparecchi più completi in cui il riscaldamento avviene con una resistenza elettrica con velocità regolabile tramite un reostato, e che incorporano portacapillare, illuminazione e lente di ingrandimento; la circolazione del liquido riscaldante attorno al capillare viene effettuata grazie ad piccola elica azionata elettricamente.

Qualunque sia l'apparecchiatura usata è bene eseguire una prima determinazione veloce e poi una molto più lenta, in modo che in prossimità del previsto punto di fusione la temperatura venga aumentata di 1-2 gradi al minuto.

Un apparecchio diverso è quello a piastra riscaldante (Kofler), usato per microdeterminazioni. Si ha una piastra metallica, riscaldata elettricamente con opportune regolazioni, in un foro della quale si introduce il termometro orizzontalmente. Sopra la piastra si colloca un vetrino portaoggetti, che viene illuminato da una lampada ed osservato con una forte lente d'ingrandimento o addirittura con un microscopio (fino a 50 - 100 ingrandimenti) (Fig. 51).

È possibile porre sul vetrino anche meno di un mg di prodotto ed osservare agevolmente la fusione e gli eventuali altri fenomeni che si verificano con il riscaldamento della sostanza, come decomposizione, sublimazione, transizioni di fase, eliminazione d'acqua da idrati, ecc.

Determinazione di punti di fusione di miscele

Si ha a disposizione un campione di urea (p.f. 133 °C) ed uno di acido cinnamico (p.f. 132 °C), dei quali si determinano i punti di fusione separatamente, con l'apparecchio testé descritto. Allo scopo di verificare che sostanze con punto di fusione pressoché identico presentano in generale depressione del punto di fusione in miscela, vengono messe a disposizione miscele di urea ed acido cinnamico in rapporti 75:25, 50:50, 40:60 e 25:75.

Si determini l'intervallo di fusione di ciascuna miscela e si costruisca il diagramma eutettico riportando in ascisse la composizione delle miscele, ed in ordinate i corrispondenti punti di inizio e di fine fusione (Fig. 52).

Si notino gli abbassamenti dei p.f. delle miscele e si rilevi per quale composizione percentuale si ha l'abbassamento massimo (temperatura eutettica). L'eutettico si comporta come un composto omogeneo e fonde nettamente. Le altre miscele fondono in un intervallo più o meno ampio: si noti che per tutte l'inizio della fusione corrisponde alla temperatura di fusione dell'eutettico.

Polarimetro

Diamo un breve cenno sulla polarimetria, metodo d'analisi che si basa sulla misurazione del potere rotatorio delle sostanze otticamente attive. Come è noto, un composto chimico è detto "otticamente attivo" se ruota il piano di vibrazione di un fascio di luce polarizzata che lo attraversa (o attraversa una sua soluzione in un solvente otticamente inattivo).

La rotazione della luce polarizzata può avvenire in senso orario rispetto all'osservatore (sostanza destrogira, (+)) o in senso antiorario (sostanza levogira, (-)). L'angolo di rotazione osservato dipende dalla concentrazione c della soluzione (espressa in g/100mL di soluzione), dalla lunghezza l della soluzione attraversata (espressa in decimetri), dalla temperatura t e dalla lunghezza d'onda.

Per una determinata lunghezza d'onda e una determinata temperatura si definisce il

potere rotatorio specifico

α rotazione misurata (gradi) $[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{c \cdot l} \times 100$

c x l lungh.tubo (dm) x conc.(g/mL)

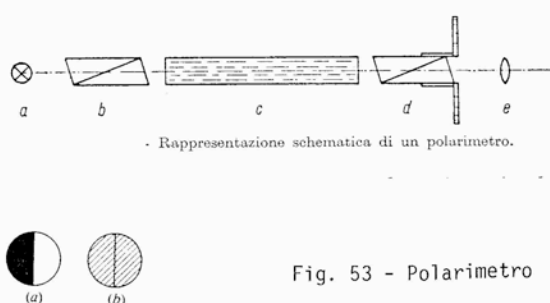
Normalmente si eseguono misurazioni a 20 °C (o temperatura ambiente; il potere rotatorio varia poco con la temperatura) e con la lunghezza d'onda della linea D del sodio (5893 Å)

Un polarimetro è costituito da una fonte luminosa *a* (lampada al sodio), da un polarizzatore *b* (filtro polaroid o prisma di Nicol), da un tubo *c* di lunghezza esattamente nota in cui si mette la sostanza da esaminare, un secondo polarizzatore *d* (analizzatore) e l'oculare *e*. Polarizzatore ed analizzatore sono sistemati in modo che, in assenza di sostanza, la luce che passa sia un minimo.

Dopo aver riempito il tubo con la soluzione da esaminare si ruota l'analizzatore in modo da avere di nuovo un minimo di luminosità all'oculare, e si legge quindi l'angolo di rotazione prodotto dalla soluzione in esame. L'occhio umano distingue meglio differenza di luminosità tra due campi vicini piuttosto che massimi o minimi assoluti di luminosità. Si ricorre perciò, per migliorare molto la precisione della lettura, ad un artificio. In prossimità dell'analizzatore (il polarizzatore finale) è posto un altro piccolo polarizzatore, che copre solo metà del campo luminoso visto attraverso l'oculare, e il cui piano di polarizzazione è ruotato di alcuni gradi rispetto a quello dell'analizzatore. Se immaginiamo di avere portato il raggio di luce che attraversa la soluzione ad un minimo di luminosità per mezzo dell'analizzatore, (fig 53a a sin.), l'altra parte del campo visibile nell'oculare, che ha attraversato l'analizzatore secondario, avrà ancora una forte luminosità (fig 53a a destra). Si ruoterà quindi l'analizzatore fino ad ottenere un campo con luminosità uniforme nelle sue due parti, cosa, come detto, molto più facilmente ottenibile con precisione

(0.01°). Si legge quindi il valore direttamente sulla scala.

Le misure polarimetriche servono, oltre che per la caratterizzazione delle sostanze otticamente attive pure, anche per la determinazione quantitativa di esse nelle soluzioni. Per esempio è possibile determinare per via polarimetrica la concentrazione delle soluzioni di zucchero.



MUTAROTAZIONE DEL GLUCOSIO

La reazione di mutarotazione è catalizzata dagli acidi. In questa esperienza si prepareranno due soluzioni acquose di α -D-(+)-glucosio a differenti valori di pH e si seguirà al polarimetro la variazione del potere rotatorio α , che è legato al potere rotatorio specifico $[\alpha]_D$ dalla relazione:

$$[\alpha]_D = \alpha / (c \cdot l)$$

dove c = concentrazione della soluzione (g/mL) l = lunghezza della cella (dm)

Poichè il valore misurato di α è la risultante del contributo di ciascuna molecola otticamente attiva, conoscendo gli $[\alpha]_D$ dell' α - e del β -D-(+)-glucosio, è possibile risalire alla composizione del sistema ai vari tempi ed all'equilibrio, cioè quando il potere rotatorio diventa costante.

Pesare circa 5 g di α -D-(+)-glucosio, trasferirli in un matraccio da 25 mL e scioglierli in HCl 0.1 N. Prendere nota del tempo ($t=0$) al momento dell'aggiunta del solvente. A dissoluzione completa riempire la cella, effettuare la lettura e registrare in una tabella il potere rotatorio ad intervalli dapprima di 2 minuti e poi di 5 o 10 minuti e fino a che non si ottenga un valore di α costante (circa 1 ora). Calcolare le percentuali delle due forme anomeriche del glucosio ad ogni lettura ed all'equilibrio e riportarne in grafico i valori in funzione del tempo. Pulire la cella ed il matraccio e ripetere nuovamente tutta l'esperienza usando acqua distillata al posto dell'HCl.

anomero α : p.f. 146 °C $[\alpha]_D +112.2^\circ$ solubilità in acqua

anomero β p.f. 150 °C $[\alpha]_D +18.7^\circ$ solubilità in acqua

82.5 g/100mL

154 g/100mL

ACETILAZIONE DELL'ACIDO SALICILICO (SINTESI DELL'ASPIRINA)

Pesare circa 5 g di acido salicilico e porli in una beuta da 250 mL. Aggiungere (sotto cappa) 7 mL di anidride acetica e poi 4-5 gocce di acido solforico concentrato. Fissare la beuta ad un sostegno con una pinza e scaldare in un bagno maria a circa 60 °C agitando saltuariamente con una bacchetta di vetro. Dopo alcuni minuti (5-10) la sospensione diviene limpida e, dopo pochi istanti, si risepara un solido bianco; si continua a scaldare per altri 10 minuti.

Staccare la beuta dal sostegno, far raffreddare e aggiungere circa 75 mL di acqua. Agitare bene il tutto e quindi filtrare alla pompa ad acqua su büchner, spremere bene il solido e lavarlo due volte con 20 mL di acqua per volta. Sciogliere il solido così ottenuto in 15 mL di etanolo a caldo e quindi versare in 35 mL di acqua calda. Se a questo punto si separa un solido scaldare all'ebollizione fino a completa dissoluzione.

Lasciar raffreddare: dalla soluzione si separano dei bei cristalli prismatici bianchi. Filtrare su büchner, far asciugare all'aria. Il giorno dopo determinare il punto di fusione del prodotto, pesarlo e calcolare la resa percentuale.

L'ANALISI QUALITATIVA ORGANICA

L'identificazione sicura di un composto organico, a causa dell'enorme varietà di questi, è un compito importante e difficile insieme. Il chimico organico può trovarsi a dover determinare la struttura di composti assai semplici, come pure strutture estremamente complesse, tipiche ad es. di sostanze di origine naturale, dei quali si deve stabilire lo scheletro di atomi di carbonio, la posizione e la natura dei gruppi funzionali presenti e la stereochimica relativa o assoluta di ogni centro chirale eventualmente presente.

I metodi di analisi organica possono essere suddivisi in metodi fisici (determinazione della purezza, delle costanti fisiche e della solubilità del composto; metodi spettroscopici) e metodi chimici (analisi qualitativa degli elementi presenti, reazioni specifiche per i gruppi funzionali, preparazione di derivati cristallini ben caratterizzabili o già noti, degradazione chimica con esame dei frammenti più semplici).

L'enorme sviluppo dei metodi spettroscopici negli ultimi decenni ha reso possibile ricavare un numero sempre maggiore di informazioni strutturali da quantità sempre più piccole di prodotto, con una accuratezza tale da rendere obsoleti, in pratica, molti metodi chimici. Oggi con pochi milligrammi di prodotto è possibile, disponendo degli strumenti adatti, determinare completamente strutture anche complesse, spesso senza nemmeno utilizzare tecniche distruttive.

Poiché non è qui possibile descrivere metodi spettroscopici - peraltro quotidianamente sfruttati in ogni laboratorio di chimica organica - ci limiteremo a riportare alcuni dei più semplici test *chimici* che sfruttano le reattività dei gruppi funzionali ricercati.

Si tenga presente che ogni prova chimica richiede quantità di prodotto di 0,1 - 0,5 g. Se si segue uno schema generale di prove si richiedono 1-2 g per le prove preliminari e circa 2 g per l'identificazione. Occorre sempre eseguire prove in bianco (stesse condizioni e reattivi, ma senza prodotto) e delle controprove (stesse condizioni e reattivi su di una sostanza che sicuramente reagisca). Si deve inoltre essere sicuri che la sostanza in esame sia pura (unitaria all'analisi gascromatografica e/o TLC; i solidi dovranno almeno essere ricristallizzati a p.f. costante), poiché spesso le impurezze interferiscono col risultato.

Prove di combustione e arroventamento

Alcune gocce o cristalli della sostanza vengono posti in un crogiolo (o su di un coccio) di porcellana smaltata che viene arroventata sulla fiamma di un Bunsen. Si nota il comportamento, l'odore, lo sviluppo di fumi e il residuo lasciato sul coccio. Una sostanza inorganica non carbonizza (anche se può decomporsi) e lascia un residuo chiaro. Una sostanza organica può bruciare oppure carbonizzarsi e, proseguendo ancora il riscaldamento, volatilizzarsi senza residuo. I sali di composti acidi organici carbonizzano ma alla fine lasciano un residuo costituito da un ossido o un carbonato metallici. I sali metallici di acidi solfinici, solfonici e mercaptani lasciano come residuo, dopo la carbonizzazione, un solfuro.

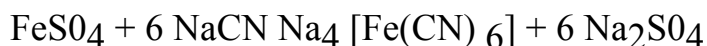
Ricerca degli alogeni (prova di Beilstein)

Un filo di rame, arroventato sulla fiamma non luminosa del Bunsen fino ad essere perfettamente pulito - cioè a non impartire colorazione alla fiamma - viene inumidito con la sostanza da esaminare e posto nella fiamma non luminosa di un Bunsen. In presenza di alogeni si formano degli alogenuri di rame volatili che impartiscono alla fiamma un colore blu o verde azzurro.

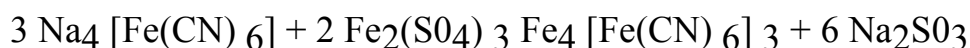
La prova è molto sensibile e tracce di impurezze alogenate reagiscono, cosicché si può dimostrare con certezza solo l'assenza degli alogeni, quando la prova è negativa. I composti azotati talora danno reazione positiva.

Ricerca dei composti azotati (prova di Lassaigne)

Un composto contenente C e N, per fusione con di sodio metallico forma NaCN. Per azione dell'acqua sulla miscela di fusione si ottiene una miscela alcalina che, per aggiunta di solfato ferroso, forma sodio esacianoferrato (ferrocianuro sodico):



Bollendo la soluzione alcalina di Ferro(II) si producono alcuni ioni Ferro(III) per ossidazione da parte dell'aria. Aggiungendo acido solforico per sciogliere gli ossidi ferrosi e ferrici si forma il ferrocianuro ferrico (esacianoferrato ferrico) detto Blu di Prussia per l'intensa colorazione blu.



Modo di operare: in una piccola provetta si pone un pezzettino di sodio metallico e scaldandolo gentilmente sulla fiamma di un Bunsen lo si porta a fusione. Si introducono con cautela nella provetta tre gocce (50 mg) della sostanza, e si scalda ulteriormente sulla fiamma fino a che il fondo della provetta è incandescente. La si immerge allora velocemente in un piccolo Becher contenente circa 10 ml di acqua, coprendo immediatamente con una reticella. La provettina si spezza e il sodio reagisce con l'acqua con una piccola esplosione. Si bolle brevemente e si filtra. A 2mL di questa soluzione si aggiungono 100 o 200 mg di solfato ferroso e si bolle. Si formano idrossidi di ferro. Sempre a caldo si aggiunge abbastanza acido solforico da sciogliere gli idrossidi e da acidificare la soluzione. Un precipitato o una colorazione blu indica la presenza di azoto.

La fusione con sodio può servire anche alla ricerca dello zolfo e degli alogeni, poichè in tal caso si formano solfuri o alogenuri che possono poi essere rivelati con metodi analitici.

Prove di solubilità in basi e acidi

Si effettuano su 10-100 mg di sostanza cui si aggiungono 2 o 3 ml di soluzione acquosa acida o basica, mescolando bene ed eventualmente scaldando. È importante accertarsi che non si abbia alterazione della sostanza, ma che la solubilità sia dovuta solo alla salificazione della stessa. Neutralizzando la soluzione alla fine della prova, la sostanza dovrebbe precipitare nuovamente (o la soluzione intorbidarsi).

In acido cloridrico diluito (5%) sono solubili le ammine alifatiche o aromatiche. La solubilità per queste ultime decresce però col numero dei gruppi arilici: la difenilammina è poco solubile e la trifenilammina non lo è per niente.

In soda caustica (NaOH) al 5% e anche in bicarbonato sodico 5% sono solubili le sostanze molto acide: acidi carbossilici, acidi solfonici e solfinici, e alcuni fenoli molto acidi (nitrofenoli, 4-idrossicumarine).

Solo in soda caustica sono solubili: fenoli, alcuni enoli, nitrocomposti alifatici primari, imidi, arilsolfonamidi non sostituite o monosostituite all'azoto, ossime, mercaptani, tiofenoli. Gli acidi grassi con numero di atomi di carbonio superiore a 12 si sciolgono negli alcali formando saponi e danno una soluzione opalescente anziché limpida.

I sali delle basi organiche per reazione con alcali danno la base libera che si separa sotto forma cristallina, o come olio, o si riconosce dall'odore di ammina.

In basi e in acidi si sciolgono le sostanze anfotere: amminoacidi, amminofenoli, acidi ammino solfonici e ammino solfinici e analoghi.

Le prove con acido solforico concentrato sono spesso legate a vere e proprie reazioni chimiche con produzione di calore, gas, e simili fenomeni. Si ottengono, più che indicazioni sulle classi di sostanze, delle indicazioni specifiche, spesso utili.

In genere, le sostanze insature formano esteri solfonici idrosolubili; le sostanze ossigenate con non più di 9 - 12 atomi di carbonio formano sali di ossonio idrosolubili; gli alcoli vengono disidratati o eterificati; le olefine possono polimerizzare, i composti iodurati separano iodio.

Riconoscimento di composti insaturi

a) Reazione con bromo Si sciolgono 0,2 g o 0,2mL di sostanza in 2mL di CCl₄ e si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione di Br₂ in CCl₄. Un composto insaturo scolora la soluzione immediatamente. Accertarsi che si scolorino più di due o tre gocce, così che lo scoloramento non sia da attribuire a impurezze. Continuare le aggiunte finché il colore permane per circa 1 minuto.

b) Reazione con permanganato di potassio Sciogliere 0,2g o 0,2mL di sostanza in 2mL d'acqua o in 2mL di acetone (preventivamente trattato con permanganato in modo che non contenga impurezze sensibili al reattivo, come spesso accade) e aggiungere goccia a goccia una soluzione al 2% di permanganato di potassio. Il colore viola scompare. Il test è negativo se non vengono scolorate più di tre gocce.

Occorre eseguire sempre entrambe le prove, con bromo e con permanganato; infatti olefine stericamente molto impedito possono non sommare bromo, mentre le ammine possono decolorare la soluzione ed essere scambiare per olefine. Invece reagiscono col permanganato anche altre sostanze facilmente ossidabili come alcoli, enoli, fenoli, formati, ecc.

Riconoscimento di atomi di alogeno idrolizzabili (AgNO₃)

Alcune gocce della soluzione acquosa o alcoolica della sostanza alogenata sono trattate con 2mL di soluzione etanolica al 2% di AgNO₃. Si lascia 5 minuti a temperatura ambiente. Se non si osserva precipitato, si scalda brevemente all'ebollizione. Se si forma un precipitato, esso non deve ridisciogliersi per aggiunta di due gocce di acido nitrico.

Le sostanze solubili in acqua, che danno precipitato a temperatura ambiente possono essere sali di ammine con acidi alogenidrici o alogenuri di acidi alifatici inferiori. Sostanze insolubili in acqua che danno precipitato a temperatura ambiente possono essere cloruri di acidi, alogenuri alchilici terziari, dibromuri alifatici geminali, alfa-alogenoeteri, alogenuri allilici, ioduri alchilici. Sostanze non solubili in acqua che danno precipitato scaldando possono essere cloruri alchilici primari e secondari, dibromuri vicinali, dinitroclorobenzeni. Sostanze insolubili in acqua che non danno reazione possono essere alogenuri arilici, vinilici, CCl_4 e simili.

Ossidazione con "acido cromico"

Un alcool primario viene ossidato ad aldeide, uno secondario a chetone, uno terziario non reagisce. Ad una miscela, raffreddata con ghiaccio, di 0.5mL di H_2SO_4 conc. e 2,5mL di soluzione acquosa di bicromato di potassio si aggiunge ca. 1mL dell'alcool o di una sua soluzione acquosa concentrata.

In presenza di alcoli primari o secondari la soluzione limpida arancione diventa verde-blu e opaca. Gli alcoli terziari non reagiscono. È possibile diluire con un po' d'acqua e distillare raccogliendo le prime gocce di distillato. Queste dovrebbero contenere i composti carbonilici formati, che possono essere a loro volta riconosciuti con il reagente alla 2,4-dinitrofenilidrazina.

Reazione con 2,4-ditrofenildrazina

Le aldeidi e i chetoni reagiscono con la 2,4-dinitrofenilidrazina formando i 2,4-dinitrofenildrazoni, solidi in genere ben cristallizzabili e con punto di fusione netto. I punti di fusione degli idrazoni di moltissimi composti carbonilici sono tabulati così che è possibile l'identificazione. Si prepara una soluzione di 0,5 g di 2,4-dinitrofenilidrazina, 1mL di HCl conc. e 8-10mL di etanolo (scaldando un po'). Alla soluzione si aggiungono ca. 0,25 g del composto carbonilico e si scalda

brevemente all'ebollizione. Raffreddando precipita il dinitrofenilidrazone che viene

filtrato e ricristallizzato da etanolo o acido acetico glaciale.

N.B. : La maggior parte degli acetali, chetali, ossime e azometini sono idrolizzati dalla soluzione acida usata, e i composti carbonilici liberati danno poi i fenilidrazoni. La reazione fallisce anche nel caso degli alfa-idrossichetoni (aciloini).

Reazione con cloruro ferrico

Serve per il riconoscimento di enoli e fenoli. Una goccia della sostanza viene sciolta in 4 -5 ml di alcool e trattata con 2 gocce di una soluzione acquosa all' 1 - 2% di FeCl_3

Una reazione positiva dà colorazione intensa rosso sangue o blu-violetto, da non confondere col debole colore giallino della soluzione di cloruro ferrico. Molti fenoli non rispondono positivamente ed inoltre molte sostanze interferiscono con colorazioni varie (ossime, acidi idrossammici, idrossichinoline, amminoacidi, acetati, difenilammina, ecc.).