
DETERMINAZIONE DEGLI ELEMENTI DI UN COMPOSTO ORGANICO

L'analisi elementare o analisi qualitativa degli elementi ha lo scopo di stabilire quali sono gli elementi presenti nel composto incognito in esame, oltre al carbonio e all'idrogeno sicuramente presenti.

Gli elementi diversi dal carbonio e dall'idrogeno che in genere si riscontrano nelle molecole organiche sono l'ossigeno, l'azoto, e gli alogeni (cloro, bromo e iodio).

Per accertare la presenza di ossigeno non esistono semplici metodi qualitativi, perciò la sua ricerca qualitativa per via chimica non viene effettuata; è possibile verificare la presenza di ossigeno solo mediante l'analisi qualitativa dei gruppi funzionali contenenti ossigeno oppure mediante la spettroscopia IR.

È invece abbastanza semplice determinare la presenza degli altri eteroatomi.

Poiché il legame che si riscontra in chimica organica è generalmente di tipo covalente, non esistono metodi diretti (analoghi a quelli applicabili ai composti ionici inorganici) per la determinazione della presenza degli elementi in precedenza citati. Tuttavia i legami covalenti tra il carbonio e questi eteroatomi possono essere rotti con relativa facilità scaldando fortemente il composto organico in presenza di un forte riducente; in genere si usa **sodio metallico**.

Questo processo, detto **fusione** o **decomposizione con sodio** o **Saggio di Lassaigne**, trasforma chimicamente il composto organico, mediante reazione di ossidoriduzione, in composti ionici contenenti gli ioni inorganici degli eteroatomi presenti nel composto organico al loro minore numero di ossidazione sottoforma di sali di sodio; pertanto i prodotti della fusione sodica sono:

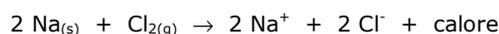
- ◆ **cianuro di sodio (NaCN)**, che contiene lo **ione cianuro (CN⁻)** a partire dall'azoto presente nel composto organico in uno dei suoi possibili stati di ossidazione;
- ◆ **solfo di sodio (Na₂S)**, che contiene lo **ione solfuro (S²⁻)** a partire dallo zolfo presente nel composto organico in uno dei suoi possibili stati di ossidazione;
- ◆ **cloruro di sodio (NaCl)**, che contiene lo **ione cloruro (Cl⁻)** a partire dal cloro presente nel composto organico in uno dei suoi possibili stati di ossidazione;
- ◆ **bromuro di sodio (NaBr)**, che contiene lo **ione bromuro (Br⁻)** a partire dal bromo presente nel composto organico in uno dei suoi possibili stati di ossidazione;
- ◆ **ioduro di sodio (NaI)**, che contiene lo **ione ioduro (I⁻)** a partire dallo iodio presente nel composto organico in uno dei suoi possibili stati di ossidazione.

Dopo aver fatto reagire il composto organico con sodio metallico, il residuo è trattato con cautela con alcool etilico per eliminare l'eccesso di sodio non reagito e poi con acqua per sciogliere i sali di sodio allo stato solido che si sono formati. Si filtra poi il miscuglio per eliminare il carbonio solido: il filtrato è la **soluzione acquosa di fusione**, detta anche **soluzione alcalina** dato il suo carattere basico, che viene utilizzata per determinare la presenza degli ioni cianuro, solfuro, cloruro, bromuro e ioduro con lo stesso tipo di saggi che si utilizzano per l'analisi qualitativa inorganica.

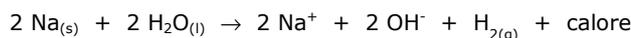
SODIO METALLICO: CARATTERISTICHE E NORME DI SICUREZZA

Il sodio elementare è un metallo basso fondente (PF = 98°C) e possiede una bassa densità (0,96 g/mL). Il suo colore, quando è puro, è argenteo e lucente come tutti i metalli. È molto tenero e può essere facilmente tagliato con una spatola o con un coltello anche poco affilato. È assai malleabile e ciò significa che i pezzi possono essere facilmente schiacciati per pressione con il lato piatto della spatola.

Il sodio è molto reattivo: si tratta di uno degli elementi più elettropositivi del sistema periodico e reagisce in modo esplosivo con gli elementi molto elettronegativi (fluoro, ossigeno e cloro gassosi allo stato elementare), perdendo il suo unico elettrone di valenza e formando così lo ione Na^+ :



Il sodio reagisce con tutti i composti organici e inorganici contenenti idrogeni acidi: tanto più acido è il composto, tanto più esotermica e violenta è la reazione; spesso il calore prodotto è sufficiente per incendiare l'idrogeno che si forma. Già **l'acqua** è un composto sufficientemente acido per produrre una reazione abbastanza violenta:



Il calore prodotto può essere sufficiente per incendiare l'idrogeno gassoso che si forma.

Si deve perciò sempre evitare che il sodio venga in contatto con l'acqua o con apparecchiature umide.

Il sodio reagisce meno violentemente con gli alcoli perché meno acidi dell'acqua:



All'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica dell'alcool, la velocità della reazione diminuisce.

Il sodio reagisce lentamente con 1-butanolo, perciò questa reazione viene sfruttata per smaltire pezzetti di sodio non utilizzati, mettendoli in un becher secco e coprendoli con 1-butanolo; dopo che tutto il sodio ha reagito e non si nota più sviluppo di gas, si può smaltire il liquido nel contenitore dei rifiuti organici liquidi basici.

Il sodio di scarto non deve essere gettato negli scarichi dei lavandini: è possibile che siano stati versati nella fognatura del laboratorio anche solventi organici e, se si tratta di solventi infiammabili, l'arrivo del sodio nello scarico, dove reagisce con l'acqua producendo e incendiando l'idrogeno, potrebbe provocare un pericolosissimo incendio non solo dell'idrogeno prodotto, ma dei solventi infiammabili scaricati in precedenza.

Il sodio non deve venire a contatto con la pelle: esso reagisce con l'umidità che si trova sulla superficie della cute producendo calore e idrossido di sodio che è un prodotto altamente caustico e corrosivo.

Il sodio deve essere protetto dall'ossigeno e dall'umidità atmosferica: un pezzetto di sodio tagliato di fresco presenta una lucentezza argentea, ma si opacizza e diventa grigio se esposto all'aria umida, in quanto reagisce rapidamente con l'umidità e l'ossigeno dell'aria formando uno strato di solido opaco che contiene Na_2O e NaOH ; alla fine del processo di ossidazione si forma una spessa crosta giallina su tutta la superficie del metallo, al di sotto della quale il sodio mantiene le sue caratteristiche sia fisiche che chimiche.

Il sodio deve essere conservato in un barattolo ricoperto da un solvente inerte ad alto punto di ebollizione (inerte = privo di ossigeno e di umidità, tipo xilene, ligroina o benzina; ad alto punto di ebollizione per limitare il più possibile la sua evaporazione), ma neppure in questo modo si evita completamente il fenomeno dell'ossidazione e per questo occorre sempre ripulire il sodio dal suo rivestimento di ossido poco prima di utilizzarlo.

Procedimento

DECOMPOSIZIONE CON SODIO METALLICO

Reattivi necessari:

- ▶ Campione in esame
- ▶ Sodio metallico
- ▶ Saccarosio
- ▶ Alcool Etilico 95°

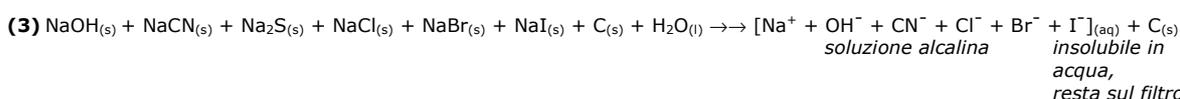
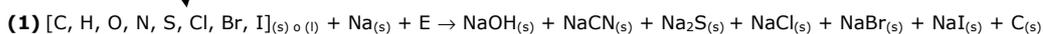
NORME DI SICUREZZA

**Lavorare sotto cappa accesa e con vetro ben abbassato.
Indossare i guanti.
Indossare gli occhiali di protezione.**

- ▶ **SOTTO CAPP**A Asciugare perfettamente il piano di lavoro, quindi estraete con pinze secche un pezzetto di sodio dal suo contenitore e posatelo su carta assorbente perfettamente secca.
- ▶ Tenendo fermo il blocchetto metallico con le pinze, ripulirlo con la spatola secca dallo strato superficiale di ossido nel miglior modo possibile, quindi tagliare 4-5 cubetti di sodio di circa 3÷4 mm di lato.
- ▶ Il materiale di scarto deve essere versato in un becher contenente 1-butanol, mentre i pezzi più grossi di sodio non utilizzati vanno reintrodotti nel contenitore originale.
- ▶ Introdurre i 4-5 cubetti di sodio ripuliti in una **provetta di vetro pyrex** (16x160 mm) **secca e priva di qualsiasi crepa**.
- ▶ Aggiungere il campione secondo le seguenti modalità:
 - **Campione solido**: 5-6 punte di spatola di campione solido;
 - **Campione liquido**: 4-5 punte di spatola di saccarosio (*composto contenente solo C, H, O, perciò non altera i risultati che si possono ottenere dall'analisi del composto organico incognito*) e, goccia a goccia, il liquido in esame in quantità tale da essere completamente assorbito dal saccarosio (*non deve rimanere liquido visibile*).
- ▶ **SOTTO BANCO CAPPATO**, agganciare la provetta inclinata con pinza e morsetto alla griglia di sostegno.
- ▶ Scaldare il fondo della provetta, dapprima con fiamma bassa, poi gradatamente sempre più alta: **si potrà verificare una fugace fiammata (idrogeno che si infiamma), ma ciò è del tutto normale**; il fondo della provetta deve diventare di colore rosso e il riscaldamento deve proseguire ininterrottamente per almeno 15-20 minuti. (**Reazione 1**)
- ▶ Spegnerne il bunsen e lasciare raffreddare all'aria (non usate alcun bagno di raffreddamento) fino a temperatura ambiente.
- ▶ Aggiungere alla miscela raffreddata circa 2-3 mL di Alcool Etilico 95° per decomporre l'eccesso di sodio non reagito e, aiutandosi con una bacchetta di vetro, cercare di arrivare sul fondo della provetta; aggiungere a più riprese altro alcool fino a pulire il più possibile la provetta e trasferire il suo contenuto dentro ad un piccolo becher.
- ▶ **Eseguire questa operazione proteggendosi le mani con uno straccio e mantenendo il fondo della provetta dentro ad un becher in modo tale che se la provetta dovesse accidentalmente rompersi il suo contenuto non vada disperso**.
- ▶ Scaldare la miscela su piastra elettrica fino a far evaporare completamente l'alcool. (**Reazione 2**)
- ▶ Aiutandosi con piccoli volumi di acqua distillata continuare a trasferire tutto il contenuto della provetta dentro al becher e portare nuovamente all'ebollizione senza far andare a secco: l'acqua porterà in soluzione i sali di sodio inorganici, mentre rimarranno indisciolti i residui carboniosi derivanti dal riscaldamento del composto organico. (**Reazione 3**)
- ▶ Filtrare con filtro di carta il miscuglio ottenuto, raccogliendo il filtrato in un piccolo recipiente facilmente chiudibile, lavando la provetta con piccole porzioni di acqua distillata: il filtrato è la **soluzione alcalina** sulla quale si effettueranno i successivi saggi di riconoscimento e deve essere la più concentrata possibile (max 20-25 mL). Se il volume finale è maggiore, fare evaporare su piccola fiamma.
- ▶ Conservare la soluzione alcalina in recipiente ben chiuso.

Reazioni

*composto organico, solido o liquido
contenente gli elementi indicati
a qualsiasi stato di ossidazione*



**I successivi saggi di riconoscimento
devono essere eseguiti nell'ordine
indicato.**

SAGGIO PER L'AZOTO

Reattivi necessari:

- ▶ Soluzione alcalina
- ▶ Solfato ferroso solido
- ▶ Soluzione di Idrossido di Sodio 2 M
- ▶ Soluzione di Acido Solforico 4 M

NORME DI SICUREZZA

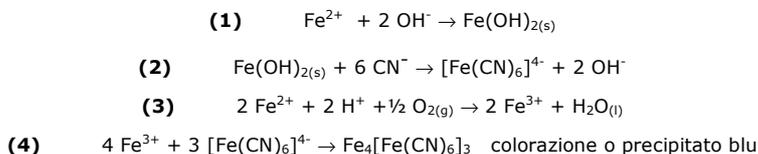
**Indossare gli occhiali di protezione durante il riscaldamento della
provetta.**

- ▶ In provetta grande versare 1-2 mL di soluzione alcalina e 1-2 punte di spatola di Solfato ferroso solido.
- ▶ Aggiungere Idrossido di sodio 2 M fino a pH nettamente basico e portare all'ebollizione per qualche minuto (*precipita l'Idrossido ferroso marrone, Reazione 1*).
- ▶ Fare raffreddare, quindi acidificare con Acido solforico 4 M (*il precipitato di Idrossido ferroso si scioglie formando lo ione complesso esacianoferrato(II), Reazione 2*).
- ▶ Scaldare nuovamente all'ebollizione (*lo ione ferroso si ossida a ione ferrico, Reazione 3*).

Se nel composto organico è presente Azoto si forma un precipitato blu scuro o anche solo una colorazione azzurra più o meno intensa (complesso esacianoferrato (II) di ferro (III)). (Reazione 4)

SE LA SOLUZIONE ALCALINA È MOLTO COLORATA SARÀ PURTROPPO MOLTO DIFFICILE RIUSCIRE A VEDERE QUESTA COLORAZIONE. PUÒ ESSERE UTILE IN QUESTO CASO CENTRIFUGARE E DILUIRE IL LIQUIDO CON ACQUA PER OSSERVARE MEGLIO IL SUO COLORE.

Reazioni



SAGGIO PER LO ZOLFO

Reattivi necessari:

- ▶ Soluzione alcalina
- ▶ Soluzione di Acido Acetico 2 M
- ▶ Soluzione di Acetato Piomboso 10% m/m

- ▶ In provetta da centrifuga versare 1-2 mL di soluzione alcalina ed acidificare con Acido acetico 2 M.
- ▶ Se si forma un solido, centrifugare il contenuto della provetta e trasferire il liquido in un'altra provetta; in caso contrario proseguire direttamente.
- ▶ Aggiungere alcuni mL di Acetato piomboso al 10%.

Se nel composto organico è presente Zolfo si forma un precipitato marron-nero di Solfuro piomboso.

Reazione



SAGGI PER GLI ALOGENI

Procedimento in presenza di azoto e/o zolfo

Se nel composto in esame sono presenti l'azoto e/o lo zolfo lo ione cianuro e/o lo ione solfuro che si formano dalla decomposizione con sodio metallico interferiscono nel successivo saggio di riconoscimento degli alogeni con Nitrato d'argento (precipitano come Cianuro d'argento (AgCN) e/o Solfuro d'argento (Ag₂S) entrambi neri, impedendo perciò la visualizzazione degli alogenuri di argento bianco-gialli).

Perciò devono dapprima essere eliminati secondo la seguente procedura prima di eseguire il saggio con argento nitrato.

Reattivi necessari:

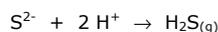
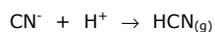
- ▶ Soluzione alcalina
- ▶ Soluzione di Acido Nitrico 2 M

NORME DI SICUREZZA

Durante il riscaldamento, lavorare sotto cappa accesa e con vetro ben abbassato.

- ▶ In piccolo becher versate 4-5 mL di soluzione alcalina ed acidificarla con Acido nitrico 2 M.
- ▶ Fare bollire restando **sotto cappa (ATTENZIONE: si sviluppano Acido cianidrico e/o Acido solfidrico gassosi)** per alcuni minuti, fino a dimezzare circa il volume iniziale.
- ▶ Fare raffreddare la soluzione così ottenuta, riportarla al volume iniziale con acqua distillata ed usarla al posto della soluzione alcalina per tutti i successivi saggi di riconoscimento degli alogeni.

Reazioni



Procedimento in assenza di azoto e/o zolfo

Se l'azoto è assente il successivo saggio per il riconoscimento degli alogeni con argento nitrato può essere eseguito direttamente sulla soluzione alcalina.

Saggio con argento nitrato

Reattivi necessari:

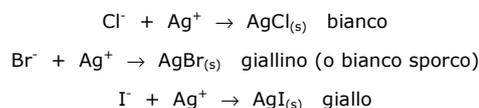
- ▶ Soluzione alcalina tal quale
- ▶ oppure Soluzione alcalina ottenuta dopo trattamento con acido nitrico
- ▶ Soluzione di Acido Nitrico 2 M
- ▶ Soluzione di Nitrato d'Argento 1 M

- ▶ In provetta da centrifuga versare 1-2 mL di soluzione alcalina (o di soluzione dapprima trattata con acido nitrico in caso sia presente Azoto) ed acidificare con Acido nitrico 2 M.
- ▶ Se si forma un solido, centrifugare il contenuto della provetta e trasferire il liquido in un'altra provetta; in caso contrario proseguire direttamente.
- ▶ Aggiungere Nitrato d'argento 1 M quasi fino a riempire la provetta.

Se nel composto organico sono presenti alogeni si forma un precipitato molto voluminoso (*precipita il Cloruro d'argento bianco e/o il Bromuro d'argento giallino e/o lo Ioduro d'argento giallo*).

La prova non è selettiva ed indica solo la generica presenza di alogeni, senza differenziarli, perciò, se si ottiene un precipitato, occorre eseguire i successivi saggi di differenziazione, conservando questa provetta con il precipitato.

Reazioni



Saggio di differenziazione del Cloro dal Bromo e/o dallo Iodio

Questo saggio si basa sulla solubilizzazione dell'argento cloruro in ammoniaca molto diluita, con formazione di un complesso ammoniacale.

Il bromuro e lo ioduro d'argento non si sciolgono con concentrazioni così basse di ammoniaca.

Reattivi necessari:

- ▶ Precipitato di alogenuro d'argento
- ▶ Soluzione di Ammoniaca 0,4 M
- ▶ Soluzione di Acido Nitrico 2 M

- ▶ Centrifugare il contenuto della provetta in cui è stata eseguita la precedente precipitazione con Nitrato d'argento.
- ▶ Sul liquido limpido ottenuto aggiungere altro Nitrato d'argento per controllare la completa precipitazione degli alogenuri d'argento; se si ottiene altro precipitato, centrifugare nuovamente e proseguire in questo modo fino a completa precipitazione.
- ▶ Buttare il liquido, aggiungere al solido rimasto in provetta alcuni mL di Ammoniaca 0,4 M e mescolare bene con una bacchetta.
- ▶ Centrifugare nuovamente, trasferite la parte liquida (*soluzione acquosa del complesso Cloruro di tetramminoargento*) in una provetta pulita ed acidificare con Acido nitrico 2 M.

Se nel composto organico è presente Cloro si forma un precipitato bianco (*torna a precipitare il cloruro d'argento prima disciolto con Ammoniaca*).

Sia il Bromuro che lo Ioduro d'argento non si sciolgono con concentrazioni così basse di Ammoniaca, perciò possono essere separati dal Cloruro d'argento che può essere identificato da solo.

Reazione

