

## V. Procedee și metode de identificare, separare și purificare utilizate în laboratorul de chimie organică

### V.1. Analiza elementală calitativă

În practica chimiei organice se recurge foarte rar la analiza elementală calitativă. Este și normal, date fiind tehnicile actuale și moderne de identificare a compușilor organici prin spectrometrie de masă, cromatografie analitică, diagrame moleculare.

Apar însă, situații când grație unui test simplu de laborator putem verifica dacă substanța conține halogen sau azot, implicit putem stabili dacă o transformare chimică a avut sau nu a avut loc.

Elementele componente ale substanțelor organice nu pot fi identificate prin utilizarea reactivilor specifici pentru fiecare element în parte, ci este necesar transformarea substanțelor organice în substanțe anorganice ușor de identificat. Acest lucru se realizează prin degradarea substanțelor organice.

Pentru a realiza analiza elementală calitativă completă a unei substanțe organice, chimistul organician trebuie să parcurgă următoarele etape:

#### V.1.a. Analiza preliminară

Se stabilește caracterul organic al substanței de analizat și unele constante fizice: p.f., p.t., indice de refracție ( $n_D^{20}$ ), solubilitatea, masa moleculară, culoare, miros, starea de agregare. Caracterul organic se stabilește urmărindu-se comportarea la încălzire a substanței de analizat. Se urmăresc cu atenție fenomenele care au loc în timpul arderii (ardere cu flacără mai mult sau mai puțin luminoasă, carbonizare, mici explozii, mirosul vaporilor emiși etc.), care pot da unele indicații asupra substanței. De exemplu, arderea cu o flacără luminoasă indică un procent ridicat de carbon, arderea explozivă arată prezența unui polinitroderivat sau a unui ester nitric. Dacă vaporii emiși au miros de caramel, substanța face parte din clasa zaharurilor; dacă au miros de acid acetic, face parte din clasa acetil – derivaților; dacă au miros de hidrogen sulfurat, face parte din clasa sulfonamidelor; dacă au miros de pene arse, face parte din clasa proteinelor; dacă au miros de usturoi, face parte din clasa compușilor cu arsen.

**Experimental:** într-o cuvă de platină sau într-un creuzet, spălate cu HCl pentru purificare, se introduce substanța de analizat; cuva se ține cu un clește în flacăra unui bec de gaz. Se pot întâlni trei situații dintre care una este specifică substanței:

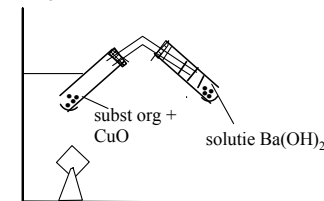
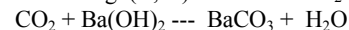
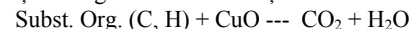
- substanța arde și nu lasă reziduuri, deci este substanță organică.
- substanța nu arde; reziduu închis la culoare, deci este un compus anorganic,
- substanța arde lăsând un reziduu albicios, deci este de natură organometalică.

Compușii organici conținând metale (săruri ale acizilor carboxilici sau sulfonici) conduc la un reziduu care conține, în special, carbonatul metalului.

Compușii aromatici ard cu o flacără cu fum, în timp ce compușii alifatici inferiori dau o flacără aproape fără fum. Compușii conținând oxigen ard cu o flacără albastră. Zaharurile și proteinele ard cu miros caracteristic. Compușii monohalogați ard cu o flacără cu fum, iar cei polihalogați nu ard decât atunci când vin în contact direct cu flacăra.

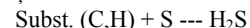
#### V.1.b. Identificarea carbonului și hidrogenului

Aceasta se face prin descompunerea substanței în  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  în prezență de  $\text{CuO}$ ; se identifică  $\text{CO}_2$  cu o soluție de  $\text{Ba(OH)}_2$ , iar picăturile de apă pe pereții eprubetei certifică existența hidrogenului în substanța analizată.

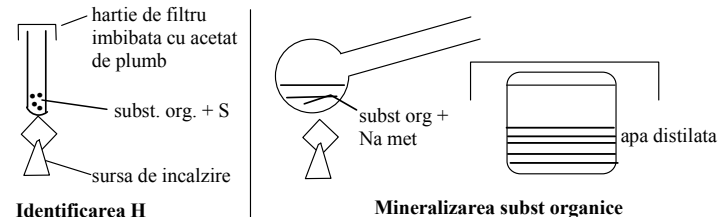


Identificarea C și H

Pentru hidrogen se poate efectua identificarea prin arderea substanței de analizat în prezența sulfului elementar sau a unui compus cu sulf (tiosulfat de sodiu).



**Experimental:** se arde o cantitate mică de substanță (cca. 0,1g) cu o bucățiță de sulf la flacăra unui bec de gaz. Deasupra eprubetei se așează o hârtie de filtru îmbibată cu acetat de plumb. Apariția unei colorații negre pe hârtia de filtru denotă prezența sulfurii de plumb, deci implicit faptul că substanța analizată conține hidrogen.



Identificarea H

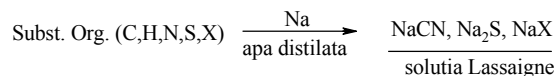
Mineralizarea subst organice

#### V.1.c. Identificarea celorlalte elemente organogene: sulf, azot, halogeni

Pentru a identifica N, S și halogeni, substanțele organice se transformă în substanțe anorganice ușor de analizat prin mineralizare sau dezagregare. Această operație se realizează prin arderea substanței organice cu sodiu metallic într-un tubușor de dezagregare la flacăra.

În unele cazuri, reacția dintre sodiu metallic și substanța organică este foarte violentă, aruncând sodiu incandescent afară; de aceea nu trebuie să se țină tubușorul îndreptat în direcția ochilor sau a persoanelor din vecinătate.

După arderea substanței, care se consideră încheiată când tubușorul s-a înroșit, acesta se introduce într-un pahar cu apă distilată (reacția este foarte violentă și adeseori sodiul aprins sare afară din pahar. De aceea se va acoperi paharul cu o sticlă de ceas); rezultă soluția Lassaigne.



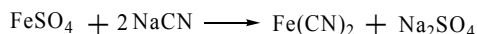
**Experimental:** tubușorul de mineralizare are o lungime de 10-15 cm, și un diametru de 3-5mm. La capăt are o bulă în care se introduce jumătate din substanța de analizat și un „grăunte” de sodiu metalic. Se încălzește ținându-se cu un clește. După ce se înroșește, se introduce într-un pahar Berzelius acoperit cu o sticlă de ceas sau o cutie Petri, în care se află 10 – 15 ml apă distilată. După obținerea soluției Lassaigne, aceasta se filtrează de impuritățile mecanice, rezultând un filtrat limpede ce va fi folosit pentru identificarea azotului (prezent în soluția Lassaigne sub forma ionilor cianură CN<sup>-</sup>), sulfului (prezent în soluția Lassaigne sub forma ionilor sulfură S<sup>2-</sup>), halogenilor (prezent în soluția Lassaigne sub forma ionilor halogenură X<sup>-</sup>).

#### V.1.d. Reacții de identificare pentru azot

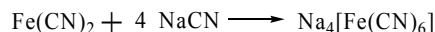
Soluția Lassaigne se tratează cu două-trei picături de soluție concentrată și proaspăt preparată de sulfat de fier (II), apoi cu două-trei picături dintr-o soluție de clorură ferică și o picătură de acid sulfuric (pentru dizolvarea hidroxizilor de fier). Se obține o colorație albastră specifică precipitatului albastru de Berlin. Din soluția, la început verde-albastră, se depune cu timpul (după ½ - 2 ore) un precipitat albastru. În cazul cantităților mici de azot nu se formează precipitat. În lipsa azotului soluția rămâne galbenă.

Unele substanțe, cu toate că au azot în molecula lor, nu dau această reacție. Așa sunt: diazoderivații, unii derivați pirolici. În astfel de cazuri trebuie făcute modificări în executarea reacției.

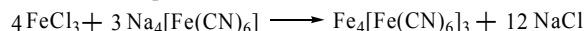
Identificarea azotului se bazează pe următoarele reacții: cianura de sodiu din soluția Lassaigne reacționează cu sarea feroasă formând cianura feroasă:



care apoi cu cianura de sodiu formează ferocianura de sodiu:



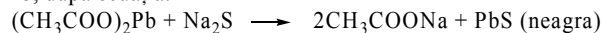
Ferocianura de sodiu în prezența ionilor ferici formează albastrul de Berlin:



Este necesar ca în soluția în care se face reacția să fie un exces de ioni ferici, deoarece în caz contrar se pot forma combinații de forma: Fe(CN)<sub>6</sub>NaFe, care dau soluții coloidale.

#### V.1.e. Reacții de identificare pentru sulf

1) tratarea soluției Lassaigne cu acetat de plumb: soluția de analizat se acidulează cu acid acetic și se tratează cu o soluție de acetat de plumb. Se încălzește puțin timp. Dacă amestecul se înnegrește, substanța analizată are sulf. Înnegrirea se datorează formării sulfurii de plumb, după ecuația:



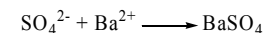
2) tratarea soluției Lassaigne cu *nitroprusiat de sodiu* (pentacianonitrozoferrat de sodiu), Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]; dacă există sulf, soluția capătă o colorație violet-roșcată, care

dispare după puțin timp. Această colorație se datorează formării complexului rezultat din combinarea sulfurii de sodiu din soluție cu nitroprusiat de sodiu: Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NOS].

Trebuie să se țină seama de asemenea de faptul că soluția de hidrogen sulfurat care conține ionii HS<sup>-</sup> și foarte puțini ioni S<sup>2-</sup> nu reacționează cu nitroprusiatul de sodiu. Numai soluțiile sulfurilor alcaline pun în libertate mulți ioni S<sup>2-</sup> care dau cu nitroprusiatul reacția caracteristică de mai sus. Deci această reacție trebuie făcută în mediu alcalin și nu acid. Pe de altă parte, soluția nu trebuie să fie nici prea alcalină, deoarece un exces de alcalinitate împiedică apariția colorației violete. În cazul acesta, în locul complexului de mai sus, se formează o altă substanță și anume: Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]·10 H<sub>2</sub>O (prusiat de sodiu), care are o colorație galbenă, nu prea intensă.

#### *Reacții de identificare pentru sulful ionizabil*

Dacă atomul de sulf din substanța de analizat este constituentul unui compus ionizabil, el va da reacțiile caracteristice cu nitroprusiatul de sodiu și cu acetatul de plumb, de aceea se va căuta și natura legăturii sulfului în moleculă. De exemplu, pentru a vedea existența ionului SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> substanța de analizat se dizolva în apă, la rece sau la cald, și soluția rezultată se va trata cu o soluție de clorură de bariu. Apariția unui precipitat alb indică prezența sulfului ionizabil.

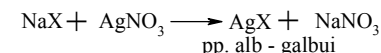


Pentru substanțele care conțin în molecula lor și azot și sulf se poate încerca reacția cu FeCl<sub>3</sub> direct pe soluția inițială acidulată, caz în care se formează sulfocianura ferică, de culoare roșu închis.

#### V.1.f. Reacții de identificare pentru halogeni

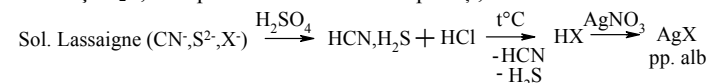
Se întâlnesc două situații:

a) Soluția Lassaigne conține numai halogen; se tratează cu AgNO<sub>3</sub> și rezultă un precipitat alb sau galben de halogenură de argint.



Apariția unui precipitat alb, ușor solubil în amoniac, indică prezența clorului; dacă precipitatul este galben deschis și greu solubil în amoniac ne indică prezența bromului în substanța de analizat. Apariția unui precipitat galben, insolubil ne indică prezența iodului.

b) Soluția Lassaigne conține și sulf și azot. În acest caz se acidulează soluția cu acid sulfuric sau azotic, se aduce la fierbere și apoi se tratează cu AgNO<sub>3</sub>. Prin acidulare se formează HCN și H<sub>2</sub>S, care prin încălzire sunt îndepărtați, fiind mai volatili.



#### *Reacții de identificare pentru halogenii ionizabili*

Pentru a identifica halogenii ionizabili (de tipul clorhidraților) se va dizolva substanța de analizat în apă, la rece sau la cald, se va acidula cu HNO<sub>3</sub> și se va trata cu AgNO<sub>3</sub>. Formarea precipitatului de halogenură de argint indică prezența halogenului ionizabil.

Pentru halogeni mai există și o metodă de identificare pe cale uscată, *metoda Beilstein*. Este o metodă indirectă de determinare a halogenilor, deoarece colorația flăcării certifică prezența ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  și nu a halogenilor.

Experimental: o sârmă de cupru turtită la unul din capete se introduce în flacăra unui bec de gaz unde se păstrează până ce flacăra este incoloră. Se scoate sârma din flacăra. Se răcește puțin și apoi se introduce în substanța de analizat, după care din nou în flacăra. Dacă flacăra s-a colorat în verde sau verde-albăstrui, atunci aceasta certifică prezența halogenului în substanța analizată.

Colorarea flăcării în proba Beilstein se datorează formării de halogenuri de cupru, care fiind volatile, dau această culoare caracteristică.

Proba Beilstein este rapidă, dar nu întotdeauna edificatoare; colorația este dată și de unele substanțe care nu conțin halogeni, ca de exemplu derivați ai piridinei, oxichinolinei, ureei, iar altele nu se observă colorația nici chiar în prezența halogenului.

#### V.1.g. Reacții de identificare pentru oxigen

Oxigenul nu are reacții precise de identificare, și de aceea prezența lui se deduce în general prin identificarea grupărilor funcționale oxigenate ( $-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ).

Există o probă orientativă bazată pe solubilitatea tiocianatului de fier în dizolvanți conținând oxigen, cu formarea unor soluții colorate în roșu. În dizolvanți nepolari (hidrocarburi, derivați halogenați) tiocianatul de fier nu este solubil.

Experimental: din soluția de analizat se pun câteva picături pe o sticlă de ceas și se agită cu o baghetă de sticlă pe care s-a depus un strat de tiocianat. În prezența compușilor polari, lichidul se colorează în roșu după câteva minute.

Tiocianatul de fier se obține prin tratarea unei soluții apoase de sulfocianură de potasiu (1 g  $\text{KSCN}$  în 4 ml apă distilată), cu 4 ml soluție  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 20%. Tiocianatul de fier se extrage cu 6 ml eter, soluția eterică servind la depunerea tiocianatului pe bagheta de sticlă cu care se va face determinarea.

Deoarece și compușii cu sulf și azot dizolvă tiocianatul de fier, cercetarea oxigenului în acest caz nu este concludentă.

#### V.1.h. Reacții de identificare pentru fosfor și arsen

Substanța organică de analizat se tratează într-un creuzet de porțelan cu un amestec echimolecular de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  și  $\text{KNO}_3$  și se calcinează până la topire, când are loc oxidarea elementelor organogene (fosfor, arsen și sulf) la săruri anorganice în care elementul este în stare maximă de oxidare (fosfați, arseniați și sulfăți). Amestecul de reacție se răcește, se dizolvă în apă sau acid acetic diluat și se identifică elementele respective prin metodele cunoscute.

**Fosforul** se identifică în prezența molibdatului de amoniu, în mediu de acid azotic concentrat. Apariția la rece a unei colorații sau a unui precipitat galben de fosfomolibdat de amoniu ne indică existența fosforului.

**Arsenul** se identifică tot în prezența molibdatului de amoniu, însă la fierbere. Se adăugă acid azotic la soluția de molibdat de amoniu, până la dizolvarea precipitatului alb de acid molibdenic ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) care se formează la început, după care se adaugă o cantitate mică din soluția de analizat.