

Esperienza n° 2

ver 23_11_2020

SINTESI DELL'ACIDO BENZOICO PER OSSIDAZIONE DELL'ALCOL BENZILICO CON KMnO_4 IN AMBIENTE ACIDO

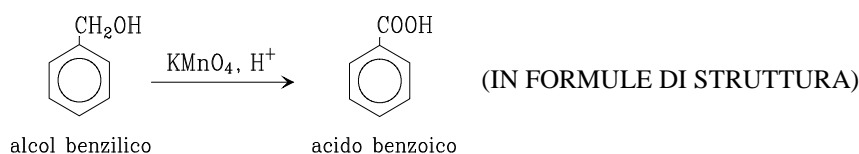
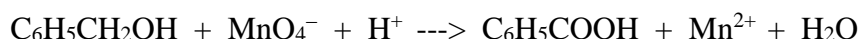
Scopo

Lo scopo primario dell'esperienza è quello di prendere dimestichezza con una serie di attrezzature, tecniche e accorgimenti adatti a risolvere dei problemi pratici che si riscontrano normalmente in lab. quali la necessità di riscaldare una soluzione contenuta in un pallone da reazione e il ricupero dei vapori, la precipitazione selettiva, le separazioni delle fasi e l'eliminazione dei prodotti indesiderati per filtrazione per gravità e per depressione, etc.

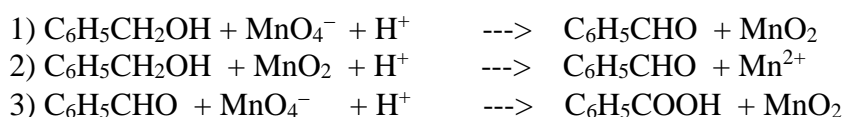
Questa esperienza dunque non è tanto importante per la sintesi di una sostanza in particolare, quanto perché ciò che si impara risulterà un prezioso bagaglio culturale per quando si dovrà in futuro risolvere dei problemi pratici analoghi in lab.

La sintesi dell'acido benzoico (che è un acido organico aromatico) per ossidazione dell'alcol benzilico (che è un alcol organico aromatico) con un eccesso di KMnO_4 , in presenza di H_2SO_4 è un'esperienza "storica" che viene condotta, talora con qualche lieve modifica, dagli studenti dei primi anni di tutti i laboratori chimici.

La reazione globale di sintesi che si vuole effettuare (**da bilanciare**) è la seguente:



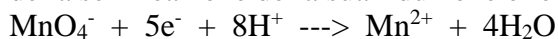
In realtà la reazione procede in più stadi paralleli e/o consecutivi (**tutti da bilanciare**):



N.B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ = aldeide benzoica, composto che si forma in uno stadio intermedio e che odora fortemente di mandorla, non è classificata tossica ma solo nociva per ingestione.

Si tratta di reazioni di ossidoriduzione che si possono facilmente bilanciare dividendo al solito la reazione globale in due semi-reazioni, una di ossidazione e una di riduzione.

Lo ione MnO_4^- viene introdotto in soluzione come KMnO_4 che, essendo un sale, si dissocia in K^+ e MnO_4^- : quest'ultima è una specie fortemente ossidante a pH molto acidi: il bilanciamento della semireazione della sua riduzione è relativamente semplice e ben noto:



Per quanto riguarda il bilanciamento delle ossidoriduzioni organiche, viene qui riportato un **metodo che si può adoperare quando nella reazione non cambia il n° di atomi di C.**

Per determinare il n° di elettroni coinvolti nelle redox in cui sono presenti specie organiche in cui vengano conservati tutti gli atomi di C, come in questo caso, conviene:

- 1) assegnare carica +1 ad ogni H, -2 ad ogni O;
- 2) confrontare la variazione di carica tra i reattivi e i prodotti:

- l'alcol benzilico $C_6H_5CH_2OH$ ha 8 H e 1 O; $8 \times (+1) + 1 \times (-2) = +6$: dunque, data la neutralità della molecola, si può immaginare che ci siano **6 cariche formali** - distribuite sui 6 C:

- l'aldeide benzoica C_6H_5CHO ha 6 H e 1 O; $6 \times (+1) + 1 \times (-2) = +4$: similmente a sopra, si deduce che sono presenti **4 cariche formali** - distribuite su 6 C: quindi per trasformarsi da alcol ad aldeide, la molecola ha perso globalmente 2 e⁻ ed è stata quindi ossidata.

- Nel caso dell'acido benzoico C_6H_5COOH : $6 \times (+1) + 2 \times (-2) = +2$: sui C sono presenti dunque **2 cariche formali** -.

Rispetto all'aldeide, la molecola di acido benzoico è stata ossidata con 2 e⁻, mentre rispetto all'alcol benzilico è stata ossidata con 4 e⁻.

- Attrezzatura occorrente:

Becker vari, pallone sferico da reazione da 250 ml di portata con un collo smerigliato e normalizzato 29/32, anello in suberite, mantello elettrico riscaldante per palloni da 250 ml, sostegno con morsetto e pinza, colonna per recupero vapori (o condensatore) di Allihn, imbuto in vetro, imbuto in plastica per trasferimento di polveri, anello reggi-imbuto, grasso inerte ai siliconi per vuoto, carta da filtro, boiling chip, bacchetta in vetro, pipetta automatica, termometro, buretta, ghiaccio, spatola, imbuto di Büchner, beuta da vuoto con guarnizione conica in gomma (guko), pompa da vuoto ad acqua, tubo da vuoto, spruzzetta con acqua distillata.

- Reattivi:

$KMnO_{4(s)}$, alcol benzilico_(liq), $H_2SO_{4(aq)}$ conc., $Na_2SO_{3(s)}$ (o $NaHSO_{3(s)}$), H_2O .

PROCEDURA

INDOSSARE SEMPRE GLI OCCHIALI DI SICUREZZA E I GUANTI

1) Mettere sul piatto della bilancia tecnica un pallone da reazione sferico da 250 mL a un collo smerigliato e normalizzato 29/32, appoggiato su un anello di suberite (sughero). **Il pallone ha il fondo sferico (per rendere omogeneo il riscaldamento nel mantello riscaldante) e pertanto non si regge da solo, bisogna sempre appoggiarlo sull'anello di suberite o plastica o fissarlo con le pinze a un supporto.**

Introdurre nel collo del pallone un imbuto per polveri (in plastica, col collo largo).

Azzerare la tara.

2) Pesare direttamente nel pallone 5.00 g di $KMnO_4$ (polvere) prelevato con una spatola a cucchiaino.

Togliere l'imbuto e aggiungere al $KMnO_4$ 140 mL di acqua distillata, misurata col cilindro graduato.

Attenzione: la soluzione che si forma è molto concentrata, intensamente colorata di viola e macchia le mani e i vestiti.

3) Sempre adoperando un imbuto per polveri, introdurre nel pallone due spatolate abbondanti di boiling chip.

(Possono essere costituiti da frammenti di qualunque materiale poroso, purché inerte nei confronti dei reattivi; ad es. frammenti di piatti, piastrelle,... Servono a regolarizzare l'ebollizione della soluzione. Infatti la formazione delle bolle di vapore che si formano durante l'ebollizione è un fenomeno cinematicamente lento che rende l'ebollizione stessa irregolare con possibili fenomeni di surriscaldamento locale che provocano pericolosi schizzi di liquido. I pori dei boiling chip contengono aria che tende uscire con l'aumento di temperatura, in forma di piccole bollicine che fungono da centri di formazione e accrescimento per le bolle di vapore più grandi. In questo modo le bolle di vapore si formano più facilmente e crescono molto velocemente sulle bollicine d'aria dei boiling chip: come



conseguenza l'ebollizione risulta regolare. *Attenzione: i boiling chip non influenzano la T di ebollizione che resta la stessa.*

4) Sotto la cappa, aggiungere 2.0 mL di alcol benzilico con una pipetta automatica e agitare senza spandere.



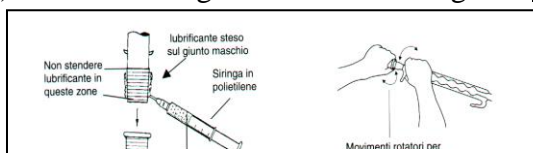
5) **Rigorosamente da ultimo e sotto cappa, indossando gli occhiali di sicurezza e i guanti**, aggiungere con una buretta 10.0 mL di H_2SO_4 concentrato al 96 - 98%.

Attenzione; l'acido solforico, qui concentrato, è molto pericoloso per gli occhi, corrosivo per la pelle e gli indumenti, la soluzione si scalda per effetto della diluizione dell'acido. *(Perché si mette l'acido per ultimo? Perché non si adoperano HCl o HNO₃ o CH₃COOH?)*

6) Fare attenzione che il cono femmina del pallone sia pulito e senza frammenti, altrimenti pulirlo con un po' di carta che va subito messa nell'apposito contenitore di raccolta perché potrebbe essere sporca di acido. Se vengono contaminati i guanti, non esitare a cambiarli gettando quelli sporchi nell'apposito contenitore.

7) Adagiare il pallone nel mantello riscaldante ancora spento.

8) Lubrificare il giunto conico smerigliato maschio del refrigerante (o condensatore) di Allihn con poco grasso per vuoto, solo nella parte superiore. Collegare il refrigerante col pallone e ruotare lentamente per distribuire il lubrificante omogeneamente.



9) Fissare il tutto con supporto, morsetto e pinza come in figura. Non stringere troppo la pinza per evitare rotture.

10) Posizionare l'indice del regolatore della temperatura del mantello riscaldante a circa 3/4 del valore massimo. Riscaldare la miscela fino all'ebollizione e controllare continuamente che essa sia regolare agendo eventualmente sul regolatore di temperatura. Fare bollire la soluzione per 45/50 min.



Mescolare ogni tanto prendendo il pallone per il collo, (non per la colonna perché questa si potrebbe sganciare facendo uscire la soluzione corrosiva) usando una pinza di carta o di stoffa per non scottarsi.

ATTENZIONE: i condensatori sono collegati in serie tra loro da tubi in plastica dentro i quali passa l'acqua del rubinetto. Fare molta attenzione per evitare l'allagamento dei tavoli con conseguente possibilità di scosse elettriche, danneggiamento dei quaderni e di qualsiasi cosa si trovi sui tavoli.

11) Mentre la soluzione sta bollendo, preparare un filtro a pieghe e un filtro piano per l'imbuto di Büchner che serviranno nel prosieguo dell'esperienza. Mettere un filtro a pieghe in un imbuto di vetro tenuto in un anello reggimbutto fissato al supporto.



12) Dopo 45/50 minuti dall'inizio dell'ebollizione staccare la spina elettrica del mantello riscaldante.

13) Sganciare il pallone dalla colonna di refrigerazione **con cautela**, tenendo il collo del pallone (attenzione scotta!!!) con un pezzo di carta o un guanto da forno e facendo ruotare leggermente la colonna di refrigerazione.

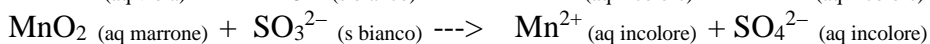
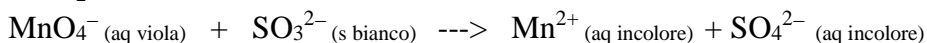
Muniti di guanti e occhiali, portare subito il pallone sotto la cappa sostenendolo con l'anello di suberite e una pinza di carta (attenzione che il pallone scotta!!!).

- La soluzione appare di color viola-marrone scuro per la presenza di un eccesso di MnO_4^- e di MnO_2 che devono essere eliminati con una reazione redox.

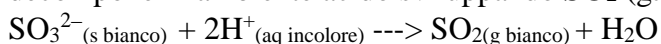
14) A tale scopo, **rigorosamente sotto la cappa e muniti di occhiali di sicurezza e guanti**, aggiungere piccole quantità di Na_2SO_3 o NaHSO_3 **solidi** ed agitare a ogni aggiunta finché la soluzione si decolora (in totale circa 3 - 4 spatolate dovrebbero bastare). È possibile adoperare anche i rispettivi sali di K^+ con il medesimo risultato.

Mentre si compie questa operazione rivolgere il collo del pallone verso il fondo della cappa per evitare eventuali spruzzi di liquido tossico e bollente.

Le reazioni redox (da bilanciare) che avvengono e con le quali vengono eliminati MnO_4^- e MnO_2 sono:



Attenzione: contemporaneamente alle 2 reazioni sopra riportate, si sviluppa anche una terza reazione parallela e parassita, potenzialmente pericolosa nella quale parte del SO_3^{2-} si decompone in ambiente acido sviluppando SO_2 (gas tossico).

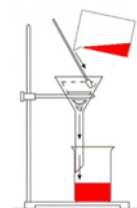


- È necessario eseguire l'operazione **sotto cappa** perché **SO_2 è un gas tossico se inalato**, di colore bianco, molto irritante per le vie respiratorie, maleodorante, procura tosse, mal di testa, inoltre provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.

15) Dopo la decolorazione della soluzione, agitare il pallone sotto la cappa per qualche secondo, per svaporare l'eccesso di SO_2 che si forma. Non troppo a lungo, altrimenti la soluzione si raffredda troppo e precipita l'acido benzoico.

- **Attenzione non tappare assolutamente il pallone perché la formazione di gas potrebbe farlo scoppiare (è accaduto nell'a.a. 2004 - 2005).**

16) Tornare al proprio posto e filtrare immediatamente la soluzione a caldo su filtro a pieghe per eliminare tutte le impurezze insolubili a caldo, in particolare i boiling chip e raccogliere il liquido (che contiene sciolto l'acido benzoico assieme alle impurezze solubili a caldo) in un becher. È necessario filtrare velocemente la soluzione ancora calda per evitare che l'acido benzoico precipiti nel filtro e quindi venga perso influenzando negativamente sulla resa della reazione.



Evitare di stare troppo attaccati alla soluzione che potrebbe contenere ancora tracce di SO_2 che, anche se in piccola quantità, provoca comunque irritazione alle vie respiratorie.

17) I boiling chip restano nel filtro che va messo in un becker per il successivo smaltimento.

18) Preparare un bagnomaria riempiendo un recipiente con una poltiglia di ghiaccio e acqua e metterci dentro il becher con la soluzione per raffreddarlo.

19) Mescolare con una bacchetta di vetro la soluzione, grattando le pareti del recipiente per favorire la formazione dei cristalli bianchi di $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (acido benzoico) che precipita.

Continuare a grattare per almeno 15 min finché la soluzione è fredda, (ovvero raggiunge T attorno ai $4\text{ }^\circ\text{C}$: controllare la T con un termometro). Più si aspetta e più prodotto si forma.

- Se la precipitazione non avviene o risulta molto lenta, continuare a grattare con la bacchetta.

- Si è ottenuta la separazione selettiva dell'acido benzoico **solido** da tutti gli altri componenti presenti che restano **in soluzione**. Una piccola parte delle impurezze però vengono inglobate e assorbite dai cristalli di acido benzoico e dovranno essere successivamente eliminate.

È necessario ora separare il **solido dal liquido** e si è **interessati a tenere il solido, ovvero l'acido benzoico**: il liquido contiene molte sostanze che rappresentano le impurezze e che vanno eliminate: acqua, H_2SO_4 che era in largo eccesso, Mn^{2+} e SO_2 che si sono formati per l'aggiunta di SO_3^{2-} , alcol benzilico che non ha reagito, aldeide benzoica che si è formata in uno stadio intermedio.

20) Effettuare pertanto una filtrazione per depressione con l'imbuto di Büchner:

attenzione ogni anno c'è qualcuno che non segue le istruzioni e rompe un costoso imbuto un Büchner in porcellana.

- Sequenza obbligatoria come nelle foto sotto riportate della preparazione della filtrazione con imbuto di Büchner:

- prima di tutto si deve fissare bene una beuta codata alla pinza,**
- introdurre prima la guarnizione conica (guko) e poi l'imbuto di Büchner
- introdurre il dischetto di carta nell'imbuto (si può fare anche con le mani e senza guanti)
- collegare il tubo da vuoto **alla pompa aspirante ad acqua**: non al rubinetto del lavandino come è stato alcune volte fatto. Se non è chiaro chiedere al docente. **Da ultimo collegare l'altra estremità del tubo da vuoto alla beuta codata.**

Attenzione: il tubo esercita un'azione torcente sulla beuta e se questa non è ben fissata, la fa rovesciare provocandone la rottura assieme a quella dell'imbuto!!!



- Aprire il rubinetto al quale è collegata la pompa ad acqua al massimo. Assicurarsi che la pompa eserciti una depressione.
- Versare il contenuto del becker con l'acido benzoico nel filtro: lasciare il sistema collegato alla pompa per 5' almeno, in modo che la parte liquida venga drenata.

Si è ottenuta la separazione, almeno parziale, tra acido benzoico (che resta come solido nel filtro) e le sue impurezze solubili a freddo (che restano in soluzione nella beuta sottostante).

Attenzione: poiché l'acido benzoico è parzialmente solubile in acqua anche a freddo, un po' ne viene comunque perso durante la filtrazione.

(La soluzione nella beuta va smaltita nell'apposito contenitore sotto la cappa)

21) Mettere il soluto in una **piccola bustina** in carta da filtro, sulla quale scrivere il proprio cognome, e introdurla nel essiccatore per la successiva purificazione tramite ricristallizzazione caldo-freddo, argomento della prossima esperienza.



INDICAZIONI DI PERICOLO

Indossare sempre i guanti e gli occhiali di sicurezza, lavorare con molta attenzione e prudenza.

Acido benzoico: solido bianco, provoca irritazione cutanea, gravi lesioni oculari, danni agli organi (polmoni) in caso di esposizione prolungata o ripetuta se inalato.

Alcol benzilico: liquido incolore, nocivo se ingerito o inalato, provoca grave irritazione oculare.

Aldeide benzoica: gas incolore, odora fortemente di mandorla, non è classificata tossica ma solo nociva per ingestione.

SO₂: gas bianco, provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari, tossico se inalato, molto irritante per le vie respiratorie.

H₂SO₄ conc 98%: soluzione oleosa molto corrosiva per i metalli, provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari, irritazione cutanea e oculare, distrugge i tessuti. Molto pericoloso.

KMnO₄: solido polverulento viola, irritante per gli occhi, per le vie respiratorie, per la pelle e per ingestione, forte ossidante e comburente.

Na₂SO₃: irritante per le vie respiratorie.