

Ossidazione del cicloesano in scala ridotta

Riassunto

E' descritta un'esperienza eseguita dagli allievi delle classi IV dell'indirizzo per Periti in Chimica Industriale in due anni successivi. Un'esercitazione di laboratorio di Chimica Organica messa a punto nell'anno scolastico 1997-'98, rivista e nuovamente verificata quest'anno.

La finalità dell'esperienza è stata quella di trovare le condizioni operative sperimentali tali da poterla eseguire completamente in una lezione di laboratorio, con la manualità e i tempi degli alunni.

Summary

Here below we describe an experience carried out by the students of the classes IV of Industrial Chemistry Course for two consecutive years. A lab experience of Organic Chemistry set up in the school year 1997-'98, revised and checked again this year. *The purpose of the experience has been to find the experimental operative conditions in order to be able to carry it out completely in one lab session with students' manual dexterity and times.*

1. Introduzione

La sicurezza, la quantità dei reagenti, la loro qualità, il tempo, lo smaltimento delle sostanze e il costo delle esercitazioni in macroscala non sono sempre gestibili in modo organico e omogeneo nell'attuale organizzazione scolastica[1].

I problemi sopra elencati si possono superare o comunque ridurre in modo notevole eseguendo esercitazioni in scala ridotta. Perché le esercitazioni siano manualmente e didatticamente

DARIO SANTEL
ANDREA SERAFINI (*)

valide, necessitano d'adeguate apparecchiature. Una riconversione alla dimensione micro con vetreria non adeguata, ha dato in molti casi risultati qualitativamente e quantitativamente poco accettabili. Inoltre, esperienze condotte su scala ridotta necessitano di fonti di energia adeguate [2]. L'utilizzo di Kit di apparecchiatura opportunamente studiate, che riproducono in scala ridotta le operazioni fondamentali utilizzate in macroscala, con un'opportuna sorgente di calore ha dato ottimi risultati. L'apparecchiatura è costosa. Questo è un deterrente per intraprendere in laboratorio esercitazioni su microscaletta. Inoltre, l'utilizzo richiede una manualità e un'attenzione matura.

Un attento esame del costo dei reagenti, dei solventi, dello smaltimento e una condizione di sicurezza maggiore, devono essere i fattori che inducono a una riconversione da macro a micro in molte esercitazioni di laboratorio. Una particolare attenzione è stata posta nella scelta del sistema di riscaldamento. Tra il bagno di sabbia su piastra magnetica riscaldante [3] e blocco di alluminio su piastra magnetica riscaldante [4]; il riscaldamento con blocco di alluminio risulta più rapido, più omogeneo e facilmente controllabile. Il blocco di alluminio è stato confezionato con la collaborazione degli studenti della terza classe Operatori Meccanici. Abbinato al foro del contenitore è stato praticato un foro per il bulbo del termometro e una fessura verticale per controllare il livello delle soluzioni senza dover interrompere il riscaldamento.

2. La sicurezza nei laboratori è la parte prioritaria.

In laboratorio s'impara a lavorare

bene quando si lavora in sicurezza. Il rispetto delle regole comportamentali [5] da parte degli alunni, il dovere degli insegnanti a farle rispettare, la conoscenza degli effetti sulla salute dei prodotti chimici usati, dei simboli di pericolosità, il significato delle indicazioni specifiche R (natura dei rischi attribuiti alle sostanze), S (consigli di prudenza riguardanti le sostanze) e la classificazione, sono i componenti che fanno della sicurezza una qualità del laboratorio e della scuola. La conoscenza delle caratteristiche chimiche fisiche e tossicologiche delle sostanze che sono usate e prodotte è condizione essenziale per la sicurezza. Alla base di ciò sono le indicazioni contenute nelle etichette. L'etichettatura dà i connotati e la dimensione della pericolosità. [6]. Docenti ed alunni devono essere in grado di individuare la pericolosità di una sostanza classificandola e quantificandola correttamente: non esistono sostanze assolutamente innocue, esistono solo modi non pericolosi di farne uso

Non si deve drammatizzare nell'uso delle sostanze chimiche, ma non si devono ignorare i possibili pericoli. La scheda di sicurezza, riguardante ogni sostanza chimica che è essenziale avere in laboratorio fornita dal rivenditore del prodotto, completa la conoscenza.

Il problema della sicurezza deve essere visto in modo integrato. Le nostre esperienze producono rifiuti tossici nocivi e quindi una gran cura deve essere posta nell'eliminazione degli scarti. E' proibito lo smaltimento attraverso il sistema fognario. Molte sostanze non si degradano facilmente con i normali impianti di depurazione delle acque reflue e perciò affluiscono nell'ambiente completamente inalterate. Occorre perciò evitare ad ogni costo lo smaltimento degli scarti scaricandoli nel lavandino.

Per l'eliminazione adeguata dei resi-

(*) I.T.I. M.C. "U. Follador",
via 5 Maggio, 16 - 32021 AGORDO
Tel. 0437 62015 - Fax 0437 63360
E-mail: follador@sunrise.it

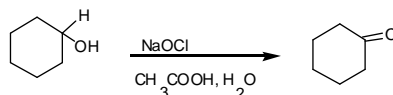
dui è necessario predisporre dei contenitori di raccolta resistenti all'attacco chimico da parte del contenuto. Devono essere ben chiusi e posti in luogo ben arieggiato. Gli scarti devono essere raccolti per lo smaltimento in contenitori separati secondo il tipo di sostanza chimica contenuta e devono essere chiaramente etichettati e forniti di appropriati simboli di pericolo a norma di legge.

Prima di spedire le inevitabili rimanenze di sostanze chimiche, miscele o altri prodotti correlati allo smaltimento è bene controllare se esiste la possibilità di riciclare con opportuni trattamenti (distillazione, separazione ...) o riutilizzare come reagenti per ulteriori sintesi.

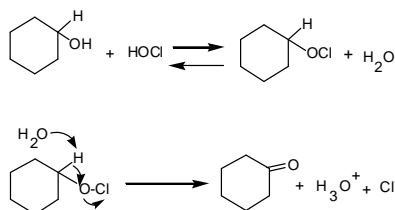
Per facilitare l'eliminazione, ogni prodotto (in alcuni cataloghi) è correlato alla voce "eliminazione" di un numero che si riferisce alla procedura consigliata per trasformare i prodotti suscettibili di reagire in derivati innocui, in modo da assicurare la raccolta e l'eliminazione sicura. Chi produce e provvede all'accumulo temporaneo di rifiuti tossico nocivi è tenuto al possesso di un apposito registro di carico - scarico. (D.P.R.915/1982-L.475/1988, art.3, comma 5, D.M. 26-1-1990, art.9, comma 3) sul quale dovranno essere annotate le fasi di smaltimento. Tale registro va vidimato presso l'Ufficio del Registro e conservato per cinque anni dalla data dell'ultima operazione.

Inoltre il Decreto Legislativo 8/11/1997 n.389 regola il rapporto tra produttori dei rifiuti tossico nocivi, la ditta trasportatrice e i soggetti autorizzati alle attività di recupero o di smaltimento. In quest'esperienza di ossidazione, abbiamo usato ipoclorito di sodio e non il Cr (VI) per due fondamentali motivi. Primo, l'ossidazione con ipoclorito non presenta problemi di eliminazione dei prodotti. Alla fine della reazione i prodotti sono il chetone desiderato e lo ione cloruro, non ci sono ioni metallici tossici presenti. Il Cr (III) prodotto utilizzando cromo (VI) è tossico. Secondo, la reazione con ipoclorito offre sostanziali vantaggi di sicurezza rispetto all'ossidazione acida del Cr (VI). Il cromo triossido e i suoi sali hanno un'azione corrosiva agli occhi e alle mucose. La concentrazione limite dei composti di Cr (VI) nell'aria è di 0.05 mg/m³. Fortunatamente, né il triossido né i bicromati sono composti volatili, ma la loro pericolosità è nota.

Inoltre per utilizzare quest'ossidante si deve ricorrere all'uso dell'acido solforico concentrato. La sola pericolosità che concerne l'utilizzo dell'ipoclorito nell'ossidazione è il cloro gassoso, che con un'attenta manualità, sotto cappa, è superata. La reazione è la seguente



Il meccanismo della reazione non è chiaro [7]. Non è una reazione radicalica; la reazione è più veloce in ambiente acido che in ambiente basico, il cloro elementare è presumibilmente l'ossidante e l'acido ipocloroso deve essere presente perché la reazione possa procedere. Esso può formare come intermedio l'alchil-ipoclorito estere che tramite un'eliminazione E2 dà il chetone e lo ione cloruro. Lo schema è il seguente:



3. Parte sperimentale

L'esperienza è stata eseguita da gruppi di due studenti utilizzando un kit di apparecchiatura per gruppo [ATTENZIONE! TUTTA LA PROCEDURA VIENE ESEGUITA SOTTO CAPP]. In un contenitore da 5 mL con ancorotta, contenente 150 mg di cicloesano e 160 mg di acido acetico glaciale, sono aggiunti sotto continua agitazione, goccia a goccia 4 mL di ipoclorito di sodio.[8]. Terminata l'aggiunta dell'ossidante, si riscalda per trenta minuti alla temperatura di 45°C. L'apparecchiatura usata è descritta in figura 1.

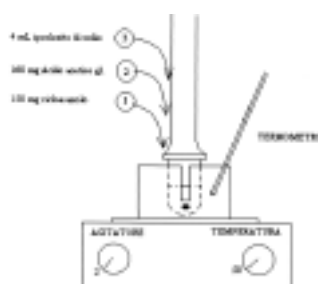
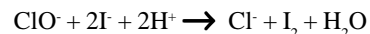
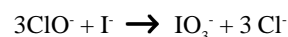


fig. 1

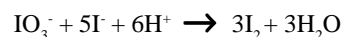
Alla fine, dopo il raffreddamento si controlla l'eccesso di ipoclorito. Si umidifica a tal fine un pezzetto di cartina all'amido iodurata e si pone una goccia della miscela di reazione. Il test risulta immediatamente positivo con soluzioni di ossidante diluite:



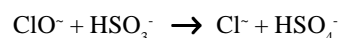
La prova può risultare negativa se si è in presenza di un'elevata concentrazione di ipoclorito in quanto lo ioduro è ossidato a iodato:



Tuttavia, ponendo ora una goccia di una soluzione di ioduro di potassio sulla stessa zona della cartina, appare la caratteristica colorazione azzurra dovuta all'interazione tra iodio e amido:



L'eccesso d'ipoclorito è eliminato con alcune gocce di una soluzione satura di sodio bisolfito:



Si aggiunge 1,5 mL di cloruro di metilene e dopo agitazione si procede alla separazione con una pipetta, prelevando lo strato inferiore che è disidratato facendolo percolare in una colonnina contenente 1 g di Na₂SO₄ anidro.

Si raccoglie l'eluato in piccolo contenitore precedentemente pesato. Si ripete l'estrazione con uno stesso volume di cloruro di metilene. Alla fine si fanno percolare alcune gocce di solvente estrattore nella colonnina unendolo alla fase organica.

Si esegue una distillazione scaldando il blocco di alluminio a circa 50°C per eliminare il diclorometano, inserendo, come indicato in fig. 2, sul con-

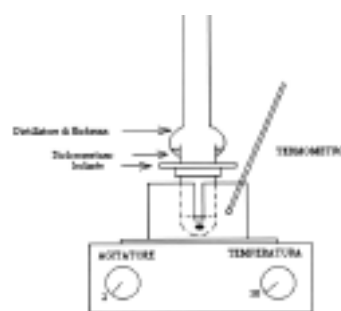


fig. 2

tenitore il distillatore di Hickman, avendo cura di porre un collare isolante (un pezzetto di legno opportunamente forato) per facilitare la condensazione dei vapori.

Nella tabella che segue sono riportati esempi di dati, riferiti ai reagenti ed ai prodotti delle reazioni citate, che è stato possibile determinare nell'ambito di una esercitazione.

COMPOSTI	PM	Quantità mg o mL	mmoli	p.cb. (°C)	Dens.	n_D^{20}	Costo £/L o £/Kg
Cicloesano	100,16	150	1,5	161	0,963	1,4641	51.000
Acido acetico glaciale	60,05	160		118	1,049		29.400
Ipcolorito di sodio (5%)			4				980
Cloruro di metilene				39	1,325	1,4244	20.600
Cicloesano	98,15	103		156	0,957	1,4507	
Sodio Solfato		1 g					27.300
Sodio bisolfito							31.900

L'etichetta posta sul contenitore dei reagenti riporta la classe di pericolo con il simbolo, una serie di cifre precedute dalla lettera Ro che indica la natura di rischi particolari insiti nell'utilizzazione della sostanza (frasi di rischio), una serie di cifre precedute dalla lettera S, che indica i consigli di prudenza. Le cifre separate da un trattino danno un'enunciazione separata dai rischi o dai consigli di prudenza. Se le cifre sono separate da una barra obliqua danno un'enunciazione combinata.

Cicloesano: Xn (sostanze nocive)
R: 20/22 Nocivo per inalazione e ingestione.

R: 37/38 Irritante per le vie respiratorie e la pelle.

S: 24/25 Evitare il contatto con gli occhi e con la pelle.

Acido acetico: C (sostanze corrosive)

R: 10 35 Infiammabile Provoca gravi ustioni.

S: 23 26 - 45 Non respirare i vapori In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico In caso di incidente o malessere consultare immediatamente il medico.

Ipcolorito di sodio: C (sostanze cor-

rosive)

R: 31 - 34 A contatto con gli acidi libera gas tossico - Provoca ustioni .

S: 26 28 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente ed abbondantemente con acqua e consultare il medico.

S: 36 1,37 1 39 Usare indumenti protettivi e guanti adatti e proteggersi gli occhi e la faccia.

S: 45 In caso di incidente o malessere consultare immediatamente il medico.

Cicloesano: Xn (sostanze nocive)
R: 10 20 Infiammabile. Nocivo per inalazione.

Diclorometano: Xn (sostanza nociva)

R: 40 Possibilità di effetti irreversibili.
S: 23 Non respirare i vapori.

S: 24/25 Evitare il contatto con gli occhi e con la pelle.

S: 36/37 Usare indumenti protettivi e guanti adatti.

Sodio bisolfito: Xn (sostanza nociva)
R: 31 36 / 37 A contatto con acidi libera gas tossico Irritante per gli occhi e per la pelle.

S: 26 In caso di contatto con gli occhi e la pelle lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico

4. Conclusioni.

L'esperienza è stata eseguita in un tempo medio di ottanta minuti, con una resa del 77% in cicloesano.

Abbiamo completato la lezione di laboratorio, composta da tre unità di cinquanta minuti, con la discussione e la stesura di una breve relazione nel quaderno. [9]. Il costo totale dei rea-

genti utilizzati lo scorso anno e quest'anno è stato di mille e trenta lire.

Tutto il diclorometano (40 mL) utilizzato per l'estrazione è stato recuperato e conservato per un'ulteriore purificazione. La miscela acquosa salina residua (~ 80 mL) è stata posta nell'apposito contenitore per scarti dopo aver controllato e corretto il pH ai valori 7-8.

Un'esperienza semplice se vista come una delle molteplici esercitazioni di laboratorio. Complessa o meglio apparentemente complessa se vista nella sua globalità, come un'interazione tra sicurezza, esercitazione e ambiente. Questo è forse il modo più responsabile di considerare il laboratorio, dove contestualmente l'apprendimento, la sicurezza e i problemi ambientali s'integrano concretamente. Le esercitazioni in microscala ci possono aiutare, in quanto consistono in esercitazioni dove la qualità prende il sopravvento

Bibliografia

[1] E. Niccoli, *CnS-La chimica nella scuola*, (1977) **1,22**

[2] E. Niccoli, *CnS-La chimica nella scuola*, (1977) **3,87**

[3] D.VV. Mayo, R.M. Pike, S.S. Butcher,

Microscale Organic Laboratory, Wiley, New York, 19890

[4] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, R.G. Eugel, *Introduction Organic Laboratory Techniques a Microscale Approach*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1990

[5] P. Fetto, M.Contento, *CnS-La chimica nella scuola*, (1977) **4,122**

[6] L. Lauri, *La sicurezza nei laboratori di chimica*, Pitagora Ed. Bologna, 1994

[7] J.R. Mohrig, D.M. Nienhuis, C.F.Linck, C. Van Zoeren. B.G. Fox, *J. Chem. Educ.*, (1985) **62**

[8] K.L. Williamson, *Macroscopic and Microscale Organic Experiments*, D.C. Health and Company, Lexington, 1994

[9] H.M. Kanare, *Writing the laboratory notebook*, ACS American Chemical Society, 1988