

L'ELETTROLISI E LA CHIMICA ORGANICA

Riassunto

La chimica organica ha acquistato maggior peso nei corsi di chimica di base per la Scuola Media Superiore, ma a nostro avviso sarebbe comunque utile un collegamento tra gli esperimenti di chimica organica e quelli di chimica generale.

Come esempio di sintesi organica per via elettrochimica si propone la sintesi dello iodoformio, illustrata abbastanza recentemente anche nel *Journal of Chemical Education*.

Il secondo esperimento proposto è collegato invece allo studio dei fenomeni di ossidazione e riduzione che si verificano agli elettrodi di una cella elettrolitica quando si elettrolizza una soluzione acida d'idrochinone.

Il terzo esperimento è stato proposto come attività di "problem solving" ed è sempre collegato allo studio dei fenomeni che si verificano agli elettrodi durante l'elettrolisi di un composto organico cioè l'acetone in soluzione basica.

Questo esperimento, semplicissimo nell'esecuzione, è problematico nella sua interpretazione e potrebbe essere assegnato affidandolo alla riflessione degli studenti attraverso l'elaborazione di una scheda con il diagramma a V di Gowin.

Per portare chiarezza sui prodotti ottenuti si è dovuto ricorrere alla gas cromatografia abbinata alla spettrometria di massa.

1. Introduzione

Come auspicato diversi anni fa in questa rivista [1], la chimica organica sta finalmente acquistando maggiore rilievo, rispetto al passato, nei corsi di chimica di base per la Scuola Media Superiore. Si richiederebbe tuttavia, anche per l'insegnamento della chimica organica, un approccio sperimentale ed un "aggancio" pratico con

ROBERTO SOLDÀ^(*)LIVIA MERCATO^(*)ALBERTO LINDA^(*)

la realtà vicina all'esperienza diretta dell'alunno.

Con tale intendimento erano stati proposti a livello di SSS non ad indirizzo chimico, tra gli altri esperimenti, i saggi qualitativi caratteristici dei vari gruppi funzionali, la preparazione del salicilato di metile, dell'aspirina e di alcuni polimeri comuni [1].

A nostro avviso sarebbe comunque utile, nel limite delle possibilità, un collegamento tra gli esperimenti di chimica organica e quelli di chimica generale.

Per quanto riguarda l'elettrolisi, sfruttando apparecchiatura e modalità analoghe a quelle con cui vengono proposti i consueti esperimenti di elettrochimica di base, si potrebbe ad esempio effettuare la preparazione di qualche composto organico per via elettrolitica.

D'altronde l'aggancio alla vita pratica, per motivare un'esperienza di questo tipo, non mancherebbe: l'elettrolisi viene impiegata anche nella sintesi organica ed alcuni composti organici vengono preparati industrialmente per via elettrochimica.

Naturalmente le reazioni da prendere in considerazione devono essere scelte in modo da dare prodotti non nocivi e facilmente osservabili (colore, odore, ecc.) e gli esperimenti da effettuarsi devono essere programmabili in tempi abbastanza brevi. Riteniamo infine che, per stimolare lo spirito di curiosità e l'autoapprendimento da parte degli allievi, sarebbe utile proporre qualche esperimento del tipo "problem solving".

Come noto, le sintesi organiche per via elettrochimica sono suddivise in preparazioni:

- che sfruttano la formazione al catodo o all'anodo di una specie inorganica

la quale, reagendo con un opportuno reagente organico, dà il prodotto finale

- di prodotti che si formano per riduzione catodica

- di prodotti che si formano per ossidazione anodica

In questo articolo vengono proposti tre esperimenti, messi a punto utilizzando le attrezzature scolastiche, cioè la sintesi dello iodoformio, l'ossidazione anodica dell'idrochinone e l'ossidazione anodica dell'acetone

Materiale occorrente

- acetone
- idrochinone
- soluzione acquosa di H_2SO_4 2 M
- soluzione acquosa di KI 0,3 M
- soluzione di NaOH 1 M
- soluzione acetone / NaOH 1 M, in rapporto 1: 4
- becker o vasetti di vetro (capacità circa 100 mL)
- tappi di sughero o gomma con tre fori, adatti per tappare i becker o vasetti suddetti
- tubi di vetro (o plastica) ad U con dimensioni orientative: altezza 10 cm, larghezza 8 cm, diametro 15 mm
- elettrodi di grafite, ricavabili da pile esaurite
- sostegni con pinza a ragno, adatti al sostegno dei tubi ad U
- fili elettrici terminanti con morsetti a bocca di coccodrillo
- pile da 4,5 V e 9 V

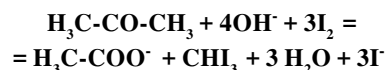
Se si intende utilizzare il primo esperimento anche per la verifica delle leggi di Faraday e per il calcolo della resa, bisogna disporre alcuni tester per la misura dell'intensità di corrente.

2. Sintesi dello iodoformio

Come esempio di sintesi organica, si propone anzitutto la sintesi per via elettrochimica dello iodoformio, proposta abbastanza recentemente anche nel *Journal of Chemical Education* [2].

Tale preparazione è strettamente

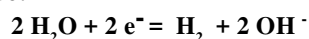
correlata al solito ben noto esperimento dell'elettrolisi di KI ma, a differenza di quella proposta nel Journal of Chemical Education, nel nostro caso è realizzabile in "versione ridotta" e con una modesta attrezzatura chimica ed elettrochimica disponibile in qualsiasi laboratorio scolastico. Come noto, la sintesi dello iodoformio si basa sulla reazione aloformica in soluzione acquosa:



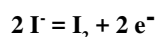
In questo caso tale reazione viene effettuata mediante l'I₂ e l'OH⁻ prodotti rispettivamente all'anodo ed al catodo durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di KI in una cella elettrolitica contenente KI ed acetone.

Le semireazioni che avvengono agli elettrodi sono:

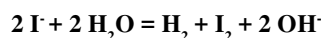
Al catodo:



All'anodo:



Reazione redox globale :



2.1 Parte sperimentale

Versare nel recipiente che funge da cella elettrolitica 50 mL di soluzione acquosa di KI 0,3 M ed aggiungere 1,5 mL di acetone, mescolando bene. Tappare ed assemblare il circuito come rappresentato in figura 1, usando una pila da 9 V ed inserendo anche il tester (predisposto come milliamperometro) se si desidera calcolare il rendimento in base alla quantità di elettricità¹. Lasciare procedere l'elettrolisi per circa 20-30 minuti, agitando ogni tanto la miscela di reazione senza stappare.

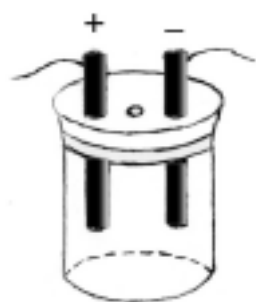


fig. 1

Si osserverà all'anodo la formazione dello iodio e quindi quella dello iodoformio, giallo e con odore tipico ed inconfondibile di disinfettante.

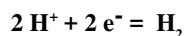
Alla fine dell'elettrolisi, allo scopo di calcolare la resa, si può recuperare lo iodoformio preparato operando la filtrazione e quindi l'essiccamento con le consuete modalità.

3. Elettrolisi di una soluzione acida di idrochinone

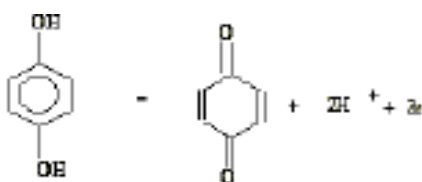
Il secondo esperimento proposto è collegato invece allo studio dei fenomeni di ossidazione e riduzione che si verificano agli elettrodi di una cella elettrolitica ma, poiché si elettrolizza una soluzione di una sostanza organica (una soluzione di idrochinone, HOC-C₆H₄-COH, in acido solforico) anziché inorganica, l'esperimento potrebbe essere utilizzato a completamento di quelli proposti di consueto quali studio dell'elettrolisi di soluzioni di KI e di soluzioni di sali ferrosi e ferrici.

Mediante elettrolisi, in un tubo ad U, dell'idrochinone in soluzione acquosa di H₂SO₄ avvengono le seguenti semireazioni:

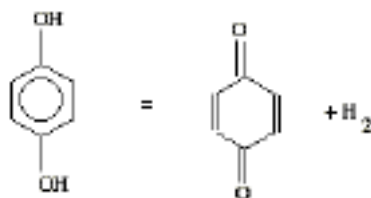
Al catodo:



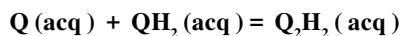
All'anodo:



Reazione redox globale:



E quindi, come noto, il p-benzochinone (Q) reagisce con l'idrochinone (QH₂) per dare il chinidrone (Q₂H₂):



3.1 Parte sperimentale

Preparare, a temperatura ambiente, 50

mL di una soluzione acquosa di H₂SO₄ 2 M satura di idrochinone.

Assemblare l'apparecchiatura come mostrato in figura 2 e versare nel tubo ad U la soluzione di idrochinone in modo che gli elettrodi siano abbastanza immersi.

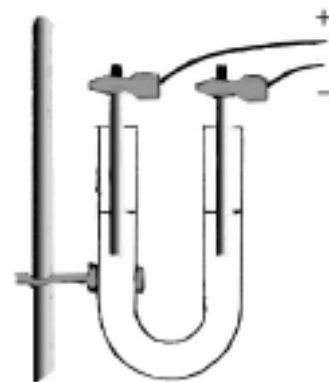


fig. 2

Usando una pila da 9 V, lasciare procedere l'elettrolisi per circa 20 minuti. Al catodo si sviluppa H₂ mentre all'anodo non si sviluppa O₂, ma la soluzione si colora in giallo indicando la formazione del p-benzochinone. In effetti quest'ultimo, man mano che si produce, reagisce con la soluzione incolore di idrochinone della soluzione elettrolitica, dando origine al chinidrone, la cui formazione si manifesta in modo molto appariscente sotto forma di begli "aghi" splendenti di colore verde - scuro.

3.2 Esperimento facoltativo

Anche se non si dispone di un voltmetro di Hoffman, si può dimostrare che effettivamente all'anodo avviene l'ossidazione dell'idrochinone e non lo sviluppo di O₂, tramite l'apparecchiatura di figura 3.

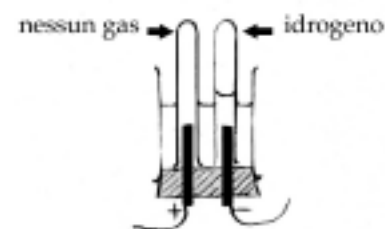


fig. 3

¹ Essendo la durata dell'elettrolisi abbastanza breve, l'intensità di corrente rimane praticamente costante durante l'esperimento e quindi non è richiesto necessariamente l'uso di un reostato.

Infatti, procedendo alla raccolta ed alla misura dei gas H_2 ed O_2 con tale apparecchiatura (come si fa nell'esperimento relativo all'elettrolisi dell' H_2O , che di solito viene effettuato nel corso delle esperienze di laboratorio dei corsi di chimica di base) si può notare che, nell'elettrolisi della soluzione d'idrochinone, il rapporto fra i volumi di H_2 e O_2 è circa 2 : 0, appunto perché all'anodo avviene l'ossidazione dell'idrochinone.

Comunque, prescindendo da tale esperimento, gli allievi devono essere a conoscenza che, elettrolizzando una soluzione acquosa acida o basica di una sostanza organica, si può verificare l'ossidazione o la riduzione di essa, a condizione che naturalmente tale sostanza subisca l'ossidazione o la riduzione più facilmente degli ioni OH^- o H^+ .

Si può evidenziare abbastanza facilmente se la sostanza organica è soggetta alla riduzione o all'ossidazione, raccogliendo e misurando i volumi dei gas prodotti agli elettrodi e rilevando se è avvenuto un mutamento del rapporto 2:1 dei gas H_2 e O_2 .

4. Elettrolisi di una soluzione basica di acetone

Il seguente esperimento proposto come attività di "problem solving" è sempre collegato allo studio dei fenomeni che si verificano agli elettrodi durante l'elettrolisi e potrebbe essere assegnato affidando agli studenti l'elaborazione di una scheda con il diagramma a V di Gowin.

Tale esperimento, come si è detto, ha lo scopo di dare maggiore importanza alla fase progettuale e creativa degli allievi stimolandoli, sulla base dei concetti acquisiti e dell'abilità manuale raggiunta, anche ad avanzare ipotesi che costituiranno, in questo caso specifico, oggetto particolare di discussione.

L'esperimento suscita sorpresa negli allievi per il comportamento strano dell'acetone. Infatti, in base alle loro conoscenze, l'acetone dovrebbe manifestare facilità alla riduzione e difficoltà all'ossidazione. Invece al catodo si osserva sviluppo di H_2 , mentre all'anodo non si sviluppa O_2 e la soluzione circostante, nell'arco dei trenta minuti di durata dell'elettrolisi, assume un colore giallo.

74 Questi fenomeni ed il fatto che, nelle medesime condizioni sperimentali ma senza elettrolisi, la soluzione rimanga

incolore almeno per circa una settimana, inducono i ragazzi a formulare le seguenti ipotesi relative all'elettrolisi:

- al catodo non avviene la riduzione dell'acetone
- all'anodo non avviene l'ossidazione della specie OH^-

· il colore giallo assunto dalla soluzione nella zona anodica deve essere dovuto alla formazione di uno o più composti di colore giallo

· tale formazione deve essere particolarmente favorita dal processo di ossidazione realizzato all'anodo durante il decorso dell'elettrolisi.

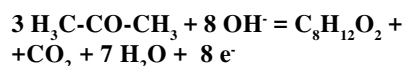
Nella discussione in aula si può spiegare anzitutto che l'analisi qualitativa mediante l'abbinamento della gas cromatografia con la spettrometria di massa (GC/MS) di un campione di soluzione gialla prelevata all'anodo ha evidenziato la formazione di dieci prodotti di reazione, di cui nove identificati (vedi tabella).

Tabella. Con l'analisi qualitativa GC/MS è stato possibile evidenziare dieci composti di cui i nove identificati sono i seguenti:

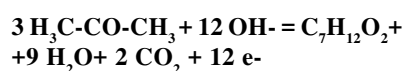
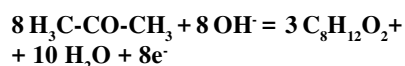
· 4- metil-3- penten-2- one (ossido di mesitile)	($C_6H_{10}O$)
· 4-ossi-4-metil-2-pentanone (diacetonalcool)	($C_6H_{12}O_2$)
· 4, 6 – dimetil- tetraidropirano –2- one	($C_7H_{12}O_2$) giallo [3]
· 5,5- dimetilcicloesano-1,3- dione (dimedone)	($C_8H_{12}O_2$) giallo [4]
· 3- metilciclo-2- penten-1- one	(C_6H_8O) giallo [5]
· 5- metil – 5- esen -2- one	($C_7H_{12}O$)
· 3,5,5- trimetil- 2- cicloesen -1- one (isoforone)	($C_9H_{14}O$)
· 3,5 – dimetil –2- cicloesen – 1- one	($C_8H_{12}O$)
· 2,3,5 – trimetil -4- metilen- ciclo -2- penten-1- one	($C_9H_{12}O$)

Quindi, ad un livello di chimica di base, si potrà eventualmente accennare anche alla differenza fra prodotti di condensazione ed ossidazione dell'acetone e, convalidando la seconda ipotesi relativa all'ossidazione dell'acetone, qualora si ritenga opportuno, si possono scrivere anche le semireazioni di ossidazione totali relative ad alcuni composti che si sono formati appunto in seguito a tale ossidazione.

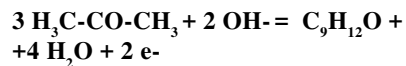
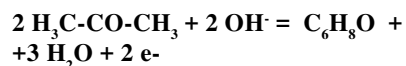
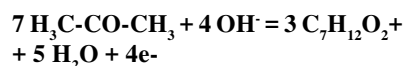
Ad esempio:



oppure:



oppure:



ponendo in rilievo che, anche se avvenissero le semireazioni con sviluppo di CO_2 , essa verrebbe "fissata" da NaOH.

Invece per quanto riguarda la terza ipotesi avanzata dagli allievi, si può dire che il colore giallo è dovuto ai prodotti gialli di ossidazione dell'acetone perché ad esempio, se da una miscela di acetone in NaOH 1 M (rapporto 1 / 4) viene rimosso l'ossigeno per gorgogliamento di azoto e tale miscela viene mantenuta in atmosfera di azoto in una beuta tap-

pata, essa rimane incolore per diversi mesi.

Infine, se il tempo lo consente, si potrebbe "dimostrare" in aula che la colorazione gialla si può ottenere, senza rimozione dell'ossigeno e senza il ricorso all'elettrolisi, in circa due ore anziché in una settimana (come accade se lasciata a temperatura ambiente) se la miscela acetone / NaOH 1 M viene riscaldata a ricadere.

Ciò conferma che la colorazione gialla della soluzione acetone / NaOH si ottiene comunque in presenza di un ossidante e, nel caso dell'elettrolisi, si può far osservare che è l'anodo a fungere da ossidante.

4.1 Alcune considerazioni conclusive relative all'elettrolisi della soluzione di acetone

Le motivazioni che ci hanno indotto a proporre sotto forma di "problem solving" proprio l'elettrolisi dell'ace-

tone in NaOH 1 M sono state due:
· stimolare lo spirito di osservazione e l'autoapprendimento degli allievi in considerazione che, durante il primo esperimento proposto, alcuni di essi avevano chiesto quale sarebbe stato il comportamento dell'acetone, senza KI, nell'elettrolisi.

· dare la possibilità ai ragazzi di poter organizzare e gestire da soli un semplice esperimento di elettrolisi collegandolo alle loro conoscenze e all'abilità manuale acquisita con il secondo esperimento.

Tuttavia tale esperienza si è rivelata in effetti molto più stimolante ed interessante di quanto ci si attendeva perché, nell'ambiente basico diluito delle condizioni sperimentali dell'elettrolisi, l'acetone ovviamente non è soggetto solo ad ossidazione, ma anche a condensazione aldolica.

Ed infatti, come si è detto, l'analisi GC/MS ha permesso di evidenziare anche la formazione di : diacetonalcool, ossi-

do di mesitile ed isoforone che, come è noto, sono prodotti dovuti a condensazione aldolica e a reazioni ad essa correlate.

Perciò riteniamo che l'elettrolisi dell'acetone in NaOH 1 M potrebbe essere interessante eventualmente anche per i corsi di laboratorio di chimica organica nelle scuole ad indirizzo chimico perché, con allievi di tali scuole, è certamente possibile approfondire i concetti connessi con i meccanismi di reazione aldolica, crotonica, ecc. oltre che introdurre elementi relativi all'analisi GC/MS.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano i periti tecnici : il sig. Bartolomeo Di Lorenzo , il sig. Francesco Temi e la signorina Maria Didio, per la loro grande disponibilità ed assistenza tecnica.

Inoltre in particolare si ringraziano il Dottore Renzo Bortolomeazzi del Dipartimento di Scienze degli Alimenti

dell'Università di Udine per l'analisi qualitativa GC/MS indispensabile per la realizzazione del terzo esperimento e il Prof. Fabio Benedetti del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Trieste per la ricerca bibliografica relativa al colore dei composti della miscela.

Infine siamo grati al Prof. Ermanno Niccoli per aver seguito questo lavoro con grande disponibilità e per i preziosi suggerimenti che hanno contribuito alla messa a punto del lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Valitutti, La Chimica nella Scuola, 3, 1986.
- [2] M. M. Singh, R. M. Pike, Z. Szafran, J. D. Davis, S. A. Leone, J. Ch. Educ. ,72, 1995.
- [3] S.Tsunoi, I.Ryu, T.Okuda, M.Tanaka, M.Komatsu, N.Sonoda, J.Am.Chem.Soc.,1949, 71, 1346.
- [4] N. A. Lange, Manuale di chimica, Firenze 1970.
- [5] T.J.Kealy, R.E.Benson, J.Org.Chem., 1961, 26, 3126.

UNO SGUARDO DALLA CATTEDRA



L'orientamento, secondo il dizionario etimologico di Cortelazzo e Zolli, è soprattutto una necessità del viaggiatore, richiede d'individuare i quattro punti cardinali e magari qualche costellazione per poter indirizzare il proprio cammino; solamente di scorcio, come di cosa poco importante, il dizionario accenna all'orientamento professionale.

A ben vedere quest'ultimo aspetto è,

per certi versi, secondario.

Le scelte professionali dovrebbero essere una conseguenza dell'orientamento culturale e l'orientamento culturale a sua volta matura sotto la spinta dello sviluppo cognitivo ed emotivo oltre che delle condizioni ambientali. Naturalmente sarà necessario che il mercato del lavoro ci permetta di seguire la nostra vocazione professionale e il caso ci spinga nella giusta direzione.

Per fortuna l'orientamento è un fenomeno complesso e non esiste nessuna legge fisica che, date certe condizioni, ne predetermini lo sviluppo.

Un individuo si orienta a seguito di una miriade di decisioni, prese come risposta ad altrettanti stimoli; a fronte di ogni stimolo il comportamento di un individuo è di tipo binario e può rispondere "sì" oppure "no", a meno che venga sedotto e plagiato, come di norma tenta di fare la pubblicità. Insomma il giovane è di fronte ad un viaggio avventuroso che si sviluppa contemporaneamente all'esterno nel mondo delle opportunità e all'interno nel suo inconscio, un viaggio pieno di incognite e di stimoli ma anche di false sollecitazioni, un viaggio du-

rante il quale impara a viaggiare e quindi ad orientarsi.

Il rischio di compiere degli errori è alto, talvolta altissimo, potrebbe condurre al fallimento dell'esistenza se non fosse che le vocazioni sono raramente univoche.

D'altro canto nella vita il giovane ha scarsa possibilità di addestrarsi attraverso attività di simulazione di tipo scolastico. Egli può trarre utili informazioni dall'esperienza degli altri, ascoltarne con spirito critico i consigli, sperando che non nascondano interessi impropri; se la natura non lo ha dotato di intelligenza particolarmente precoce, inizia la sua battaglia in stato di inferiorità, affronta situazioni che non conosce a mani nude, forte solo del suo slancio vitale.

Esistono di conseguenza dei giovani che ripiegano spaventati dall'impresa e che, quando incontreranno degli orientatori, seguiranno quello che parrà loro più rassicurante, il "pifferaio" di turno.

Nella mia vita d'insegnante ho svolto più volte, non mi duole dirlo, il mestiere del pifferaio. Ho parlato ai ragazzini all'uscita della scuola media, nella speranza che scegliessero di ve-