

## DETERMINAZIONE DELLA SOLUBILITÀ DI UN COMPOSTO ORGANICO

La solubilità in solventi chimicamente inerti (acqua ed etere etilico) fornisce una prima indicazione sulla polarità della molecola del composto organico in esame.

Se il composto è solubile sia in acqua che in etere etilico si tratterà di un composto mediamente polare a corta catena idrocarburica, mentre se è solubile in acqua ma non in etere etilico sarà un composto fortemente polare sempre a corta catena idrocarburica.

Tutti gli altri composti organici (e sono la maggior parte) risultano invece insolubili in acqua, solvente troppo polare rispetto alla loro struttura molecolare.

Se il composto in esame risulta insolubile in acqua è però possibile raccogliere ulteriori informazioni sulla struttura della sua molecola saggiando in modo sistematico la sua solubilità in soluzioni acquose a diverso pH (acidi e basi a diversa concentrazione e forza), ovvero in solventi chimicamente attivi: se il composto risulta solubile in una di queste soluzioni, significa che reagisce chimicamente con essa trasformandosi in un suo derivato, generalmente uno ione, molto più solubile in soluzione acquosa rispetto al composto di partenza.

### Procedimento

#### Reattivi necessari:

- ▶ Acqua distillata
- ▶ Etere etilico
- ▶ Soluzione acquosa di Idrossido di sodio al 5% m/m (REAGENTARIO n° 11)
- ▶ Soluzione acquosa di Carbonato acido di sodio al 5% m/m (REAGENTARIO n° 9)
- ▶ Soluzione acquosa di Acido cloridrico al 5% m/m (REAGENTARIO n° 1)
- ▶ Acido solforico concentrato, al 96% m/m
- ▶ Acido fosforico concentrato, all'85% m/m

### SAGGIO IN ACQUA

L'acqua è un solvente polare, perciò sono solubili in acqua le sostanze dotate di un gruppo polare (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -CHO e -CO-) a basso peso molecolare (non più di 4 o 5 atomi di carbonio); gli stessi composti con 5 o 6 atomi di carbonio sono invece insolubili o sono al limite, a meno che non abbiano più di un gruppo polare sulla loro catena. (**Gruppo 1°: composti mediamente polari**)

La solubilizzazione avviene grazie alla formazione di legami a idrogeno fra i gruppi polari e l'acqua

La ramificazione della catena alchilica porta ad una diminuzione delle forze intermolecolari, che si manifesta in un minor punto di fusione e di ebollizione ed in una maggiore solubilità in acqua rispetto ai corrispondenti composti a catena lineare.

Se il rapporto tra gli eteroatomi (ossigeno, azoto) e gli atomi di carbonio aumenta, spesso aumenta anche la solubilità del composto in acqua, grazie all'aumento dei gruppi polari.

Quando le dimensioni della catena laterale supera i 5-6 atomi di carbonio circa, diminuisce l'influenza del gruppo polare e la solubilità in acqua comincia a diminuire. (**Gruppi 3°A, 3°B, 4°, 5°, 6°, 7°, 8°**)

- ▶ Mettere una punta di spatola di sostanza solida in esame (deve essere finemente polverizzata su mattonella porosa) o circa 20 gocce di liquido in provetta grande ed aggiungere circa 5 mL di acqua.
- ▶ Mescolare qualche minuto con bacchetta di vetro, quindi osservare il contenuto della provetta, aggiungendo eventualmente un altro po' di solvente.
- ▶ Se la sostanza è completamente sciolta **proseguire con il saggio di solubilità in Etere etilico.**
- ▶ Se invece la sostanza è solo parzialmente sciolta o completamente indisciolta, **proseguire con il saggio di solubilità in Idrossido di sodio.**

---

## SAGGIO IN ETERE ETILICO

---

L'Etere etilico è un solvente mediamente polare dotato però di duplice comportamento in quanto la sua molecola presenta sia una parte polare che una apolare, perciò sono normalmente solubili in questo solvente i composti organici dotati di struttura molecolare simile.

Se un composto è solubile in acqua ma non in etere etilico significa che la parte polare della molecola è nettamente predominante rispetto alla parte apolare idrocarburica, perciò l'etere etilico non è in grado di solubilizzarlo. (**Gruppo 2°**)

- ▶ Mettere una punta di spatola di sostanza solida in esame (deve essere finemente polverizzata su mattonella porosa) o circa 20 gocce di liquido in provetta grande (secca o avvinata con Etere Etilico) ed aggiungere circa 5 mL di Etere Etilico.
- ▶ Mescolare qualche minuto con bacchetta di vetro, quindi osservare il contenuto della provetta, aggiungendo eventualmente un altro po' di solvente.

**Se la sostanza è completamente solubile sia in Acqua che in Etere Etilico, il composto incognito appartiene al GRUPPO 1° DI SOLUBILITÀ e non si deve proseguire oltre con i saggi di solubilità.**

**Se la sostanza è completamente solubile in acqua ma non in Etere Etilico, il composto incognito appartiene al GRUPPO 2° DI SOLUBILITÀ e non si deve proseguire oltre con i saggi di solubilità.**

---

## SAGGIO IN IDROSSIDO DI SODIO

---

I composti che si sciolgono in idrossido di sodio (base forte) possono essere sia acidi forti che acidi deboli, perciò si possono distinguere gli acidi organici in due gruppi a seconda della loro forza (sono comunque tutti da considerare, tranne pochissime eccezioni degli acidi deboli) determinando la loro solubilità sia in una base forte (NaOH) che in una debole (NaHCO<sub>3</sub>).

Gli acidi carbossilici (che fra gli acidi organici sono quelli che presentano una maggiore acidità) e i fenoli (che sono acidi più deboli degli acidi carbossilici) si sciolgono in soluzioni di idrossido di sodio perché sono trasformati nei corrispondenti sali di sodio solubili in acqua; tuttavia i sali di alcuni acidi ad alto PM non sono solubili e precipitano. Un tipico esempio sono i sali degli acidi alifatici a lunga catena, quali l'acido miristico (C<sub>14</sub>), palmitico (C<sub>16</sub>), e stearico (C<sub>18</sub>), che formano i saponi.

Se il composto incognito risulta insolubile in NaOH, non è necessario provare la solubilità in NaHCO<sub>3</sub>, in quanto essendo una base più debole dell'NaOH, a maggior ragione sarà ancora più insolubile.

- ▶ Mettere una punta di spatola di sostanza solida in esame (deve essere finemente polverizzata su mattonella porosa) o circa 20 gocce (se è liquida) in provetta grande ed aggiungere circa 5 mL di soluzione acquosa al 5% m/m di Idrossido di Sodio.
- ▶ Mescolare qualche minuto con bacchetta di vetro, quindi osservare il contenuto della provetta, aggiungendo eventualmente un altro po' di solvente.
- ▶ Se la sostanza è completamente sciolta **proseguire con il saggio di solubilità in Carbonato acido di sodio.**
- ▶ Se invece la sostanza è solo parzialmente sciolta o completamente indisciolta, **proseguire con il saggio di solubilità in Acido cloridrico.**

---

## SAGGIO IN CARBONATO ACIDO DI SODIO

---

La dissoluzione in soluzione acquosa di Carbonato acido di sodio è accompagnata da effervescenza, dovuta alla decomposizione dell'acido carbonico che si forma dalla reazione acido-base ad anidride carbonica e acqua: se non si osserva questa manifestazione macroscopica occorre prestare molta attenzione a trarre delle conclusioni sulla solubilità in carbonato acido di sodio.

*Gli acidi carbossilici sono, in genere, solubili in  $\text{NaHCO}_3$  e in  $\text{NaOH}$ , mentre i fenoli, in genere, sono solubili solo in  $\text{NaOH}$ . Tuttavia bisogna essere molto cauti nel trarre conclusioni definitive in merito alla presenza di un acido carbossilico o di un fenolo in base alla solubilità in  $\text{NaHCO}_3$ . Ad esempio, un fenolo contenente uno o più sostituenti fortemente elettronattrattori, come il nitro gruppo, può presentare un carattere acido pari a quello di un acido carbossilico e quindi può formare, in seguito alla reazione con  $\text{NaHCO}_3$ , un sale di sodio solubile in acqua. Allo stesso modo, il sale di un acido carbossilico ad alto peso molecolare può essere non completamente solubile in acqua.*

*Di solito gli acidi carbossilici e solfonici e i fenoli sostituiti con almeno un gruppo elettro-attrattore che aumenta il carattere acido appartengono al **Gruppo 3°A**, mentre i fenoli sostituiti con almeno un gruppo elettro-repulsore che diminuisce il carattere acido appartengono al **Gruppo 3°B**.*

- ▶ Mettere una punta di spatola di sostanza solida in esame (deve essere finemente polverizzata su mattonella porosa) o circa 20 gocce (se è liquida) in provetta grande ed aggiungere circa 5 mL di soluzione acquosa al 5% m/m di Carbonato acido di Sodio.
- ▶ Mescolare qualche minuto con bacchetta di vetro, quindi osservare il contenuto della provetta, aggiungendo eventualmente un altro po' di solvente.

**Se la sostanza è completamente solubile sia in Idrossido di Sodio che in Carbonato acido di Sodio, il composto incognito appartiene al GRUPPO 3° A DI SOLUBILITÀ e non si deve proseguire oltre con i saggi di solubilità.**

**Se la sostanza è completamente solubile in Idrossido di Sodio ma non in Carbonato acido di Sodio, il composto incognito appartiene al GRUPPO 3° B DI SOLUBILITÀ e non si deve proseguire oltre con i saggi di solubilità.**

## SAGGIO IN ACIDO CLORIDRICO

*Se il composto è solubile in acidi diluiti ( $\text{HCl}$  al 5%) occorre immediatamente pensare ad un'ammina.*

*Le ammine alifatiche ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$  e  $\text{R}_3\text{N}$ ) sono composti basici che reagiscono con gli acidi diluiti perché formano sali solubili in soluzione acquosa.*

*La sostituzione di un anello aromatico  $\text{Ar}$  al posto del gruppo alchilico  $\text{R}$  riduce alquanto la basicità dell'ammina, ma la protonazione avviene di solito ancora e l'ammina aromatica si scioglie in acidi diluiti. La ridotta basicità è dovuta alla delocalizzazione per risonanza del doppietto elettronico presente sull'azoto amminico della base libera; la protonazione annulla la delocalizzazione, fenomeno questo che non esiste per le ammine alifatiche. La sostituzione di due o tre anelli aromatici sull'azoto amminico riduce ancora di più la basicità dell'ammina le diaril- e triaril-ammine ( $\text{Ar}_2\text{NH}$  e  $\text{Ar}_3\text{N}$ ) non si sciolgono in acidi diluiti perché non si protonano facilmente. Anche alcune ammine ad elevato  $\text{PM}$ , come ad es. la tribromoanilina ( $\text{PM} = 330$ ) possono risultare insolubili in acidi diluiti.*

*Per questo motivo le ammine sostituite o non con almeno un gruppo elettro-repulsore che aumenta il carattere basico si trovano di solito al **Gruppo 4°**, mentre le ammine sostituite con almeno un gruppo elettro-attrattore che diminuisce il carattere basico si trovano al **Gruppo 8°**.*

- ▶ Mettere una punta di spatola di sostanza solida in esame (deve essere finemente polverizzata su mattonella porosa) o circa 20 gocce (se è liquida) in provetta grande ed aggiungere circa 5 mL di soluzione acquosa al 5% m/m di Acido Cloridrico.
- ▶ Mescolare qualche minuto con bacchetta di vetro, quindi osservare il contenuto della provetta, aggiungendo eventualmente un altro po' di solvente.

**Se la sostanza è completamente solubile in Acido Cloridrico, il composto incognito appartiene al GRUPPO 4° DI SOLUBILITÀ e non si deve proseguire oltre con i saggi di solubilità.**

**Se la sostanza è parzialmente solubile o insolubile in Acido Cloridrico e l'analisi elementare ha rilevato la presenza di Azoto, il composto incognito appartiene al GRUPPO 8° DI SOLUBILITÀ e non si deve proseguire oltre con i saggi di solubilità.**

**Se la sostanza è parzialmente solubile o insolubile in Acido Cloridrico e l'analisi elementare non ha rilevato la presenza di Azoto, si deve proseguire con il saggio di solubilità in Acido Solforico concentrato.**

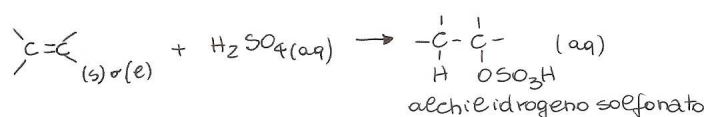
## SAGGIO IN ACIDO SOLFORICO CONCENTRATO

Molti composti aventi un carattere basico o acido troppo debole per sciogliersi in soluzioni acquose acide o basiche diluite si sciolgono o reagiscono con  $H_2SO_4$  concentrato.

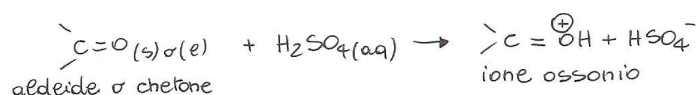
Il processo di solubilizzazione è spesso accompagnato dal fatto che la soluzione cambia colore, di solito diventa di un colore rosso-marron, o dalla formazione di un precipitato, o dallo sviluppo di un gas, o dallo sviluppo di calore: ogni apprezzabile cambiamento è considerato "solubilità" in  $H_2SO_4$  concentrato.

Questo comportamento può essere in genere attribuito alla presenza di legami  $\pi$  carbonio-carbonio, carbonio-ossigeno e/o carbonio-azoto nel composto in esame. La solubilità è in genere legata alla reazione di uno di questi gruppi funzionali con l'acido concentrato, che porta alla formazione di un sale solubile nel reattivo.

Ad esempio, un alchene addiziona l'acido solforico per formare un alchilidrogenosolfonato solubile nell'acido, secondo la reazione:



Un composto contenente ossigeno viene protonato in acido concentrato per dare un sale di ossonio solubile, secondo la reazione:



Alcuni areni vengono solforati, mentre gli alcoli vengono disidratati ed esterificati.

I composti solubili in acido solforico concentrato, ma non in acidi diluiti, sono **composti neutri con carattere basico estremamente debole**. Data la varietà e quantità di composti solubili in acido solforico concentrato, saranno necessarie ulteriori prove per differenziarli tra loro eseguendo anche il Saggio con Acido Fosforico concentrato.

**NORME DI SICUREZZA**  
**Lavorare sotto cappa accesa.**  
**Indossare i guanti.**  
**Indossare gli occhiali di protezione.**

- ▶ Mettere una punta di spatola di sostanza solida in esame (deve essere finemente polverizzata su mattonella porosa) o circa 20 gocce (se è liquida) in provetta grande ed aggiungere circa 5 mL di Acido Solforico concentrato.
- ▶ Mescolare qualche minuto con bacchetta di vetro, quindi osservare il contenuto della provetta, aggiungendo eventualmente un altro po' di solvente.

**Quasi sempre la positività del saggio è accompagnata da un cambiamento di colore e da un riscaldamento del sistema.**

**Se la sostanza priva di Azoto è parzialmente solubile o insolubile in Acido Cloridrico e in Acido Solforico concentrato, il composto incognito appartiene al GRUPPO 7° DI SOLUBILITÀ e non si deve proseguire oltre con i saggi di solubilità.**

**Se la sostanza priva di Azoto è parzialmente solubile o insolubile in Acido Cloridrico ma solubile in Acido Solforico concentrato, si deve proseguire con il saggio di solubilità in Acido Fosforico concentrato.**

## SAGGIO IN ACIDO FOSFORICO CONCENTRATO

I composti neutri solubili in Acido Solforico possono essere ulteriormente suddivisi in base alla loro solubilità in Acido Fosforico a seconda della lunghezza della loro catena idrocarburica: **i composti neutri a basso peso molecolare sono solubili anche in Acido Fosforico concentrato (Gruppo 5°), i composti neutri ad elevato peso molecolare non sono solubili in Acido Fosforico Concentrato (Gruppo 6°)**. Questo perché l'acido fosforico è un acido più debole dell'acido solforico.

Si dicono **inerti i composti insolubili sia in acido solforico concentrato che nelle soluzioni acquose acide e basiche diluite (Gruppo 7°)**; in questa categoria rientrano gli alcani, la maggior parte dei semplici areni, nonché gli alogenuri alchilici e arilici. Esempi di questi composti inerti sono l'esano, il benzene, il clorobenzene, il cicloesano e il toluene.

**NORME DI SICUREZZA**  
Lavorare sotto cappa accessa.  
Indossare i guanti.  
Indossare gli occhiali di protezione.

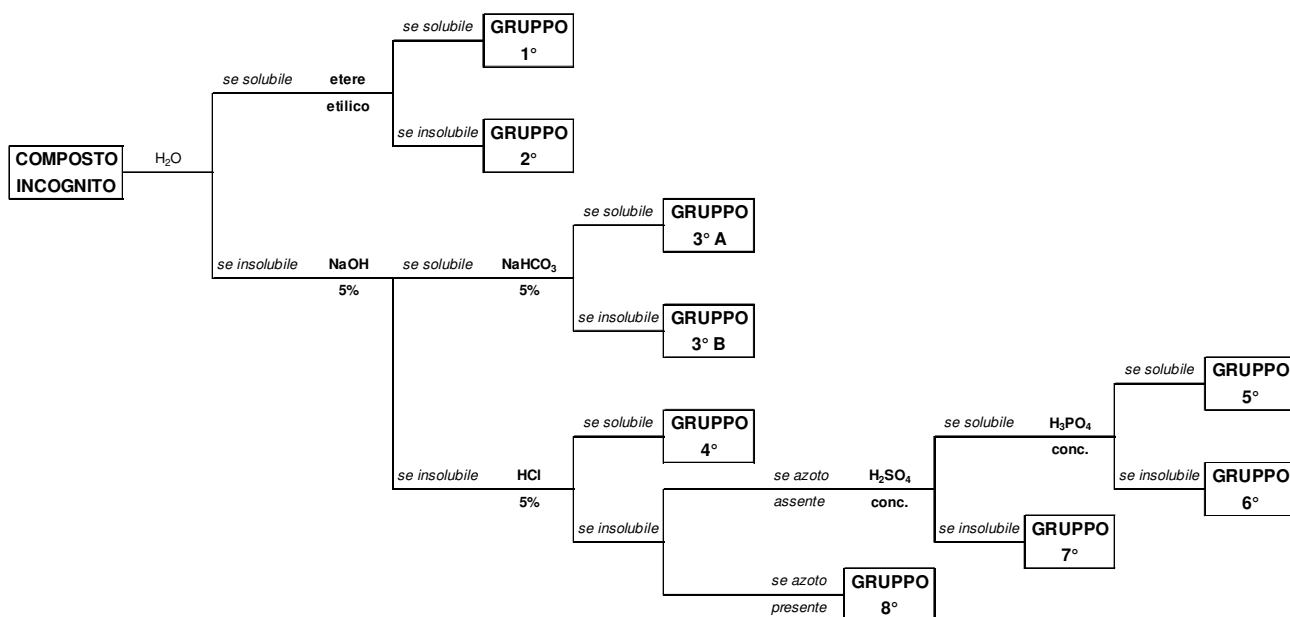
- ▶ Mettere una punta di spatola di sostanza solida in esame (deve essere finemente polverizzata su mattonella porosa) o circa 20 gocce (se è liquida) in provetta grande ed aggiungere circa 5 mL di Acido Fosforico concentrato.
- ▶ Mescolare qualche minuto con bacchetta di vetro, quindi osservare il contenuto della provetta, aggiungendo eventualmente un altro po' di solvente.

**Quasi sempre la positività del saggio è accompagnata da un cambiamento di colore e da un riscaldamento del sistema.**

**Se la sostanza priva di Azoto è solubile sia in Acido Solforico concentrato che in Acido Fosforico concentrato, il composto incognito appartiene al GRUPPO 5° DI SOLUBILITÀ.**

**Se la sostanza priva di Azoto è solubile in Acido Solforico concentrato ma non in Acido Fosforico concentrato, il composto incognito appartiene al GRUPPO 6° DI SOLUBILITÀ.**

## SCHEMA RIASSUNTIVO DELLE PROVE DI SOLUBILITÀ



## GRUPPI DI SOLUBILITÀ DEI COMPOSTI ORGANICI

|  |   |   |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;"><b>GRUPPO 1°</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Composti mediamente polari solubili sia in acqua che in etere etilico</b></p> <p>Composti a basso PM (&lt; C<sub>6</sub>) con una sola funzione polare appartenenti alle classi dei:<br/><i>Acidi carbossilici</i><br/><i>Alcooli</i><br/><i>Aldeidi</i><br/><i>Ammine</i><br/><i>Chetoni</i><br/><i>Fenoli</i></p>  | <p style="text-align: center;"><b>GRUPPO 2°</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Composti nettamente polari solubili in acqua, ma insolubili in etere etilico</b></p> <p>Composti ad elevato PM (&gt; C<sub>6</sub>) con più di una funzione polare appartenenti alle classi dei:<br/><i>Acidi carbossilici</i><br/><i>Alcooli</i><br/><i>Aldeidi</i><br/><i>Ammine</i><br/><i>Chetoni</i><br/><i>Fenoli</i></p> | <p style="text-align: center;"><b>GRUPPO 3° A</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Composti fortemente acidi solubili sia in NaOH che in NaHCO<sub>3</sub></b></p> <p>Composti ad elevato PM (&gt; C<sub>6</sub>) con forte carattere acido appartenenti alle classi dei:<br/><i>Acidi carbossilici</i><br/><i>Fenoli sostituiti con almeno un gruppo elettron-attrattore che aumenta il carattere acido</i></p>   |
| <p style="text-align: center;"><b>GRUPPO 3° B</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Composti debolmente acidi solubili in NaOH, ma insolubili in NaHCO<sub>3</sub></b></p> <p>Composti ad elevato PM (&gt; C<sub>6</sub>) con debole carattere acido appartenenti alle classi dei:<br/><i>Fenoli</i><br/><i>Fenoli sostituiti con almeno un gruppo elettron-repulsore che diminuisce il carattere acido</i></p>  | <p style="text-align: center;"><b>GRUPPO 4°</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Composti basici solubili in HCl</b></p> <p>Composti ad elevato PM (&gt; C<sub>6</sub>) con forte carattere basico appartenenti alle classi dei:<br/><i>Ammine alifatiche</i><br/><i>Ammine aromatiche sostituite o non sostituite con almeno un gruppo elettro-repulsore che aumenta il carattere basico</i></p>                | <p style="text-align: center;"><b>GRUPPO 5°</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Composti neutri non contenenti azoto insolubili in HCl, ma solubili in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> conc.</b></p> <p>Composti neutri a basso PM (&lt; C<sub>6</sub>) appartenenti alle classi dei:<br/><i>Alcheni</i><br/><i>Alcooli</i><br/><i>Aldeidi</i><br/><i>Alogenuri acilici</i><br/><i>Alogenuri alchilici</i><br/><i>Chetoni</i></p> |
| <p style="text-align: center;"><b>GRUPPO 6°</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Composti neutri non contenenti azoto insolubili in HCl, solubili in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. e insolubili in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> conc.</b></p> <p>Composti neutri ad elevato PM (&gt; C<sub>6</sub>) appartenenti alle classi dei:<br/><i>Alcheni</i><br/><i>Alcooli</i><br/><i>Aldeidi</i><br/><i>Alogenuri acilici</i><br/><i>Chetoni</i><br/><i>Idrocarburi aromatici (alcuni)</i></p> | <p style="text-align: center;"><b>GRUPPO 7°</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Composti inerti non contenenti azoto insolubili in HCl e in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.</b></p> <p>Composti inerti:<br/><i>Alogenuri alchilici</i><br/><i>Alogenuri arilici</i><br/><i>Idrocarburi saturi alifatici</i><br/><i>Idrocarburi aromatici (alcuni)</i></p>   | <p style="text-align: center;"><b>GRUPPO 8°</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Composti neutri contenenti azoto insolubili in HCl</b></p> <p>Composti neutri contenenti eteroatomi:<br/><i>Ammine sostituite con almeno un gruppo elettron-attrattore che diminuisce il carattere basico</i><br/><i>Nitroderivati</i></p>  |
| <b>EFFETTO DEI SOSTITUENTI SULL'ACIDITÀ</b>  | <p style="text-align: center;"><b>G elettron-attrattore stabilizza l'anione perciò aumenta l'acidità</b></p> <p style="text-align: center;">-NO<sub>2</sub><br/>-COOH<br/>-CHO<br/>-COR<br/>-X</p>  | <p style="text-align: center;"><b>G elettron-repulsore rende l'anione meno stabile perciò diminuisce l'acidità</b></p> <p style="text-align: center;">-NH<sub>2</sub><br/>-OH<br/>-OCH<sub>3</sub><br/>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><br/>-CH<sub>3</sub></p>  |
| <b>EFFETTO DEI SOSTITUENTI SULLA BASICITÀ</b>  | <p style="text-align: center;"><b>G elettron-repulsore rende il doppietto più disponibile perciò aumenta la basicità</b></p> <p style="text-align: center;">-NH<sub>2</sub><br/>-OH<br/>-OCH<sub>3</sub><br/>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><br/>-CH<sub>3</sub></p>  | <p style="text-align: center;"><b>G elettron-attrattore rende il doppietto meno disponibile perciò diminuisce la basicità</b></p> <p style="text-align: center;">-NO<sub>2</sub><br/>-COOH<br/>-CHO<br/>-COR<br/>-X</p>   |