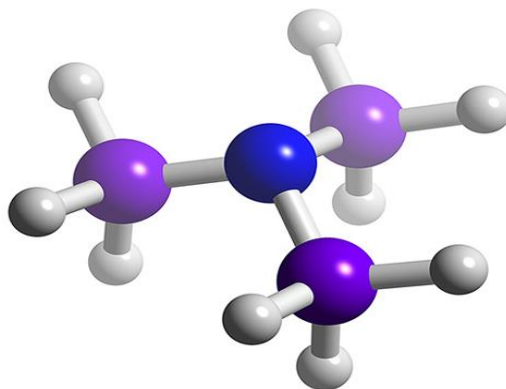






MANUAL DE PRÁCTICAS DE LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA

**LUZ AMPARO LOZANO URBINA
ARNOLD RAFAEL ROMERO BOHÓRQUEZ
JUAN MANUEL URBINA GONZÁLEZ**

**ESCUELA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**



Escuela de Química	Facultad de Ciencias			MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA	Código: MFOQ-OR.01
					Versión: 01
					Página 2 de 99


**MANUAL
PRÁCTICAS DE LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA**

**LUZ AMPARO LOZANO URBINA
ARNOLD RAFAEL ROMERO BOHÓRQUEZ
JUAN MANUEL URBINA GONZÁLEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
2013**

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	4
1 ENSAYOS PRELIMINARES	5
2 ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS	20
3 PRUEBAS DE SOLUBILIDAD	31
4 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN	40
5 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN	48
6 REACTIVIDAD Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS	54
7 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ALCOHOLES, FENOLES Y ÉTERES	66
8 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ALDEHÍDOS Y CETONAS	79
9 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	88

Escuela de Química Facultad de Ciencias		MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA	Código: MFOQ-OR.01
			Versión: 01
			Página 4 de 99

INTRODUCCIÓN

La metodología clásica empleada en la identificación de los compuestos orgánicos fue desarrollada mucho tiempo después del análisis sistemático de compuestos inorgánicos. El primer procedimiento detallado de análisis orgánico cualitativo fue presentado por el profesor Oliver Kamm en su libro de texto “Qualitative Organic Analysis” en 1924. Aunque la química orgánica experimental ha sufrido una gran transformación en las últimas décadas con el desarrollo de los métodos instrumentales de separación y análisis, todavía permanece el interés en el análisis cualitativo clásico, ya que constituye un método eficaz para la enseñanza de la disciplina.

Durante el desarrollo de este curso de Laboratorio I de Química Orgánica se estudiarán los procedimientos relacionados con el análisis orgánico cualitativo clásico, en el cual el estudiante adquirirá los conocimientos, las habilidades y las destrezas necesarias para identificar en el laboratorio sustancias orgánicas empleando métodos no instrumentales, para realizar la correcta manipulación de sustancias químicas, y así mismo adquirir nociones preliminares de síntesis orgánica y la identificación de compuestos por espectroscopía infrarroja.

Se espera que al finalizar el curso el estudiante esté en la capacidad de planear y ejecutar experimentos sencillos, de realizar los correspondientes montajes, de manejar adecuadamente los reactivos, y de dar respuestas pertinentes sobre los cambios ocurridos durante las reacciones químicas involucradas.

Este manual fue desarrollado como parte de la reestructuración del plan de estudio y de los laboratorios de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. Los autores agradecen la colaboración prestada por Santiago Vargas para la realización de este manual.

I ENSAYOS PRELIMINARES

Tipo de práctica:	Duración:	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	10 horas	    

I.1 Objetivos

- ❖ Reconocer algunas diferencias entre compuestos orgánicos e inorgánicos.
- ❖ Relacionar propiedades físicas como estado de agregación, color y olor con la estructura molecular de una sustancia orgánica.
- ❖ Identificar la presencia de funciones ácidas o básicas a través de papel indicador de pH.
- ❖ A partir del ensayo de ignición distinguir algunos grupos de compuestos orgánicos como hidrocarburos alifáticos, aromáticos, halogenados, oxigenados, carbohidratos, sales orgánicas y organometálicos.
- ❖ Reconocer en muestras conocidas según su grupo funcional, los conceptos relacionados con la solubilidad, insaturación y aromaticidad para que el estudiante se familiarice en la correcta identificación.

I.2 Conceptos relacionados

Enlace iónico, enlace covalente, combustión, solubilidad, insaturación, aromaticidad.

I.3 Fundamento teórico

Los ensayos preliminares, como su nombre lo indica, son pruebas introductorias muy sencillas que se realizan con el fin de tener un conocimiento general de la muestra que se está investigando. Las conclusiones que se obtengan de este análisis permitirán establecer si la sustancia es orgánica o inorgánica y en lo posible, relacionar el compuesto orgánico con algún grupo funcional. Las siguientes pruebas hacen parte de los ensayos preliminares:

Estado de agregación:

Se debe tomar nota si la sustancia es un sólido o un líquido. Las muestras sólidas se examinan al microscopio para determinar su forma cristalina (láminas, prismas, agujas, etc.) y homogeneidad. La no homogeneidad debido a la existencia de varias formas cristalinas puede deberse a que la muestra es una

mezcla, o que es una sustancia pura pero polimorfa; sin embargo, hay que tener en cuenta el hecho que varias sustancias tienen cristales similares.

Color:

El color de un compuesto es característico de su estructura. La mayoría de los compuestos orgánicos son sólidos coloreados o blancos. Sustancias orgánicas con grupos funcionales conjugados son coloreadas, y la intensidad del color depende de la extensión de la conjugación. Por ejemplo, compuestos nitro- y nitroso-aromáticos, y α -dicetonas son amarillos. Las quinonas y los azo-compuestos son de color amarillo, naranja o rojo. Cetonas y alquenos extensamente conjugados poseen colores que van del amarillo al púrpura. Las sustancias saturadas o con bajo grado de insaturación son blancas o poco coloridas. El color marrón es generalmente causado por pequeñas impurezas; por ejemplo aminas y fenoles (incoloros) en corto tiempo toman coloraciones marrón o púrpura, por la formación de productos de oxidación.

Olor:

Aunque la vasta mayoría de compuestos orgánicos son inodoros, varios de ellos poseen olor característico y esta información algunas veces puede ser útil en la determinación de la identidad de los compuestos. Por ejemplo, un fuerte olor a almendras amargas puede ayudar a identificar compuestos como nitrobenzono, benzaldehído y benzonitrilo. Si el compuesto presenta un fuerte olor a canela entonces es muy probable que la sustancia desconocida sea ácido cinámico, cinamaldehído o cinamonitrilo. Algunas aminas alifáticas y aromáticas tienen un olor característico, similar al del pescado. Los ésteres tienen olores agradables asociados con las frutas y flores. El olor es más pronunciado, en algún grupo determinado, en los miembros de bajo peso molecular, ya que estos son más volátiles.

Con alguna experiencia se podrá reconocer los olores característicos de algunas clases funcionales. Sin embargo, en la práctica no es recomendable y se debe ser extremadamente cauteloso en oler sustancias desconocidas debido a que muchos compuestos orgánicos son irritantes y tóxicos.

Ensayo de ignición:

Este ensayo consiste en calentar suavemente una pequeña cantidad de muestra en una llama. Sustancias inorgánicas, como las sales metálicas, no arden en la llama y permanecen inalteradas. Por el contrario, muchas sustancias orgánicas arden con llamas características que ayudan a determinar su naturaleza. Así, una llama amarillenta y fuliginosa indica una alta insaturación o un elevado número de átomos de carbono en la molécula, como es el caso de los hidrocarburos aromáticos. Los hidrocarburos alifáticos arden con llamas amarillas pero mucho menos fuliginosas. A medida que aumenta el contenido de oxígeno en el compuesto, la llama se vuelve más clara (azul). Si queda un residuo es porque en la muestra existe un metal, que será un metal alcalino si el residuo es básico al papel tornasol, y un metal pesado si es insoluble en ácido clorhídrico. Se recomienda en todos los casos usar el mechero con llama azul.

Es posible reconocer la presencia de halógenos directamente sobre la muestra problema, colocada en un alambre de cobre y quemándola en la zona oxidante de la llama del mechero. La reacción del halógeno

con el óxido de cobre da coloraciones verde azul a la llama. A esta prueba particular se le conoce como *Ensayo de Beilstein*.

En la Tabla I se resumen las características de la ignición de algunos grandes grupos de compuestos orgánicos.

Tabla I. Respuesta de los compuestos orgánicos al ensayo de ignición.

Compuesto orgánico	Características de la ignición
Hidrocarburos alifáticos saturados y algunos derivados	Llama amarilla poco luminosa
Alquenos, cicloalquenos, cicloalcanos y halogenuros de alquilo	Llama luminosa y brillante
Organometálicos	Llamas coloreadas
Aromáticos y alquinos	Llama amarilla con gran cantidad de humo y hollín
Oxigenados como los alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres	Llama azul
Carbohidratos o compuestos hidroxilados de origen natural (terpenos, saponinas, colesterol, etc.)	Resulta un residuo color oscuro, que deberá ser triturado y re-incinerado. Si el residuo se quema como partículas encendidas es aromático y si no desaparece, se asocia a un compuesto organometálico
Halogenados	Cuando la ignición se hace sobre un alambre de cobre, la llama da un color verde azulado

Ensayo con indicadores de pH:

El papel indicador y las soluciones indicadoras de pH permiten estimar cualitativamente, por un cambio de color, la naturaleza neutra, ácida o básica de una sustancia. El papel indicador es el más utilizado debido a que es más económico, fácil y rápido de usar que las soluciones. Existen diferentes tipos de papel indicador, entre los más conocidos están el papel indicador universal y el papel tornasol. El papel indicador universal al hacer contacto con la solución a analizar adquiere un color distinto según sea el pH de esta. El papel tornasol, el indicador más antiguo, tiene tres presentaciones, tornasol azul que pasa de azul a rojo cuando la muestra es ácida; tornasol neutro, de color violeta, cambia a rojo cuando la muestra es ácida y a azul cuando es alcalina; y tornasol rojo que vira de rojo a azul al pasar de medio ácido a básico. En la Tabla 2 se muestran algunos tipos de papel indicador, sus respectivos cambios de color y rangos de pH.

En general disoluciones acuosas de ácidos carboxílicos, sulfónicos, sulfínicos y algunos nitrofenoles dan reacción ácida con el papel indicador. Las aminas de bajo peso molecular, con cinco o menos átomos de carbono, son básicas al tornasol.

Tabla 2. Papeles Indicadores y cambios de pH.

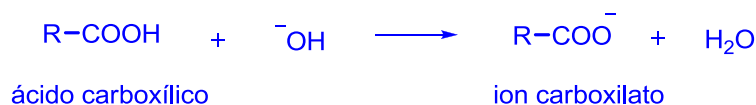
Papel indicador	Viraje de color	Rango pH
Papel tornasol azul	azul → rojo	8,0-5,0
Papel tornasol neutro	violeta → rojo	7,0-5,0
	violeta → azul	7,0-8,0
Papel tornasol rojo	rojo → azul	5,0-8,0
Papel amarillo brillante	amarillo → rojo	6,7-7,9
Papel Congo	rojo → azul	5,0-3,0
Papel amarillo nitrazina	amarillo → violeta-azul	6,0-7,0
Papel fenolftaleína	blanco → rojo	8,3-10,0


Acción de ácidos y bases:

La definición de Arrhenius permitió el reconocimiento de propiedades ácidas en las moléculas en virtud de teoría estructural, asoció la acidez con los protones y la basicidad con iones hidroxilo. Brønsted definió un ácido como una sustancia donadora de protones y una base como la sustancia aceptora de protones. Lewis, definió la acidez en términos de capacidad para aceptar un par de electrones y la basicidad como la capacidad de cederlos.

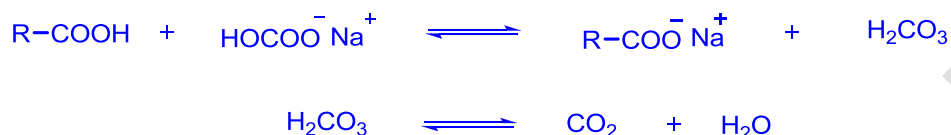
En sentido práctico, aquellas sustancias cuya constante de ionización es inferior a la del agua en varias potencias de diez, no se consideran ácidos. La constante de equilibrio K_a (constante de ionización de HA) para los ácidos orgánicos puede ser pequeña, varía entre 10^{-4} y 10^{-6} ; se utiliza la expresión pK_a análogamente al empleo del pH. Por ejemplo, una K_a de $5,2 \times 10^{-6}$ se expresaría con un pK_a de 5,3 lo cual facilita comparar la acidez de diversos compuestos: cuanto mayor sea el número, más débil es el ácido.

a. Solubilidad en Hidróxido de sodio al 10 % y bicarbonato de sodio al 10 %. Los ácidos carboxílicos pueden discriminarse con facilidad, debido a que transfieren cuantitativamente un protón al ion hidroxilo en disoluciones de hidróxido de sodio al 10 %; un ácido insoluble en agua se disolverá una vez haya transferido el protón al ion hidroxilo, dado que la sal es soluble en agua. Lo mismo ocurre en compuestos menos ácidos como el fenol.



Escuela de Química Facultad de Ciencias  Universidad Industrial de Santander	MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA	Código: MFOQ-OR.01
		Versión: 01
		Página 9 de 99

Para distinguir entre compuestos que se caracterizan por tener una diferencia de 4 a 5 unidades en su pKa se emplea una solución al 10 % de una base relativamente débil como es el caso del bicarbonato de sodio (NaHCO_3). Ésta reaccionará con un ácido carboxílico pero no con un fenol.



Un ácido carboxílico transferirá un protón al anión bicarbonato para dar ácido carbónico, el cual se halla en equilibrio con CO_2 y H_2O . El carboxilato sódico es soluble en agua. Se produce una efervescencia debido a que en presencia de un ácido el ion bicarbonato libera CO_2 . La mayor parte de los fenoles son insuficientemente ácidos para descarboxilar el bicarbonato, el protón permanece en el fenol, el cual sigue siendo insoluble en la disolución de bicarbonato.

b. Solubilidad en ácido clorhídrico al 5 %. Compuestos que contienen un átomo de nitrógeno básico son solubles en ácido clorhídrico diluido debido a la presencia del par de electrones no compartido sobre el átomo de nitrógeno.

c. Solubilidad en ácido sulfúrico concentrado y frío. Este ácido es un donador de protones muy efectivo protonando bases muy débiles. Un compuesto que reaccione con el ácido sulfúrico concentrado, se considera soluble aunque el producto de reacción sea insoluble. Este disolvente se usa para compuestos neutros, insolubles en agua que no contienen sino carbono, hidrógeno y oxígeno, excepto los diariléteres. Compuestos insaturados son también bases de Lewis, debido a sus electrones π los dobles enlaces se sulfonan fácilmente. Las parafinas, cicloparafinas y sus derivados halogenados son insolubles en ácido sulfúrico. Hidrocarburos aromáticos sencillos y sus derivados halogenados en estas condiciones no se sulfonan y son insolubles pero los polialquibencenos se sulfonan y disuelven con bastante facilidad. Muchos alcoholes secundarios y terciarios se deshidratan formando olefinas y pueden polimerizar formando una capa sobre la parte superior del ácido.

d. Solubilidad en solventes apolares. Las fuerzas de solvatación que muestran los alcanos así como aquellas que ocasionan su permanencia en disolución son las fuerzas de London. El movimiento de los electrones alrededor de cualquier núcleo atómico tiene simetría central en un tiempo promedio pero en cualquier instante no es así, en consecuencia, en los sistemas moleculares los movimientos electrónicos pueden sincronizarse para dar dipolos muy pequeños, esto explica por qué los alcanos como el pentano, hexano, etc., solvatan únicamente sustratos orgánicos lipofílicos.

e. Solubilidad en solventes polares. En un dipolo deben existir dos polaridades o cargas distintas; cuando existe más de un extremo negativo del dipolo el momento dipolar (μ) de la molécula será la suma vectorial de los dipolos correspondientes a cada enlace. El extremo positivo del dipolo presentará afinidad

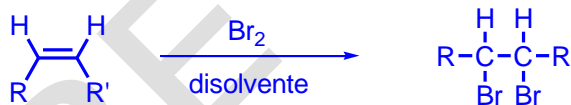


por el extremo negativo de una molécula similar (interacción dipolo-dipolo) y viceversa. El extremo negativo de un dipolo tenderá a asociarse con un ion positivo, mientras que el extremo positivo se asociará con un anión. Este tipo de interacciones suelen denominarse ion-dipolo. Entre los disolventes tradicionales el agua tiene el dipolo más elevado ($\mu=1,8$), disolventes alcohólicos con $\mu = 1,7$ poseen la capacidad de formar puentes de hidrógeno y de ceder pares de electrones como el agua, pero además también poseen un extremo lipófilo que puede ayudar a la solvatación de sustratos orgánicos. Esta combinación de propiedades los hace considerar los mejores disolventes para compuestos polares.

f. Solubilidad en disolventes dipolares apróticos. Se trata de compuestos que presentan una polaridad elevada, y por consiguiente, pueden solvatar sustancias polares pero no poseen ningún protón fácilmente dissociable. El acetonitrilo (CH_3CN) posee un par de electrones no compartidos en su átomo de nitrógeno, seis o más moléculas de acetonitrilo pueden ceder sus electrones a un ion positivo para dar una capa de solvatación sobre este; el anión se halla relativamente libre de solvatación y, debido a que no está rodeado de tantas moléculas de disolvente, se encontrará en un estado bastante reactivo. Moléculas como la piridina, el dimetilsulfoxido, la acetona, la dimetilformamida y el nitrometano poseen todas pares de electrones no compartidos y resultan buenos agentes solvatantes de cationes.

Ensayo de insaturación activa

a. Ensayo con bromo en tetracloruro. La adición de bromo a un doble enlace aislado es una reacción de adición donde el reactivo electrófilo convierte el alqueno en un alcano disustituido.

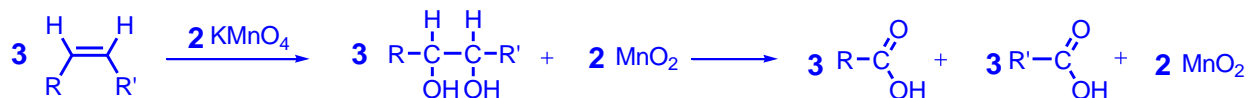


La adición de la disolución roja de Br_2/CCl_4 (al 2 %) al alqueno incoloro dará lugar a la formación de un 1,2-dibromoalqueno incoloro, por tanto, la desaparición del color indicará la presencia de un doble enlace reactivo.

También pueden reaccionar “sustituyendo” hidrógeno por bromo en compuestos que son fácilmente bromados, pero en este caso hay desprendimiento de ácido bromhídrico que no se disuelve en CCl_4 .

La decoloración de bromo, con liberación de HBr , indica la presencia de un fenol, amina, enol, aldehído, cetona o algún otro compuesto que contenga un grupo metileno activo.

b. Ensayo de Baeyer con permanganato de potasio al 2 %. Todas las sustancias fácilmente oxidables dan esta prueba. En soluciones acuosas diluidas y frías, el producto principal de la acción del permanganato de potasio sobre una olefina es un glicol. Si se calienta la mezcla de reacción la oxidación adicional conduce a la ruptura de la cadena de carbono.



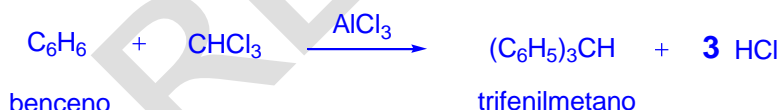
El intenso color púrpura del permanganato desaparece siendo sustituido por un precipitado marrón oscuro de dióxido de manganeso.

Puede usarse acetona en lugar de etanol, para los compuestos insolubles en agua; algunas olefinas dan prueba negativa en acetona pero positiva en alcohol.

En enlaces acetilénicos se rompe el enlace y se producen ácidos. Los compuestos carbonílicos que decoloran las soluciones de bromo, generalmente dan negativo la prueba de Baeyer, en el caso de la acetona, por eso se le puede usar como disolvente en la prueba de Baeyer. Muchos aldehídos, alcoholes primarios y secundarios, los fenoles, los ésteres reducen el permanganato. Compuestos orgánicos azufrados (mercaptanos y tioacetales) reducen el permanganato pero en medio ácido.

1.3.1 Ensayos de aromaticidad

a. Reacción de Friedel-Crafts. Hidrocarburos aromáticos derivados del benceno y sus análogos halogenados reaccionan con cloroformo en presencia de tricloruro de aluminio anhidro para producir colores, dependiendo de la complejidad del anillo sobre el cloruro de aluminio sublimado. Si fuese un benceno, el producto principal de la reacción Friedel-Crafts es el trifenilmetano, que en solución como sales del AlCl_4 dan coloración.



Compuestos no aromáticos que contienen bromo producen color amarillo y alquenos que contienen yodo producen color violeta; si es un derivado del benceno, color anaranjado (a rojo); si es un naftaleno, de color azul; si es un fenantreno da color púrpura y si es antraceno da color verde. Con el tiempo los colores de todos cambian a tono café. Si el aromático tiene sustituyentes desactivantes, como el grupo nitro, no dan coloración.

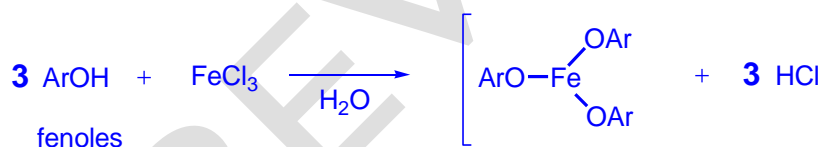
b. Ensayo de formaldehído - ácido sulfúrico. Este test es utilizado para diferenciar compuestos aromáticos de los no aromáticos de sustancias que han sido insolubles en ácido sulfúrico concentrado. La reacción del formaldehído con ácido sulfúrico genera electrófilos reactivos de tipo $^+\text{CH}_2\text{OH}$ que con el núcleo aromático polimerizan, generando en la solución coloraciones en la capa superior al añadir el compuesto. Los colores típicos observados en este test son: para benceno, tolueno y *n*-butilbenceno coloración roja, *sec*-butilbenceno coloración rosada, *tert*-butilbenceno y mesitileno color naranja, difenil- y

trifenilbenceno color azul y verde azulado, haluros de arilo color rosado o púrpura, naftil éter color púrpura. Algunos cicloalcanos y sus derivados halogenados podrían mostrar un color amarillo pálido o no dar coloración y muchos de ellos precipitan. La mayoría de los compuestos que dan el ensayo positivo, el color cambia entre gris y negro. La reacción es inhibida por grupos sustituyentes que atraen electrones desactivando el anillo como $-\text{Cl}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{R})_3$.

c. Ensayo de cloruro férrico al 2,5 %. La mayoría de los fenoles, enoles, ácidos hidroxámicos, ácidos sulfínicos, muchos hidroxíácidos, algunas oximas y los compuestos enolizables reaccionan con cloruro férrico al 2,5 %.

Se debe comparar el color producido en la solución, en el instante en que se añada al agua una gota de cloruro férrico, ya que el color producido no es permanente. Para compuestos no solubles en agua o agua-etanol puede disolverse el compuesto en cloroformo y preparar el FeCl_3 en cloroformo-piridina. La piridina actúa como aceptor de protones que incrementa en el caso de los fenoles la concentración de ion fenolato. Los enoles usualmente producen coloración roja o violeta. Muchos fenoles producen coloraciones rojas, azules, púrpuras o verdes; los ácidos hidroxámicos pueden producir coloraciones azul-rojizas, violeta o púrpura, las oximas dan color rojo. Muchos nitrofenoles, la hidroquinona, el guayacol, los ácidos *meta*- y *para*-hidroxibenzoico y sus ésteres no dan coloraciones.

Una prueba negativa no debe considerarse como significativa, debe confirmarse con otra evidencia.



I.4 Materiales

Plancha de calentamiento
 Balanza
 Tubos de ensayo
 Pipetas de Pasteur
 Vidrio de reloj

Espátula
 Crisol de porcelana
 Papel indicador
 Pipeta
 Pipeteador o pera

I.5 Sustancias

El profesor elegirá cuál de las sustancias conocidas, mostradas en la Tabla 3, se emplearán en la práctica. Los estudiantes deberán escogerán uno de los dos grupos previamente establecidos (cada grupo cuenta con ocho (6) muestras conocidas).

Tabla 3. Grupo de sustancias empleadas en la práctica.

SUSTANCIAS A EVALUAR	
GRUPO I	GRUPO II
Cloruro de sodio	Acetato de sodio
Tolueno	Isoctano
Cinamaldehído	Ácido cinámico
Ciclohexanol	Amino acetofenona
Ácido <i>p</i> -aminobenzoico	<i>N</i> -bromosuccinimida
Sacarina	Ácido 4-aminobenzenosulfónico

Estado de agregación, color y olor:

Contenedores con las muestras identificadas

Ensayo de ignición:

Muestras identificadas (0,1 g o 0,2 mL de cada una)

1 mL de agua destilada

1 mL de ácido clorhídrico (HCl) al 10 %

Ensayo de pH:

Muestras identificadas (0,1 g o 0,2 mL de cada una)

10 mL de agua destilada

1.6 Procedimiento

1.6.1 Estado físico, color y olor:

El color en un compuesto viene determinado por su estructura. Debe designarse como incoloro, blanco, amarillo, etc., evitar apelativos como claro. El color puede asociarse a estructuras conjugadas. El olor se examina si se sabe que la sustancia no es tóxica ni irritante. Se destapa el frasco y se mueve la mano por encima de él, de modo que una parte de los vapores alcance la nariz.

Observar el estado físico, color, olor de la muestra, y registrarlo. El olor se examina si se sabe que la sustancia no es tóxica ni irritante.

1.6.2 Ensayo de ignición:

Acercar a la orilla de la llama del mechero una pequeña cantidad de muestra problema (0,1 g de sólido o 0,2 mL de líquido) sobre una espátula o un crisol de porcelana. Posteriormente calentar sobre una llama

débil y finalmente incinerar calentando sobre una llama intensa al rojo, hasta que quede un residuo casi blanco o no quede nada. Anotar las características de la ignición.

Observar si se desprenden gases o vapores y determinar si son ácidos o básicos usando un trozo de papel indicador humedecido.

Si después de la incineración resulta un residuo, dejar enfriar. A continuación, añadir una gota de agua destilada y probar esta solución con papel indicador. Por último añadir una gota de HCl al 10 % y observar si se desprenden gases. Si esto ocurre es indicio de la existencia de metales. El tipo de metal presente se determina haciendo un análisis cualitativo inorgánico al residuo (este procedimiento no se realizará).

1.6.3 Ensayo con papel indicador:

Poner en un vidrio de reloj una pequeña cantidad de muestra problema (0,01 g de sólido o 0,1 mL de líquido) y adicionar 0,5 mL de agua. Sumergir en esta solución el papel indicador y observar el cambio de color.

Con base en todos los resultados obtenidos experimentalmente, establecer la reacción de los compuestos analizados.

1.6.4 Acción de ácidos y bases:

a. Solubilidad en hidróxido de sodio al 10 % y bicarbonato de sodio al 10 %. Para determinar la solubilidad de una sustancia en bases, se deposita en un tubo de ensayo 0,1 g si la sustancia es sólida o 1 o 2 gotas (0,1 mL) si la sustancia es líquida. Sobre la muestra depositar 1 mL de la solución alcalina. Si la solución es muy lenta agregar 1 mL más, agitar vigorosamente. A veces es recomendable calentar el tubo con la mezcla en baño de vapor.

b. Solubilidad en ácido clorhídrico al 5 %. Si la sustancia es insoluble en agua, se aplica el procedimiento descrito para solubilidad en bases pero se utiliza HCl al 5 %, se agita bien la mezcla y si es necesario se calienta en baño de vapor. Una amina alifática reacciona rápidamente, aminas secundarias o aromáticas son insolubles.

c. Solubilidad en ácido sulfúrico concentrado y frío. El procedimiento es el mismo solo que se utiliza H₂SO₄ concentrado (98 %) en lugar de HCl del 5 %. Compuestos neutros, como alquenos, aldehídos y cetonas, alcoholes, éteres, ésteres, amidas, nitrilos y ureas serán solubles en H₂SO₄ (si hay reacción, se considera soluble). Permanecen insolubles los hidrocarburos saturados y los haluros de alquilo.

d. Solubilidad en solventes apolares, polares y dipolares apróticos. En tubos de ensayo colocar 0,5 mL de cada uno de los siguientes solventes: hexano, tolueno, agua, etanol, acetona y dimetilsulfóxido

(DMSO). Adicionar en cada uno una sustancia apolar (un alcano: *n*-heptano), una sustancia polar y prótica (alcohol isopentílico o isopentanol), una sustancia polar y aprotica (*N,N*-dimetilformamida [DMF]). Construir una tabla colocando a la izquierda la lista de solventes utilizados e indicando la derecha y de acuerdo con la siguiente nomenclatura, si la sustancia utilizada fue soluble (**S**), parcialmente soluble (**PS**) o insoluble (**I**), tanto a temperatura ambiente como en caliente.

Tabla 4. Resultados de las pruebas de solubilidad a diferentes temperaturas.

SOLVENTES	SUSTANCIAS SELECCIONADAS					
	Heptano		Isopentanol		DMF	
	Temp_Amb	Caliente	Temp_Amb	Caliente	Temp_Amb	Caliente
Hexano						
Tolueno						
Agua						
Etanol						
Acetona						
Dimetilsulfóxido						

1.6.5 Ensayos de insaturación activa:

a. Ensayo con bromo en tetracloruro. La disolución de bromo se prepara al 2 % en peso en CCl_4 o en diclorometano. Colocar en un tubo de ensayo 1 mL de diclorometano y unas 5 gotas del alqueno agitando hasta disolución. En la cabina de extracción adicionar gota a gota la disolución de bromo. Puede ensayarse en otros tubos otros compuestos insaturados como fenol, acetona, etc.

b. Ensayo con permanganato de potasio. A 2 mL de agua o etanol añada 0,1 g (o 0,2 mL) del compuesto a examinar y añada una solución de permanganato al 2 %, gota a gota con agitación hasta que persista el color púrpura del permanganato. Si el color no cambia entre 0,5 y 1 minuto, deje reposar los tubos durante 5 minutos agitando ocasionalmente. El etanol no reacciona a temperatura ambiente en los primeros 5 minutos. El permanganato se decolora en compuestos que tienen dobles y triples enlaces. Compuestos fácilmente oxidables también dan esta prueba como algunos aldehídos, fenoles, arilaminas y algunos tiocompuestos.

1.6.6 Ensayos de aromaticidad:

a. Reacción de Friedel-Crafts. Colocar 100 mg de cloruro de aluminio anhidro, en un tubo de ensayo seco, calentar en el fondo, inclinándolo un poco, a la llama directa para que el AlCl_3 sublime y quede en las paredes del tubo, dejar enfriar. En otro tubo seco mezclar 10-20 mg del compuesto con 10 gotas de CHCl_3 o CCl_4 . Dejar caer esta solución sobre el AlCl_3 sublimado frío por las paredes del tubo. Notar la coloración sobre el AlCl_3 .

b. Ensayo de formaldehído-ácido sulfúrico. Prepare una solución de 30 mg del compuesto a ensayar en 1 mL de un solvente (hexano o CCl_4). En otro tubo coloque 1 mL de H_2SO_4 concentrado y añada una gota de formaldehído del 37 %. A este reactivo agregar 1 o 2 gotas de la solución del compuesto. Notar el color de la capa superior después de agitar.

c. Ensayo de cloruro férrico al 2,5 %.

Solución acuosa. Disolver 30 mg del compuesto en 1 mL de agua o una mezcla de etanol-agua y añadir 3 gotas de FeCl_3 al 2,5 % en agua. Notar el cambio de color o la formación del precipitado.

Solución no acuosa. Disolver 1 g de cloruro férrico anhidro en 100 mL de cloroformo y 8 mL de piridina, filtrar la mezcla. Disolver 30 mg del compuesto en 1 mL de cloroformo y añadir 2 gotas de la mezcla previamente preparada de cloroformo en piridina. Notar la formación de un color o un precipitado.

I.7 Disposición final de los residuos generados en la práctica

Tabla 5. Disposición final de los residuos generados en la práctica.

Residuo generado	Recipiente rotulado
Ensayo con indicadores	Residuos acuosos
Prueba de ignición con adición de HCl	Corrosivos
Disolventes HALOGENADOS	Tóxico
Disolventes NO HALOGENADOS (pruebas de solubilidad)	Inflamables

I.8 Consultar antes de la práctica

Explicar las diferencias entre polimorfismo y alotropía. Dar ejemplos. ¿Cuándo el término alotropía es equivalente al término polimorfismo?


¿Qué significa que un compuesto orgánico sea conjugado?

¿Qué tipo de reacción se da en la prueba de ignición? Escriba la ecuación química de la reacción que se establece con la glucosa.

En la prueba de ignición, qué tipo de sustancias podrían formar gases que al hacer contacto con el papel indicador humedecido den reacción ácida o básica. Dar ejemplos.

¿Por qué los indicadores de pH cambian de color en medio ácido y en medio básico?

I.9 Referencias bibliográficas

Escuela de Química	Facultad de Ciencias		Universidad Industrial de Santander	MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA		Código: MFOQ-OR.01
						Versión: 01
						Página 17 de 99

Shriner, R. L.; Fuson, R. C.; Curtin, D. Y. Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos. LIMUSA, México, 2008.

EN REVISIÓN

HOJA DE RESULTADOS _ INFORME PARCIAL (Página 1 de 2)

Laboratorio I de Química Orgánica

Práctica N° 1. Ensayos preliminares y pruebas de solubilidad

Fecha: _____

Grupo N°: _____

Nombre de los integrantes:

Tabla 6. Pruebas del estado físico, color, y contacto con el papel indicador (pH).

<i>Muestra</i>	<i>Estado físico</i>	<i>Color</i>	<i>Olor*</i>	<i>pH</i>
A_1				
B_2				
C_3				
D_4				
E_5				
F_6				

HOJA DE RESULTADOS _ INFORME PARCIAL (Página 2 de 2)

Laboratorio I de Química Orgánica

Práctica N° 1. Ensayos preliminares y pruebas de solubilidad

Fecha: _____

Grupo N°: _____

Nombre de los integrantes:

Tabla 2. Resultados del test de ignición para diferentes compuestos orgánicos.

Muestra	Color de llama	Carácter de llama	pH de vapores	Formación de residuo	Reacción (residuo)	
					Papel tornasol rojo	HCl (sln)
A_1						
B_2						
C_3						
D_4						
E_5						

2 ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

Tipo de práctica:	Duración:	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	5 horas	

2.1 Objetivos

Transformar los heteroátomos de un compuesto orgánico en su forma iónica.

Reconocer los principales elementos que conforman un compuesto orgánico a través de reacciones específicas.

Relacionar los cambios físicos y químicos de algunas sustancias puras o en solución con las reacciones químicas que permiten reconocer los átomos de carbono, nitrógeno, azufre y halógenos presentes en un compuesto orgánico.

2.2 Conceptos relacionados

Análisis elemental, sustancias orgánicas, heteroátomos.

2.3 Fundamento teórico

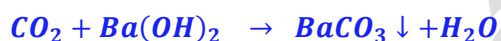
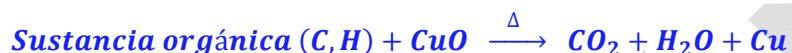
La cantidad de elementos que comúnmente se encuentran en los compuestos orgánicos es relativamente pequeña. Sólo diez elementos combinados de diversas formas constituyen la mayor parte de la enorme cantidad de sustancias orgánicas. La gran mayoría de estos, contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, mientras que el nitrógeno, azufre y halógenos son menos comunes; un número aún más pequeño contienen fósforo, arsénico y otros elementos. Existen varios métodos para identificar estos elementos. Los métodos más conocidos consisten en transformarlos, desde la forma covalente en que generalmente se encuentran, a iones que se puedan detectar por ensayos cualitativos de fácil identificación.

2.3.1 Reconocimiento de carbono e hidrógeno

El carbono se identifica muchas veces en los ensayos preliminares, porque las sustancias orgánicas dejan luego de la ignición un residuo carbonoso; sin embargo, esto no ocurre en todos los casos. Los líquidos volátiles como el etanol, éter etílico, cloroformo, acetona, etc. y muchos sólidos como el ácido oxálico, cafeína y alcanfor se evaporan o subliman cuando se calientan, sin dejar residuo carbonoso, lo cual hace necesario recurrir a otros medios para la detección del átomo de carbono presente.



Se han propuesto muchos métodos para la detección de dicho elemento, como por ejemplo, basados en su oxidación hasta CO_2 , mediante el empleo de diversos agentes oxidantes. Uno de ellos consiste en calentar la muestra con óxido de cobre; el carbono oxidado a CO_2 se detecta haciéndolo pasar a través de un tubo con desprendimiento sobre una solución de hidróxido de calcio o de bario, que se enturbiará al precipitar el carbonato de calcio o de bario y el hidrógeno convertido en agua se condensará en forma de gotas sobre las paredes frías del tubo.

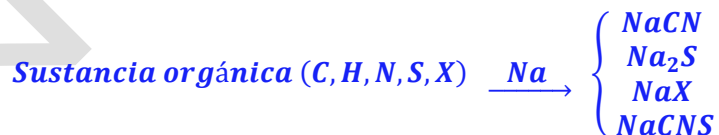


El precipitado se disuelve en medio ácido:



2.3.2 Reconocimiento de nitrógeno, azufre y halógenos

El nitrógeno, el azufre y los halógenos se encuentran, en la mayoría de los casos, formando combinaciones que, por su escasa reactividad, no pueden ensayarse directamente; de aquí la necesidad de convertir a estos elementos en sus formas iónicas para que se identifiquen por las reacciones comúnmente utilizadas en el análisis inorgánico cualitativo. Un método de conversión del nitrógeno, el azufre y los halógenos de las moléculas orgánicas a sus formas iónicas consiste en tratar éstas con un metal alcalino, generalmente sodio, tratamiento que descompone la sustancia orgánica y transforma los elementos anteriormente indicados, si existen, en cianuro sódico, sulfuro sódico y haluros de sodio. En casos muy especiales, cuando hay nitrógeno y azufre, puede formarse sulfocianuro de sodio.

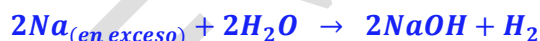


Al disolver en agua estos productos de la fusión con sodio, la existencia del ion cianuro se demuestra por su precipitación en forma de ferrocianuro férrico (azul de prusia), el ion sulfuro por su precipitación en forma de sulfuro de plomo (negro), y la presencia de halógenos se pone de manifiesto con nitrato de plata, en presencia de ácido nítrico diluido, produciendo el característico haluro de plata insoluble.

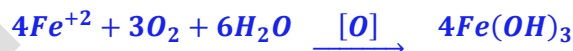
El sodio es una sustancia que debe manipularse con precaución, hay que evitar que entre en contacto con el agua, usando siempre una espátula seca o pinzas para partirlo. Utilizar un cubo de unos 3mm de lado para cada 10 a 30 mg de muestra sólida o de 2 -5 gotas de líquido.

a) Determinación de nitrógeno: La determinación del nitrógeno no es tan fácil, debido a varios inconvenientes presentes en la fusión sódica: a) muchas sustancias volatilizan antes de que la fusión sódica comience, por tanto será necesario hacer la fusión por otro método. b) Algunos compuestos pueden dar su nitrógeno como nitrógeno elemental. c) Algunos compuestos (poli-nitrocompuestos, azocompuestos, derivados del pirrol, proteínas y otros) reaccionan muy lentamente, de tal modo que molestan para dar pruebas realmente positivas. Pueden obtenerse mejores resultados mezclando la sustancia con sacarosa y sometiendo esta mezcla a la fusión. Por tanto es necesario realizar la fusión con mucho cuidado y generalmente hacer una confirmación de la presencia del nitrógeno por métodos diferentes. Un procedimiento muy conocido que emplea la fusión sódica se conoce como el método de Lassaigne y otro alternativo que determina nitrógeno de manera indirecta recibe el nombre de método de Will-Warrentrapp.

En el *método de Lassaigne* el cianuro de sodio (compuesto iónico) formado en la fusión sódica se convierte en ferrocianuro férrico, conocido como azul de Prusia, mediante la adición de sulfato ferroso y cloruro férrico, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Al hervir la solución alcalina de los iones ferrosos, algunos de ellos se oxidan a iones férricos, Fe^{+3} y para disolver los hidróxidos férricos se agrega ácido clorhídrico:



En este caso, el cianuro ferroso obtenido al inicio reacciona con exceso de cianuro de sodio para formar ferrocianuro de sodio:



El cloruro férrico reacciona con el ferrocianuro de sodio para dar un complejo soluble de color azul de prusia brillante:

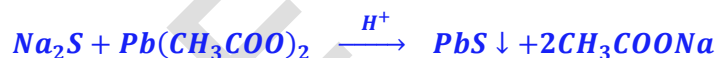


Finalmente, si la sal férrica está en exceso, el producto originado es el azul de prusia insoluble:



Por otro lado, el *método de Will-Warrentrapp* consiste en mezclar la sustancia de origen orgánico (que contiene nitrógeno) con cal sodada (CaO y NaOH) o alternativamente con 10 mL de NaOH 6N y calentar sin llegar a ebullición. En dichas condiciones los compuestos que no tienen nitrógeno unido a oxígeno desprenden amoníaco, el cual puede detectarse con papel tornasol rojo previamente humedecido. Alternativamente el amoníaco puede hacerse burbujear en una solución de fenolftaleína que virará o tomará una coloración rosada.

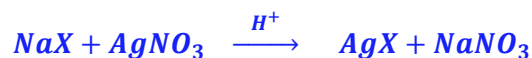
b) Determinación de azufre: La detección del azufre se basa en la conversión de sulfuro de sodio formado durante la fusión sódica en un precipitado café oscuro o negro de sulfuro de plomo, producto de la adición en medio ácido de acetato de plomo.



Alternativamente, si al filtrado de la fusión sódica se le adiciona una solución de nitroprusiato de sodio, se obtiene una solución de color púrpura por la formación de un complejo soluble.

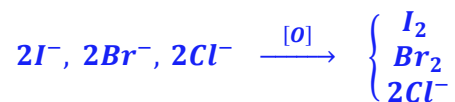


c) Determinación halógenos: Los halógenos se transforman durante la fusión sódica en los correspondientes haluros X^- , que por adición de una solución de nitrato de plata en agua desionizada forman un precipitado de haluro de plata, insoluble en ácido nítrico concentrado.



Los cloruros, bromuros y yoduros se pueden distinguir por el color del precipitado, blanco, amarillo suave y amarillo, respectivamente. Además estos precipitados difieren en su miscibilidad en amoníaco acuoso; el cloruro de plata es miscible, el bromuro de plata es poco miscible y el yoduro de plata es insoluble.

La diferenciación entre los halógenos se fundamenta en la mayor facilidad de *oxidación a halógeno molecular libre* de los iones yoduro y bromuro con respecto al ión cloruro, provenientes del filtrado de la fusión sódica. El agente oxidante más empleado para llevar a cabo dicha oxidación es una disolución de permanganato de potasio (0,1 M) en ácido nítrico al 40 % (6N). Unas cinco gotas de solución de cada reactivo son suficientes.



El yodo y el bromo se diferencian del cloro (que permanece como ión cloruro) porque ambos son solubles en disulfuro de carbono y producen coloraciones características, tanto por sí mismos como por la acción de algunas gotas de alcohol alílico ($CH_2=CHCH_2OH$). Un color carmelita rojizo indica la presencia de bromo, o bromo y yodo. Si la coloración es violeta, únicamente está presente el yodo.

Si la coloración es carmelita rojiza y al añadir 3 gotas de alcohol alílico desaparece el color, es prueba de que solamente está presente el bromo. Si el color se torna violeta, es señal que están presentes bromo y yodo.

Finalmente, para determinar si el cloro también está presente, se debe extraer una porción de la capa acuosa y se acidula con solución de ácido nítrico que luego se concentra por calentamiento hasta la mitad del volumen, para expulsar el HCN y el H_2S , ya que si están presentes interfieren en la prueba, y para que el bromo y el yodo queden en libertad. La adición de nitrato de plata al 1 % dará precipitado blanco, que se oscurece rápidamente con la luz.

2.4 Materiales

Espátula	Papel de filtro
Mechero	Papel tornasol rojo
Tubo de ensayo con tapa	Vidrio de reloj
Tubo de ensayo para la fusión dimensiones $l = 15,0$ cm, $d = 1,2$ cm	Pipetas graduadas de 1 y 10 mL
8 Tubos de ensayo	Pipetas de pasteur
Pinzas para tubos	Varilla de vidrio
	Vaso de precipitados pequeño

2.5 Sustancias

Cada grupo de estudiantes debe acordar con el profesor el grupo y el número no menor de tres (3) sustancias orgánicas a evaluar (idealmente se deben evaluar al menos dos (2) compuestos de los que se

estudiaron en la práctica inmediatamente anterior). Los grupos de sustancias que se emplearán en la práctica se discriminan en la Tabla 7.

Tabla 7. Grupos de sustancias que podrán ser empleados en la práctica.

SUSTANCIAS A EVALUAR			
GRUPO I	GRUPO II	GRUPO III	GRUPO IV
Tolueno	Isoctano	<i>m</i> -Xileno	<i>n</i> -Heptano
Cinamaldehído	Ácido cinámico	Ciclohexanol	Acetofenona
<i>p</i> -Cloroanilina	<i>N</i> -bromosuccinimida	<i>p</i> -Aminofenol	Dimetilsulfóxido
Sacarina	Acetanilida	Iodobenceno	L-Cisteína

2.5.1 Reconocimiento de carbono e hidrógeno

Muestras (0,2 g o 0,4 mL de cada una)
5 g de óxido cúprico (CuO) recién calcinado

35 mL de hidróxido de bario Ba(OH)₂ al 3 %, recién preparado

2.5.2 Fusión sódica

Muestras (0,2 g o 0,4 mL de cada una)
Aprox. 0,5 g de sodio metálico
100 mL de agua destilada

Hidróxido de sodio (NaOH) al 20 %
21 mL de etanol
Carbón activado

2.5.3 Reconocimiento de nitrógeno

2 mL de filtrado alcalino de la fusión sódica de cada muestra problema



Muestra problema (3,5 g o 4,5 mL de cada una)
5 g de cal sodada
Ácido clorhídrico (HCl) 2N

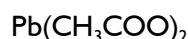
3 mL de sulfato ferroso (FeSO₄) al 5 %
3 mL de fluoruro de potasio (KF) al 10 %
1 mL de cloruro férrico (FeCl₃) al 2 %

2.5.4 Reconocimiento de azufre

2 mL de filtrado alcalino de la fusión sódica de cada muestra problema
3,0 mL de solución de acetato de plomo (II)

3,0 mL de nitroprusiato de sodio Na₂[Fe(CN)₅NO] al 0,1 %

  	MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA	Código: MFOQ-OR.01
		Versión: 01
		Página 26 de 99



2.5.5 Reconocimiento de halógenos

2 mL de filtrado alcalino de la fusión sódica de cada muestra problema

Ácido nítrico (HNO_3) concentrado.

3,0 mL de nitrato de plata (AgNO_3) al 1 %
Solución de hidróxido de amonio (NH_4OH)

2.6 Procedimiento

2.6.1 Reconocimiento de carbono e hidrógeno

En un tubo con desprendimiento lateral poner una mezcla de 0,1 g de muestra problema y 0,5 g de CuO recientemente calcinado. Agregar un poco más de CuO cubriendo la mezcla y cerrar el tubo con un tapón.

Conectar el extremo de una manguera a la salida lateral del tubo, y el otro extremo introducirlo en otro tubo que contenga 5 mL de solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ recién preparado.

Colocar el primer tubo en posición inclinada para calentarlo empezando por la parte que contiene solamente óxido de cobre. Recoger en el segundo tubo el gas que se desprende, haciéndolo burbujear dentro de la solución.


Un precipitado en el agua de barita indica la presencia de carbono; si sobre las paredes del tubo se depositan gotas de agua, se comprueba la presencia de hidrógeno.

Una posible interferencia podría presentarse en caso de que en la sustancia este presente el átomo de azufre (S), debido a que el óxido de cobre (CuO) produce SO_2 que con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ produce un precipitado de BaSO_3 . Para comprobar que efectivamente el precipitado se debe a la formación de CaCO_3 , este se debe dejar sedimentar para luego decantar el líquido claro y agregar al sedimento restante una gotas de solución concentrada de KMnO_4 con lo que el sulfito pasará a sulfato, BaSO_4 , y así este no interferirá; se agregan 2 mL de H_2SO_4 diluido recogiendo nuevamente en agua de barita los gases que se desprenden, un nuevo enturbiamiento prueba con certeza la existencia de carbono.



Si había $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$ que se reconoce finalmente con $\text{Ba}(\text{OH})_2$

2.6.2 Fusión sódica

Escuela de Química Facultad de Ciencias  Universidad Industrial de Santander	MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA	Código: MFOQ-OR.01
		Versión: 01
		Página 27 de 99

Con una espátula seca cortar un cubo de sodio de aproximadamente 3 mm de arista (cerca de 0,3 g). Los pedazos de sodio sobrantes deben ser devueltos al frasco; secar el trocito de sodio con papel de filtro utilizando pinzas y depositarlo en un tubo de ensayo seco de dimensiones $l = 15,0$ cm y $d = 1,2$ cm.

Sujetar con unas pinzas el tubo de ensayo y calentarlo en posición vertical hasta que el sodio funda y sus vapores se eleven unos 3 cm dentro del tubo. Durante el procedimiento, NO dirija la boca del tubo hacia Ud. o hacia su compañero. Separar de la llama y con cuidado adicionar 0,2 g de sólido o 0,4 mL si la muestra problema es líquida, de forma que caiga directamente en el vapor de sodio sin tocar las paredes del tubo. Al final se calienta el tubo al rojo de 5 a 10 minutos.

Dejar enfriar y agregar gota a gota de 2 a 3 mL de etanol.

Se remueve y tritura el sólido contenido en el tubo con una varilla de vidrio para asegurar la destrucción total del sodio que no haya reaccionado.

Llenar el tubo con 10 mL de agua desionizada, hervir suavemente durante dos minutos para que los iones entren en solución.

Finalmente filtrar la solución en caliente, guardando la solución alcalina que se filtró para los ensayos que siguen. Si el filtrado no es alcalino, agregar hidróxido de sodio al 20 %, hasta pH 13.

El filtrado debe ser incoloro, si no, se debe agregar carbón activado, hervir y filtrar en caliente. Este filtrado se utilizará para las determinaciones de nitrógeno, azufre y halógenos.

2.6.3 Reconocimiento de nitrógeno por el método de Lassaigne (Formación del ferrocianuro férrico – Azul de prusia-)

A 2 mL del filtrado alcalino de la fusión sódica añadir 5 gotas de solución recién preparada de FeSO_4 al 5 % y 5 gotas de fluoruro de potasio (KF) al 10 %.

Calentar y agitar la muestra hasta ebullición por 5 segundos y luego enfriar la suspensión de hidróxidos de hierro formada.

Agregar 2 gotas de solución de FeCl_3 al 2 % y acidular con HCl 2 N, para disolver los hidróxidos de hierro.

Si en el filtrado de la solución alcalina había nitrógeno en forma de cianuro aparecerá una suspensión coloidal azul o un precipitado azul. La coloración azul verdoso indica que existe nitrógeno, pero que la fusión alcalina fue incompleta; si la coloración es amarilla o incolora no hay nitrógeno.

Si el compuesto contiene azufre, al agregarse el FeCl_3 se obtiene un precipitado oscuro (casi negro) que puede filtrarse para luego agregar al filtrado el FeCl_3 y el HCl. En algunos casos, cuando están presentes el nitrógeno y el azufre, en lugar del precipitado azul se obtiene una coloración roja debida a la formación de sulfocianuro férrico. Cuando esto ocurre el ensayo es positivo para azufre y nitrógeno.

Precaución: Agregar solamente la cantidad indicada de FeCl_3 porque si se agrega en exceso los iones cianuro reaccionarán para formar el $\text{Fe}(\text{CN})_2$ y no se formaría el $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

2.6.4 Reconocimiento de nitrógeno por el método de Will-Warrentrapp

Mezclar en un tubo de ensayo aproximadamente 0,5 g (o 0,6 mL) de muestra problema con igual cantidad de cal sodada. Agregar sobre la mezcla otros 0.2 g de cal sodada.

Acercar un papel tornasol rojo humedecido a la boca del tubo y calentar el contenido del tubo al rojo. El cambio de color a azul indica la presencia de nitrógeno.

Alternativamente, si no se dispone de cal sodada, colocar en un vaso de precipitados pequeño 0,5 g de muestra, adicione 5 mL de NaOH 6N, agitando suavemente, tome un vidrio de reloj que cubra el vaso y adhiera por debajo un papel tornasol rojo humedecido, tape el vaso y caliente la mezcla suavemente durante tres minutos. Observe el cambio de color y explique lo ocurrido.

2.6.5 Reconocimiento del azufre

Tomar dos tubos de ensayo y poner en cada uno 2 mL de solución alcalina.

En uno de los tubos adicionar HNO₃ diluido hasta pH ácido, y luego añadir 5 gotas de solución de acetato de plomo (II). Un precipitado carmelita, negro o una tonalidad oscura indica la presencia de azufre.

Al otro tubo adicionar 5 gotas de nitroprusiato de sodio, Na₂[Fe(CN)₅NO], al 0.1 %. El azufre se evidencia por la aparición de un color púrpura.

2.6.6 Reconocimiento de los halógenos

Acidificar 2 mL del filtrado de la fusión sódica con HNO₃ concentrado. Si en la muestra se ha encontrado azufre, nitrógeno o ambos elementos, la solución ácida se hierve durante 4 minutos para eliminar el sulfuro de hidrógeno y el cianuro de hidrógeno (usar siempre la cabina de extracción de gases).

Enfriar la solución y agregar 5 gotas de una solución de AgNO₃ al 1 % en agua desionizada.

La formación de un precipitado es indicativo de halógenos. Si el precipitado es blanco y se disuelve en solución de NH₄OH, se trata de cloruro de plata. Si el precipitado es amarillo pálido y difícilmente soluble, el precipitado es posiblemente bromuro de plata, si es amarillo y completamente insoluble es yoduro de plata.

Con base en todos los resultados obtenidos experimentalmente, debe establecer la identidad de los compuestos analizados.

2.7 Disposición final de los residuos generados en la práctica

Tabla 8. Disposición final de los residuos generados en la práctica.

Sustancia o mezcla	Recipiente rotulado
--------------------	---------------------

Reconocimiento de carbono e hidrógeno	Corrosivos
Fusión sódica	Corrosivos
Determinación de nitrógeno/método de Lassaigne	Corrosivos
Determinación de nitrógeno/método de Will-Warrenttrapp	Corrosivos
Reconocimiento del azufre	Corrosivos
Ensayo de los halógenos	Corrosivos

2.8 Consultar antes de la práctica

¿Por qué la mayoría de los compuestos orgánicos halogenados antes de la fusión con sodio, no dan precipitado con la solución de nitrato de plata?

En la determinación de nitrógeno por el método de Lassaigne, ¿para qué se adiciona el fluoruro potásico (KF)? Justificar claramente.

Mencionar un método indirecto y uno directo para determinar oxígeno en una sustancia. ¿Por qué no se emplea en esta práctica?

¿De qué forma sencilla se podría identificar la presencia de halógenos en una muestra?

Las proteínas son las biomoléculas orgánicas que más participan en procesos biológicos. Describa el método que se emplea comúnmente para identificar en éstas la presencia de aminoácidos azufrados.

A un estudiante se le asignó como muestra problema un compuesto orgánico líquido que da pruebas (-) para N, S, y halógenos. El líquido ebulle a 290 °C, es inmiscible con agua y es neutro al papel tornasol. ¿Cuáles conclusiones puede sacar el estudiante, relacionadas con la identidad del compuesto orgánico líquido?

2.9 Referencias bibliográficas

Brewster, R. Q.; Mc. Ewen, W. E.; van der Werf, C. A. Curso Práctico de Química Orgánica, 2da ed. Editorial Alhambra, Madrid, 1970.

Cheronis, N. D. Macro y semimicro métodos en la Química Organica. N. Marín, Barcelona, 1947. Pág. 168-182.

Durst, H. D.; Gokel, G. W. Química Orgánica Experimental. Editorial Reverté, Barcelona, 1985. Reimpresión, 2004.

Gomez, M. J.; Moreno, P. N. Manual de prácticas de Análisis Orgánico. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1988.

Lozano, L. A. Laboratorio de Química Orgánica I. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2004.

HOJA DE RESULTADOS _ INFORME PARCIAL (Página 1 de 1)

Laboratorio I de Química Orgánica

Práctica N° 2. Análisis elemental de los compuestos orgánicos

Fecha: _____

Grupo N°: _____

Nombre de los integrantes:

Tabla 9. Resultados de los ensayos de composición elemental.

Muestra	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno	Azufre	Halógenos		
					Cloro	Bromo	Yodo
A_1							
B_2							
C_3							
D_4							

3 PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

Tipo de práctica:	Duración:	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	5 horas	

3.1 Objetivos

Clasificar compuestos orgánicos de acuerdo con su solubilidad en agua, éter etílico, y soluciones de HCl, NaOH, NaHCO₃ y HNO₃.

A partir del comportamiento de solubilidad relacionar el grupo o los grupos funcionales que están presentes en cada una de las muestras conocidas.

3.2 Conceptos relacionados

Miscibilidad, solvatación, polaridad, fuerzas intermoleculares.

3.3 Fundamento teórico

Las pruebas de solubilidad son muy útiles a la hora de establecer la identidad de una sustancia. La solubilidad es un fenómeno que depende de las fuerzas intermoleculares entre un soluto y el solvente. Cuando un soluto se disuelve en un disolvente, sus moléculas o iones se separan y quedan distribuidas más o menos al azar, rodeadas por las moléculas del disolvente (solvatación). En este proceso las fuerzas de atracción intermoleculares entre las moléculas del soluto son sobrepasadas, formándose nuevas interacciones moleculares más intensas entre las moléculas del soluto y las del disolvente, el balance de estos dos tipos de fuerzas de atracción determina si un soluto dado se disuelve en un determinado disolvente. En consecuencia, si una sustancia se disuelve en otra, las fuerzas entre partículas que mantienen la identidad física del soluto y el solvente deben romperse para que las partículas individuales de las sustancias puedan mezclarse. La energía requerida para romper estas fuerzas, se obtiene, si la solución se forma, de la energía liberada por la formación de nuevas fuerzas de unión entre las unidades del soluto y solvente.

Cuando una sustancia se disuelve, además de las interacciones entre iones de cargas opuestas, son importantes tres tipos de fuerzas de atracción o alguna combinación de ellas respecto a la posibilidad de solvatación de dichas sustancias. Estas fuerzas de atracción son las fuerzas de Van der Waals debidas a la distorsión de nubes electrónicas, interacciones dipolo-dipolo en las que los puentes de hidrógeno son un caso especial y las interacciones ion-dipolo.

Teniendo en cuenta que la mayoría de las moléculas orgánicas tienen una parte polar y otra no polar, debería esperarse que la solubilidad dependiera del balance entre ambas partes. A medida que aumenta la parte hidrocarburo dentro de una molécula, las propiedades del compuesto se acercan a las propiedades de los hidrocarburos y se podría asociar dicho compuesto precisamente con los hidrocarburos. Esto significa que disminuye la solubilidad en agua y aumenta la solubilidad en disolventes menos polares que el éter etílico. Un efecto semejante ocurre en la solubilidad de los compuestos cuando un radical fenilo se encuentra como sustituyente en ácidos alifáticos, alcoholes o compuestos similares, presentando un efecto equivalente al de un radical alifático de cuatro átomos de carbono.

Efecto sobre la solubilidad de las fuerzas intermoleculares en el soluto puro

La solubilidad de una sustancia es una medida del equilibrio entre la sustancia pura y su solución. Dicho equilibrio es también afectado por las fuerzas moleculares en el soluto puro y se pueden estimar sus magnitudes relativas comparando sus puntos de fusión y ebullición que involucran separación de moléculas, relacionada de alguna forma con la separación que ocurre en la disolución. Existen correlaciones entre los puntos de fusión elevados de los ácidos y la baja solubilidad en agua, también existen correlaciones importantes entre los isómeros de los ácidos insaturados del tipo *cis-trans*, donde la forma *cis* generalmente presenta menor punto de fusión y es más soluble en agua que el isómero *trans*.

Efecto de la ramificación de la cadena sobre la solubilidad

En general, la más ramificada de dos cadenas hidrocarbonadas isómeras posee mayor solubilidad en éter etílico que la otra, al disminuir la atracción intermolecular. Cuando el efecto de ramificación se combina con el desplazamiento del grupo funcional hacia el centro de la molécula, la estructura se hace más compacta, lo que incrementa su solubilidad en éter si se trata de isómeros hidrocarbonados o su solubilidad en agua si se trata de estructuras de alcoholes del mismo tipo.

Se dice que una sustancia es soluble si 0.03 g de esta se disuelve en alrededor de 1 mL de disolvente a temperatura ambiente. El estudio del comportamiento de la solubilidad en varios líquidos como agua, éter etílico o soluciones acuosas de bicarbonato de sodio al 5 %, hidróxido de sodio al 5-10 %, ácido clorhídrico al 5-10 % y ácido sulfúrico concentrado, generalmente permiten obtener información útil acerca del tipo de grupo funcional que puede estar presente en una sustancia desconocida.

α) Solubilidad en agua: A los compuestos inicialmente se les examina su solubilidad en agua, que por ser polar es un disolvente pobre para todos los tipos de hidrocarburos. La presencia de halógenos en una molécula de hidrocarburo no altera su comportamiento de solubilidad, dado que el pequeño aumento de polaridad es contrarrestado por el incremento del peso molecular. Sales que son extremadamente polares y algunos ácidos y bases de bajo peso molecular son solubles en agua. Algunos compuestos neutros como

los carbohidratos también son solubles en agua. Un número pequeño de aminas son solubles en agua debido a su habilidad para formar complejos con la molécula de agua, enlazados por puentes de hidrógeno. Las especies iónicas se hidratan debido a las interacciones ion-dipolo entre las moléculas de agua y los iones. La energía liberada por la formación del enlace ion-dipolo es suficiente para separar los enlaces ion-ion de los electrolitos y para vencer los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua.

b) Solubilidad en éter etílico: Compuestos no polares y ligeramente polares son solubles en éter etílico, mientras que las sales y compuestos polares no son solubles. En general, si un compuesto tiene solo un grupo polar en su estructura, se disolverá excepto si el grupo es altamente polar como en los ácidos sulfónicos. La mayoría de los compuestos orgánicos que no son solubles en agua si lo son en éter de petróleo, sin embargo aminas, amidas, ácidos y alcoholes de bajo peso molecular son solubles en ambos disolventes.

c) Solubilidad en bicarbonato de sodio (10 %, 1,1 N) e hidróxido de sodio (10 %, 2.5 N): El bicarbonato de sodio y el hidróxido de sodio son fundamentalmente usados para detectar sustancias ácidas solubles en agua. El hidróxido de sodio es usado para detectar ácidos mientras que el bicarbonato de sodio se emplea para sub-clasificar los ácidos, ya que este sirve para distinguir entre ácidos fuertes y débiles. La solución alcalina no deberá calentarse y la solubilidad o insolubilidad deberá considerarse para su anotación, después de 1 o 2 minutos.

Los ácidos carboxílicos que tienen K_a 's (constantes de disociación ácida) en el rango de 10^{-3} a 10^{-5} son ácidos más fuertes que los fenoles, los cuales tienen K_a 's en el rango de 10^{-9} a 10^{-10} . Por tanto, los fenoles pueden reaccionar con solución de hidróxido de sodio pero no con solución de bicarbonato de sodio. Sin embargo, fenoles con dos o más grupos nitro son solubles en bicarbonato de sodio así como en hidróxido de sodio.

Los ácidos carboxílicos, ácidos sulfínicos y ácidos sulfónicos son solubles en bicarbonato de sodio diluido. Algunos fenoles sustituidos con grupos electroceptores como 2,4-dinitrofenol, 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico) y 2,4,6-tribromofenol son altamente ácidos y en consecuencia también son solubles en bicarbonato de sodio diluido. Ácidos carboxílicos aromáticos y ácidos diarilcarboxílicos sustituidos con un grupo amino también son solubles en bicarbonato de sodio.

La introducción de un grupo nitro en un hidrocarburo le confiere a éste suficiente acidez, por consiguiente el nitroetano se disuelve en hidróxido de sodio diluido. Las imidas, *p*-nitroacetanilida y sulfonamidas también son solubles en la solución de hidróxido de sodio.

d) Solubilidad en ácido clorhídrico al 5 % (1,3 N): Compuestos que contienen un átomo de nitrógeno básico son solubles en ácido clorhídrico diluido. Los compuestos que caen dentro de esta categoría son aminas cuya basicidad es debida a la presencia de un par de electrones no compartido sobre

el átomo de nitrógeno. La fuerza básica de estas aminas depende de la disponibilidad de este par de electrones para reaccionar con el ácido. Dado que este par de electrones está fácilmente disponible en las p-aminas estas son muy solubles en ácido clorhídrico diluido. Las aminas p-aromáticas a pesar que son poco básicas aún conservan su solubilidad; pero cuando dos o tres grupos arilo están enlazados al nitrógeno la fuerza básica se disminuye hasta tal punto que estos compuestos (aminas aromáticas secundarias y terciarias) no forman sales cuando se adiciona la solución de ácido clorhídrico diluido y por consiguiente no se disuelven.

e) Solubilidad en ácido sulfúrico concentrado: Compuestos que contienen oxígeno como los alcoholes, éteres, ésteres, aldehídos y cetonas son bases débiles debido a la presencia de pares de electrones no compartidos sobre el átomo de oxígeno. Estos compuestos reaccionan con el ácido sulfúrico para formar sales de oxonio que su vez son solubles en exceso de ácido sulfúrico. Hidrocarburos insaturados como alquenos experimentan reacciones de adición con ácido sulfúrico para formar hidrogenosulfatos de alquilo que a través de puentes de hidrógeno se hacen solubles en exceso de ácido sulfúrico.

Aunque la mayoría de los hidrocarburos aromáticos no son solubles, algunos *meta* derivados de compuestos aromáticos polialquil sustituidos por tratamiento con ácido sulfúrico sufren sulfonación, y el ácido sulfónico así producido es soluble.

3.4 Materiales

8 Tubos de ensayo	Espátula
Balanza	Mortero con mango
Pipetas graduadas de 1 y 5 mL	Papel indicador
Pipeteador o pera	

3.5 Sustancias

El profesor distribuirá a cada subgrupo de dos estudiantes el grupo de seis (6) sustancias que se emplearán en la respectiva práctica. Tres de las sustancias (denominadas aleatorias), mostradas en la Tabla 10, se encontrarán rotuladas arbitrariamente con las letras A, B y C y el estudiante deberá, además de realizar la asociación y clasificación de las sustancias conocidas, clasificar e identificar cada una de las sustancias “desconocidas” de acuerdo con la información obtenida de la solubilidad, luego de la asignación al grupo respectivo de solubilidad.

Tabla 10. Grupos de sustancias que podrán ser empleados en la práctica.

SUSTANCIAS A EVALUAR			
GRUPO I	GRUPO I_aleatorias	GRUPO II	GRUPO II_aleatorias
Tolueno	Isooctano	<i>n</i> -Heptano	<i>m</i> -Xileno
<i>p</i> -Cloroanilina	Ácido cinámico	Ciclohexanol	Acetofenona
Sacarina	Acetanilida	<i>p</i> -Aminofenol	Glicina

Pruebas de solubilidad

Muestras (usar 0,1 g o 0,2 mL de cada una)

24 mL de agua destilada

24 mL de éter etílico

24 mL de HCl al 5 %

24 mL de NaOH al 5 %

24 mL de NaHCO₃ al 5 %

24 mL H₂SO₄ concentrado

3.6 Procedimiento

Determinar la solubilidad de las muestras siguiendo el procedimiento que se muestra en la Figura 1.

Llevar a cabo los ensayos de solubilidad a temperatura ambiente, en tubos de ensayo que permitan agitar vigorosamente la mezcla.

Colocar en el tubo de ensayo 0,1 g o 0,2 mL de muestra problema, y añadir 3 mL de disolvente en porciones de 1 mL, agitando vigorosamente después de la adición de cada porción. Los sólidos deben estar finamente pulverizados para aumentar la velocidad de disolución.

En las pruebas de solubilidad con las soluciones de HCl, NaOH y NaHCO₃ se pueden formar sólidos que dificultan apreciar si hubo solubilidad o no. Para no errar en el análisis, si después de agitar vigorosamente permanecen sólidos, filtrar y neutralizar el filtrado con ácido o base. Si la solución se enturbia o aparece algún precipitado la prueba de solubilidad es positiva.

En la prueba de solubilidad con H₂SO₄ concentrado, si el compuesto no se disuelve inmediatamente, agitar por algún tiempo. Observar algún cambio de color, calentamiento, carbonización, polimerización, etc. Si el compuesto se solubiliza o reacciona con el H₂SO₄ se clasifica en el grupo N, si no hay solubilidad ni reacción, en el grupo I.

Con base en los resultados de solubilidad obtenidos experimentalmente y según la Tabla 12, establecer la identidad de los compuestos aleatorios analizados.

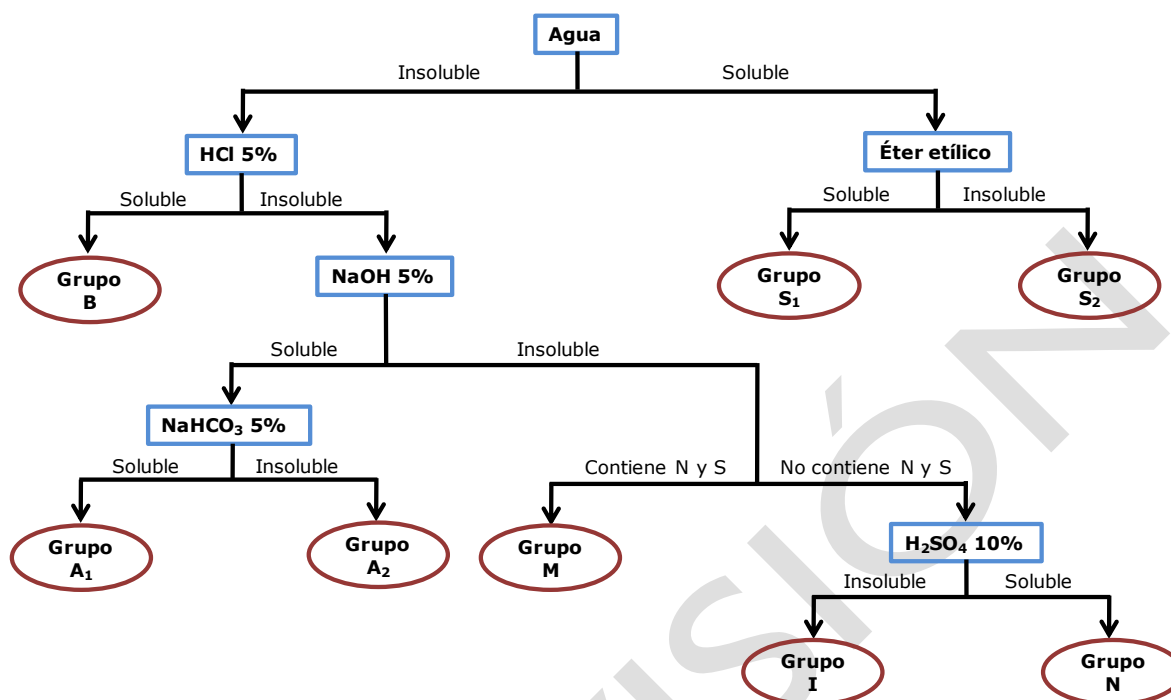


Figura 1. Clasificación de compuestos orgánicos por solubilidad.

3.7 Disposición final de los residuos generados en la práctica

Tabla 11. Disposición final de los residuos generados en la práctica.

Sustancia o mezcla	Recipiente rotulado
Sustancias sólidas	Sustancias tóxicas
Sustancias líquidas	Sustancias inflamables o tóxicas
Disoluciones acuosas ácidas o básicas	Sustancias corrosivas o tóxicas
Disoluciones en solventes orgánicos	Sustancias inflamables o tóxicas

3.8 Consultar antes de la práctica

¿Cuál es las diferencias entre solubilidad y miscibilidad?

¿Por qué determinados compuestos son solubles en soluciones ácidas y otros son solubles en soluciones básicas?

Ordenar los siguientes compuestos de acuerdo a su solubilidad creciente en agua. Explicar las razones del ordenamiento.

n-Pentano, *n*-Nonano, Ácido caprónico, Isooctano, Dietilcetona, Isopentano, Butanol, Octanol y Éter etílico.

Tabla 12. Clasificación de los compuestos orgánicos según su solubilidad.

Grupo	Elementos presentes	Compuestos
S1	Solamente C, H, O	Alcoholes, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres, lactonas, polihidroxifenoles, algunos glicoles, anhídridos
	C, H, N, con o sin O	Aminas, amidas, amino heterocíclicos, nitrilos, nitroparafinas, oximas
	C, H, O, halógenos	Alcoholes halogenados, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres, lactonas, polihidroxifenoles, anhídridos
	C, H, S, con o sin O	Mercaptoácidos, tioácidos, hidroxicompuestos con azufre, heterociclos de azufre
	C, H, N, halógenos, con o sin O	Aminas, amidas y nitrilos halogenados
	C, H, N, S	Aminoheterociclos de azufre
S2	Solamente C, H, O	Ácidos dibásicos y polibásicos, ácidos hidroxílicos, polihidroxifenoles, polihidroxialcoholes
	C, H y metales	Sales de ácidos y fenoles, distintos compuestos metálicos
	C, H, N, con o sin O	Sales aminadas de ácidos orgánicos, aminoácidos, sales de amonio, aminas, amidas, aminoalcoholes, semicarbazidas, semicarbazonas, ureas
	C, H, O, halógenos	Ácidos halogenados, aldehídos o alcoholes halogenado, haluros de ácido
	C, H, S, con o sin O	Ácidos sulfónicos, mercaptanos, ácidos sulfínicos
	C, H, N, halógenos	Sales de amonio de ácidos halogenados
B	C, H, N, con o sin O y S	Ácidos amino disulfínicos, ácidos cianosulfónicos, ácidos nitrosulfónicos, bisulfatos de bases débiles
	C, H, N, con o sin O y S	Aminas, aminoácidos, compuestos anfóteros (ej: aminofenoles, aminotiofenoles, amino sulfonamidas), hidrazinas aril sustituidas, <i>N,N</i> -dialquilaminas
A1	Solamente C, H, O	Ácidos y anhídridos
	C, H, N, O	Aminoácidos, nitroácidos, cianoácidos, ácidos carboxílicos con N heterocíclico, polinitrofenoles
	C, H, O, halógenos	Haloácidos, polihalofenoles
	C, N, O, S	Ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos
	C, H, O, N, S	Ácidos aminosulfónicos, nitrotiofenoles, sulfatos de bases débiles
	C, H, S, halógenos	Sulfonamidas
A2	Solamente C, H, O	Ácidos, anhídridos, fenoles y ésteres de ácidos fenólicos, enoles
	C, H, N con o sin O	Aminoácidos, nitrofenoles, amidas, aminofenoles, compuestos anfóteros, cianofenoles, imidas, <i>N</i> -monoalquilamidas aromáticas, hidroxianilinas <i>N</i> -sustituidas, oximas, nitroparafinas, hidrocarburos nitroaromáticos, ureícos
	C, H, O, halógenos	Halofenoles
	C, H, S, con o sin O	Mercaptanos (tioles), tiofenoles
	C, H, N, O, halógenos	Aromáticos polinitrohalogenados, fenoles sustituidos
	C, H, N, S	Aminosulfonamidas, ácidos aminosulfónicos, aminotiofenoles, sulfonamidas, tioamidas
M	C, H, N, con o sin O	Anilidas y toluidinas, amidas, nitroarilaminas, nitrohidrocarburos, aminofenoles,

		azo, hidrazo y azoxi-compuestos, di y triarilaminas, dinitrofenilhidrazinas, nitratos, nitritos)
	C, H, S con o sin O	Mercaptanos, <i>N</i> -dialquilsulfonamidas sulfatos, sulfonatos, sulfuros, disulfuros, sulfonas, tioésteres, derivados de tiourea
	C, H, N, O, S	Sulfonamidas
	C, H, N, halógenos, con o sin O	Aminas, amidas, nitrilos, nitrohalogenados
I	C, H, con o sin O y halógenos.	Hidrocarburos. Derivados halogenados de hidrocarburos, diaril éteres
N	C, H, O	Alcoholes, aldehídos y cetonas, ésteres, éteres, hidrocarburos no saturados y algunos aromáticos, acetales, anhídridos, lactonas, polisacáridos, fenoles de alto peso molecular

3.9 Referencias bibliográficas

Sethi, A. Systematic Laboratory Experiments In Organic Chemistry. New Age International Publishers, New Delhi, 2003.

Shriner, R. L.; Fuson, R. C.; Curtin, D. Y. Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos. LIMUSA, México, 2008.

HOJA DE RESULTADOS _ INFORME PARCIAL (Página 1 de 1)

Laboratorio I de Química Orgánica Práctica N° 3. Pruebas de solubilidad

Fecha: _____

Grupo N°: _____

Nombre de los integrantes:

Tabla 13. Resultados de las pruebas de solubilidad.

Muestra	Solubilidad						Grupo
	Agua	Éter etílico	NaOH	NaHCO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	
A_1							
B_2							
C_3							
D_4							
E_5							
F_6							

4 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN

Tipo de práctica:	Duración:	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	5 horas	   

4.1 Objetivos

Determinar el punto de fusión de sustancias puras
 Comprender los principios básicos que inciden en la medición del punto de fusión.
 Adquirir experiencia en la calibración de un termómetro trabajando con muestras conocidas.

4.2 Conceptos relacionados

Propiedades intensivas, fuerzas intermoleculares, Regla de Carnelley, Ley de Rault.

4.3 Fundamento teórico

El punto de fusión de un compuesto puro es una propiedad que se utiliza como evidencia e indicación de su identidad y pureza. Muchos compuestos orgánicos son sólidos a la temperatura ambiente como consecuencia de las fuerzas intermoleculares que mantienen sujetas las moléculas en una red cristalina. Sin embargo, la mayoría de las sustancias orgánicas presentan puntos de fusión por debajo de los 300 °C.

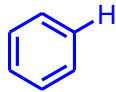
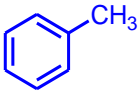
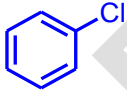
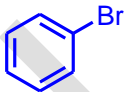
La magnitud y naturaleza de las fuerzas de atracción entre átomos, iones o moléculas determinan las diferencias en los puntos de fusión. Si las fuerzas de atracción son relativamente débiles (fuerzas de Van der Waals) el punto de fusión será bajo. Mientras que cuando las fuerzas de atracción son más fuertes, como es el caso de las interacciones dipolo-dipolo entre moléculas polares y el caso especial de los puentes de hidrógeno, los puntos de fusión tenderán a ser más elevados.

Teniendo en cuenta, que la fusión es la transición en la cual una fase sólida cambia a líquida a presión constante, se define entonces, el punto de fusión como la temperatura a la cual las fases sólida y líquida están en equilibrio termodinámico. Usualmente, el punto de fusión se reporta como un intervalo: el primer valor de éste es cuando se observa la primera gota de líquido y el segundo, cuando el sólido ha fundido completamente.

Por otro lado, la fusión implica un cambio de la disposición perfectamente ordenada de las partículas o moléculas al desorden que existe en el estado líquido. Por tanto, otro factor importante es la forma geométrica que presentan las especies químicas, ya que las partículas deben disponerse de una manera ordenada entre ellas mismas. Por ejemplo, en compuestos con igual masa, entre más simétrico y compacto sea el compuesto, más fácilmente se forma el retículo cristalino y el punto de fusión va a ser más elevado. Por ejemplo el *n*-pentano ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$) funde a -130°C , mientras el neopentano ($(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH}_3$), funde a -20°C .

Thomas Carnelley estableció en 1882 las relaciones entre estructuras y los puntos de fusión: Al comparar el benceno con el tolueno y halo-bencenos, podemos corroborar que la mayor simetría del benceno le otorga el mayor punto de fusión de la serie, dejando en segundo plano el factor masa; sin embargo, al romperse la simetría el aumento de masa es el factor predominante, tendencias que se pueden apreciar en la siguiente tabla.

Tabla 14. Variación del punto de fusión en compuestos aromáticos.

Compuesto	Nombre	Punto de Fusión ($^\circ\text{C}$)
	Benceno	5,7
	Tolueno	- 98,8
	Clorobenceno	- 45,0
	Bromobenceno	- 30,4

Según Ley de Raoult, la presencia de un soluto extraño miscible con el compuesto, baja la presión de vapor de un líquido. Si la muestra contiene una impureza, ésta bajará la presión de vapor del líquido y el punto de fusión será menor que el de la muestra pura. Por lo general, las impurezas corrientes son:

El disolvente del que se ha cristalizado la sustancia

El material de partida que puede contaminar el producto

Subproductos formados en la preparación de la sustancia

Agua, proveniente del disolvente y/o de la atmósfera que penetra en la red cristalina formando un hidrato.

Una impureza no puede alinearse correctamente en la red. El punto de fusión disminuye en una magnitud que depende del modo en que se alteren la estructura y las fuerzas del cristal relacionadas con la cantidad de impurezas.

La misma muestra nunca debe utilizarse dos veces en la determinación de su punto de fusión; algunas sustancias pueden presentar punto de fusión diferenciado, porque al fundir y solidificar de nuevo la orientación de las moléculas en el cristal ha variado cambiando la temperatura de transición.

Cuando se trabaja con mezclas de sólidos, los puntos de fusión de la mezcla no son exactamente intermedios a los de los componentes puros. La disminución del punto de fusión de una sustancia por adición de otra es proporcional a las propiedades relativas molares de los componentes de la mezcla y será función del mayor constituyente.

4.3.1 Sustancias que funden con descomposición

Algunas veces se encuentra dificultad para determinar el punto de fusión de sustancias que funden con descomposición. Esto se debe a una reacción química que tiene lugar al calentar un compuesto que es inestable con relación a sus diferentes componentes y al elevarse la temperatura el material empieza a fundirse, luego cambia de color, desprende gas o desaparece. Para obviar esta dificultad se puede calentar el baño 10°C por debajo del punto de fusión y en ese momento introducir el termómetro con el capilar que tiene la muestra y seguir calentando cuidadosamente; se debe anotar la temperatura y entre paréntesis (descomposición).

4.3.2 Equipos para determinar el punto de fusión

La forma más sencilla, pero que es funcional, consiste en un capilar para contener la muestra, un medio donde calentarla que puede ser un tubo Thiele o un vaso de precipitados con agua o aceite mineral transparente y estable, de alto punto de ebullición (250 °C), un termómetro para medir la temperatura y el dispositivo para calentar el baño que puede ser una placa de calentamiento o un mechero Bunsen.

El tubo Thiele es un tubo de ensayo con un brazo en forma de U unido al cuerpo de modo que el aceite pueda circular por él. Se debe calentar el aceite por el brazo lateral para distribuir el calor por convención y conducción.

Otro dispositivo más preciso pero más costoso, es la placa de Fisher-Johns, donde la muestra se coloca entre dos cubre objetos y éstos a su vez sobre el bloque que se calienta gradualmente controlado por un transformador variable. La fuente de luz y la lupa facilitan la lectura del termómetro.

En el “Melt-Temp” y sus variaciones, la muestra se coloca dentro de un capilar de vidrio cerrado, el cual a su vez va colocado dentro de un sistema que controla el calentamiento.

Calibración del Termómetro

Los termómetros que normalmente se utilizan son de inmersión parcial. Dependiendo de los tubos capilares seleccionados y para descartar efectos ocasionados por una posible no uniformidad de la columna de mercurio, los daños que haya sufrido debido a calentamientos y enfriamientos bruscos, es útil hacer una calibración del termómetro con sustancias patrones, escogiendo sustancias cuyos puntos de fusión cubran los rangos de temperatura de trabajo a intervalos de 30 grados. Para los cero grados, se introduce el termómetro en hielo picado con un poquito de agua. Opcionalmente, antes de calibrarse con las sustancias patrones a la temperatura máxima del termómetro debe calentarse por 6-8 horas en una estufa y luego dejarse en reposo por dos o tres días antes de calibrar con los patrones.

Tabla 15. Sustancias patrones que se utilizan para calibración de termómetros.

Sustancia	Punto de fusión (°C)	Sustancia	Punto de Fusión (°C)
Benzofenona	48	Acetanilida	114
Timol	50	Ácido Benzoico	121
p-Diclorobenceno	53	Urea	132
Ácido mirístico	54	Ácido salicílico	157
Naftaleno	80	Ácido hipúrico	187
m-dinitrobenceno	90	Ácido succínico	189
Naftol	95	Isatina	200

4.4 Materiales

Tubo Thiele	Mechero
Capilares	Vidrio de reloj
Termómetro de 250 o 300 °C	Alambre de cobre
Recipiente para baño de calentamiento	Espátula
	Equipo para determinar punto de fusión electrónico

4.5 Sustancias

El profesor elige cuál o cuáles sustancias, mostradas en la Tabla 16, se emplearán como muestras problema. De la misma forma, elige cuál de las siguientes sustancias (grupo I ó II), o combinaciones de estos, se emplearán para la elaboración de la curva de calibración.

Tabla 16. Grupos de sustancias que podrán ser empleados en la práctica.

Grupo I		Grupo II	
Sustancia	Punto de fusión (°C)	Sustancia	Punto de fusión (°C)
Timol	50	Benzofenona	48
Naftaleno	80	<i>m</i> -Dinitrobenceno	90
Naftol	95	Acetanilida	114
Ácido benzoico	121	Urea	132
Ácido hipúrico	187	Ácido succínico	189

4.6 Procedimiento

Tomar una pequeña muestra de sustancia, reducirla a polvo fino. Tomar un tubo capilar (de 8-10 cm de longitud y 1 mm de diámetro) por un extremo, mientras el extremo opuesto se hace girar continuamente en la llama del mechero hasta que quede cerrado y recto.

Presionar el extremo abierto del capilar contra la muestra colocada sobre el vidrio reloj. Para bajar el sólido al fondo del tubo se aprovecha la fuerza producida al dejar caer libremente el capilar con muestra con el extremo cerrado hacia abajo, dentro de un tubo de vidrio de unos 4 ó 5 mm de diámetro y 50 cm de longitud, colocado verticalmente sobre una mesa.

Repetir el procedimiento hasta obtener 0.5 cm de altura de la muestra en el fondo del capilar. El tubo capilar se amarra a un termómetro con un alambre de cobre muy delgado, procurando que la sustancia quede a nivel de la mitad del bulbo del termómetro. Se introducen el termómetro y el capilar en el aceite del tubo Thiele teniendo cuidado de que no toquen las paredes del tubo.

Empezar a calentar (un calentamiento rápido permitirá conocer un punto de fusión aproximado en poco tiempo) con una rata aproximada de 10 °C por 1 minuto de calentamiento. Anote la temperatura a la que se forman las primeras gotas de líquido y la temperatura a la cual funde toda la muestra. Repetir el procedimiento con las otras muestras.

Hacer la curva en función de los puntos de fusión observados en los compuestos patrones, en el eje de la ordenada, y los puntos de fusión corregidos, dado por la literatura, en la abscisa. La curva que se obtiene será característica para cada termómetro y debe realizarse en papel milimetrado (o usando el software adecuado en el computador). Para la determinación de sustancias desconocidas, se busca el valor observado en la ordenada, se proyecta horizontalmente sobre la curva y a partir del punto encontrado se baja una vertical hasta obtener el punto en la abscisa que corresponde al punto de fusión corregido, el cual se usará para la consulta bibliográfica.

Es importante poder establecer las posibles diferencias entre las mediciones del punto de fusión realizados por calentamiento directo frente a las realizadas en un fusiómetro electrónico. Por tanto, es otro objetivo intrínseco de esta práctica "establecer la curva de calibración para el equipo electrónico con las mismas sustancias empleadas en la medición de la temperatura de fusión con el tubo Thiele, identificar ventajas o debilidades de

ambos métodos e identificar dos muestras problema”. Para esta parte el estudiante debe estar atento a las indicaciones del profesor para proceder.

4.7 Disposición final de los residuos generados en la práctica

Tabla 17. Disposición final de los residuos generados en la práctica.

Sustancia o mezcla	Recipiente rotulado
Aceite mineral	Recipiente para aceite usado
Sustancias patrones	Sustancias Tóxicas o Corrosivas
Muestras desconocidas	Sustancias Tóxicas o Corrosivas

4.8 Consultar antes de la práctica

¿Qué condiciones experimentales deben asegurarse en la determinación del punto de fusión por el método del tubo Thiele?

¿Por qué es necesario registrar las temperaturas inicial y final en la determinación un punto de fusión?

¿Por qué debe controlarse la velocidad de calentamiento durante la determinación del punto de fusión?

¿Con qué propósito se realiza la curva de calibración?

¿La gráfica de calibración de un termómetro puede utilizarse para trabajar con otros termómetros similares? Justificar la respuesta.

De una explicación basada en la estructura molecular que justifique las diferencias en los puntos de fusión de los siguientes grupos de isómeros:

C_8H_{18} :	a) <i>n</i> -octano	-56.8 °C
	b) 2-metilheptano	-109.0 °C
	c) 2,2-dimetilhexano	-121.2 °C
C_4H_8 :	a) <i>trans</i> -2-buteno	-106 °C
	b) <i>cis</i> -2-buteno	-139 °C
C_4H_{10} :	a) <i>n</i> -butano	-135 °C
	b) Metilpropano	-145 °C

4.9 Referencias bibliográficas

Brewster, R. Q.; Mc. Ewen, W. E.; van der Werf, C. A. Curso Práctico de Química Orgánica, 2da ed. Editorial Alhambra, Madrid, 1970.

Durst, H. D.; Gokel, G. W. Química Orgánica Experimental. Editorial Reverté, Barcelona, 1985. Reimpresión, 2004.

EN REVISIÓN

HOJA DE RESULTADOS

Laboratorio I de Química Orgánica
Práctica N° 4. Determinación del punto de fusión

Grupo N°: _____

Nombre de los integrantes:

Fecha: _____

Tabla 18. Punto de fusión de las sustancias patrón y de la muestra desconocida.

Sustancia	Nombre IUPAC	Punto de fusión (°C)	
		Método Thiele	Fusiómetro
Patrón N°1			
Patrón N°2			
Patrón N°3			
Patrón N°4			
Muestra A			
Muestra B			

5 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN

Tipo de práctica:	Duración:	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	5 horas	   

5.1 Objetivos

Determinar el punto de ebullición de sustancias puras
 Comprender los factores que afectan el punto de ebullición de una sustancia.
 Adquirir la destreza necesaria en la determinación del punto de ebullición de una sustancia.

5.2 Conceptos relacionados

Propiedades intensivas, fuerzas intermoleculares, presión de vapor, Ley de Raoult.

5.3 Fundamento teórico

Cuando un líquido se calienta se le transfiere energía térmica que es aprovechada por las moléculas en estado líquido para adquirir energía cinética adicional permitiendo que algunas de ellas que están en la superficie escapen. La velocidad con que las moléculas escapan de la disolución y vuelven a ella por el proceso de condensación, depende de la volatilidad del líquido, es decir, de la cantidad de energía que debe suministrarse para superar las fuerzas intermoleculares que lo restringen a la fase líquida. El punto de ebullición, característico de cada sustancia, es aquel en el que la presión parcial de vapor sobre la sustancia es igual a la presión atmosférica y se caracteriza por un burbujeo vigoroso del líquido y la presencia de vapor.

El punto de ebullición normal está medido a 760 mm de mercurio o 1 atmósfera de presión. Por tanto, al momento de determinar el punto de ebullición a una sustancia pura se debe tener en cuenta principalmente la presión atmosférica, la cual varía con la altitud y la temperatura ambiental (e incluso podría cambiar inclusive con el estado del tiempo, meteorológicamente hablando), por lo tanto la temperatura de ebullición también varía.

Si la presión ambiental desciende (tal como ocurre cuando la muestra se somete a vacío o alto vacío) la sustancia pura ebullicirá a una menor temperatura. Además, se debe tener en cuenta que cuando no se

trabaja a la presión normal es necesario hacer una corrección a la temperatura observada usando la ecuación de Sydney-Young.

$$\Delta T = K(760 - P)(273 + T_0) \quad \text{Ecuación de Sydney - Young}$$

En la cual:

ΔT Corrección que debe hacerse sobre la temperatura observada.

T_0 Temperatura observada en °C

P Presión atmosférica del sitio de trabajo en mmHg

K Constante que para líquidos asociados toma un valor de 0,0001, y para no asociados de 0,00012


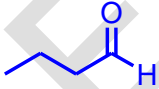

Por otra parte, la polaridad de las sustancias influye notoriamente en los puntos de ebullición de las sustancias. Por ejemplo, las estructuras con grupos carboxilo que además de tener fuerzas de interacción de puentes de hidrógeno tienden a dimerizarse aumentando su punto de ebullición; este efecto, aunque menos marcado, también se presenta en alcoholes (Figura 2).



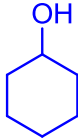


Figura 2. Puentes de hidrógeno compuestos carboxílicos y alcoholes.

También es importante recordar que en igualdad de las demás condiciones, una sustancia de mayor peso molecular tendrá mayor punto de ebullición que una de menor peso molecular y viceversa, lo cual se observa experimentalmente cuando se evalúan las diferentes series homólogas.

Tabla 19. Compuestos con masas moleculares semejantes donde se observa la relación del punto ebullición con la presencia y magnitud de las fuerzas dipolares.

Compuesto	Nombre IUPAC	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
	Pentano	C ₅ H ₁₂	72	36,1
	Butiraldehído	C ₄ H ₈ O	72	76,6
	Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74	117,6

	<i>n</i> -Heptano	C ₇ H ₁₆	100	175,8
	Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84	80,7
	Ciclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	100	161,84

En cuanto a la forma de las moléculas, se encuentra que moléculas esféricas tienen puntos de ebullición menores por su menor interacción intermolecular en la disolución que otras que tengan mayor área superficial de interacción en relación con su misma masa molecular.

5.4 Materiales

Capilares, $d = 1 \text{ mm}$, $l = 8\text{-}10 \text{ cm}$

Tubos de ensayo, $d = 5 \text{ mm}$, $l = 8 \text{ cm}$

Alambre de cobre

Mechero

Baño para calentamiento

Termómetro

Soporte

Pinza para tubos

Pinza para termómetro

Cuentas (piedras) de ebullición

5.5 Sustancias

Aceite mineral

Muestras conocidas

5.6 Procedimiento

Hay varios métodos para la determinación de los puntos de ebullición dependiendo de la cantidad de muestra de que se disponga. Para volúmenes micro se utiliza el método del capilar que es más exacto que el de micro reflujo. Si se dispone de un equipo de destilación, se necesitará la mitad del volumen del matraz de destilación.

En este caso el profesor dará las pautas a seguir en la práctica, incluyendo la selección de las muestras a trabajar durante el desarrollo del experimento, de modo que exista orden y que se puedan alcanzar los objetivos propuestos inicialmente.

5.6.1 Método del capilar

Cerrar un capilar dos centímetros por encima del fondo y sumergirlo con la parte cerrada hacia arriba en un tubo de ensayo de 5mm de diámetro y 8 centímetros de longitud, donde previamente se han colocado mínimo 5 gotas del líquido.

Amarrar el tubo (preferiblemente con un alambre de cobre) al termómetro, de tal manera que el líquido quede a la altura del bulbo de mercurio; sumergir el conjunto en el baño calefactor. Hacer las respectivas anotaciones en la bitácora y tener en cuenta que a medida que la temperatura se eleva, el aire contenido en el capilar sale del mismo. Cuando se sobrepasa el punto de ebullición este lento burbujeo se detiene, pues el vapor del líquido problema llena el capilar, y puede observarse en el capilar la salida rápida de una corriente de burbujas.

Retirar el mechero para que la muestra se enfríe; la velocidad del burbujeo disminuye gradualmente. Cuando la presión de vapor por dentro y fuera del capilar iguale la presión atmosférica, cesa el desprendimiento de burbujas y el líquido asciende por el capilar. En este momento se lee la temperatura, que corresponde a la temperatura de ebullición a la presión del sitio de trabajo; por tanto, no olvidar hacer la respectiva corrección debida a la diferencia de presión.

5.6.2 Método del microrreflujo

En un tubo de ensayo pequeño colocar 10 a 20 gotas del líquido, adicionar pequeños pedazos de porcelana (o piedras de ebullición) para facilitar la formación de burbujas permitiendo que el líquido hierva normalmente y no salte.

Sujetar el tubo de ensayo con una pinza a un soporte.

Colocar el termómetro dentro del tubo de ensayo a una altura de 0,5 cm por encima del nivel del líquido; sujetar el termómetro con una pinza de tal manera que no toque las paredes del tubo.


Calentar el líquido a ebullición; la temperatura comenzará a aumentar gradualmente y en las cercanías del punto de ebullición de la muestra, la temperatura tenderá a estabilizarse.

El punto de ebullición se determina cuando los vapores se elevan y se observa un anillo de condensación (reflujo) sobre el bulbo del termómetro y hay goteo desde éste (El bulbo del termómetro debe encontrarse inmerso en el vapor).

5.7 Disposición final de los residuos generados en la práctica

Tabla 20. Disposición final de los residuos generados en la práctica.

Sustancia o mezcla	Recipiente rotulado
Aceite mineral	Recipiente para aceite usado
Muestras conocidas	Sustancias Tóxicas o Corrosivas

Escuela de Química Facultad de Ciencias	 Universidad Industrial de Santander	MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA	Código: MFOQ-OR.01
			Versión: 01
			Página 52 de 99

5.8 Consultar antes de la práctica

En el método del capilar, ¿por qué la temperatura de ebullición se da en el momento cuando el líquido asciende por el capilar?

¿Dónde hervirá más rápido un litro de leche: en la cima del Everest ($P_{atm} = 265 \text{ torr}$), en la luna ($P_{atm} = 20 \text{ torr}$) o en Bucaramanga ($p_{atm} = 640 \text{ torr}$)? Justifique su respuesta.

De una explicación que justifique las diferencias en los valores de los puntos de ebullición de las aminas isómeras: *n*-propilamina (49 °C), trimetilamina (3 °C) e isopropilamina (31.9 °C).

5.9 Referencias bibliográficas

Durst, H. D.; Gokel, G. W. Química Orgánica Experimental. Editorial Reverté, Barcelona, 1985. Reimpresión, 2004.

HOJA DE RESULTADOS

Laboratorio I de Química Orgánica
Práctica N° 5. Determinación del punto de ebullición

Grupo N°: _____

Nombre de los integrantes:

Fecha: _____

Tabla 21. Punto de ebullición medido de las muestras conocidas.

<i>Sustancia Líquida</i>	<i>Punto Ebullición normal, T (°C)</i>	<i>Punto Ebullición medido, T (°C)</i>	<i>Punto Ebullición corregido, T (°C)</i>	<i>Error* (%)</i>
A 1				
B 2				
C 3				

* Porcentaje calculado empleando la siguiente ecuación: $\% \text{ Error} = \frac{T_{EM} - T_{EC}}{T_{EC}} \times 100$

6 REACTIVIDAD Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS

Tipo de práctica:	Duración:	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	5 horas	

6.1 Objetivos

Comprobar semejanzas y diferencias en las propiedades fisicoquímicas y de espectroscopia en la región infrarroja de Alcanos, Alquenos y Aromáticos

Caracterizar empleando diferentes ensayos cualitativos los grupos funcionales presentes en muestras de hidrocarburos conocidas y desconocidas.

6.2 Conceptos relacionados

Solubilidad, densidad, combustión, fuerza intermolecular de atracción, radicales libres, insaturación, adición electrofílica y sustitución nucleofílica.

6.3 Fundamento teórico

Las características principales de los hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos) es su “inercia química”, es decir, su escasa reactividad, mientras que los hidrocarburos insaturados (alquenos, alquinos) son muy reactivos. Un lugar aparte merecen los hidrocarburos aromáticos, los cuales se caracterizan por tener un sistema de dobles enlaces deslocalizados, cuya resonancia le imparte una estabilidad especial al anillo. Por tanto, son considerados compuestos insaturados que no dan las típicas reacciones de adición y oxidación típicas de los alquenos.

Los alcanos presentan solamente enlaces sencillos. A temperatura ambiente, los alcanos desde el metano hasta el butano son gases, del pentano al heptadecano son líquidos, mientras que aquellos que tienen más de diecisiete (17) átomos de carbono son sólidos. Los alcanos son compuestos no polares, por lo tanto, son solubles en compuestos no polares o escasamente polares. Por otra parte, estos hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos) son insolubles en ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y en soluciones acuosas de hidróxido de sodio (NaOH) al 10 % (p/v), y además, poseen valores de densidad inferiores a la densidad del agua.

Los hidrocarburos saturados arden en el aire con llama poca luminosa (oxidación). La mezcla de alcano y oxígeno aparentemente no reacciona a temperatura ambiente, pero en presencia de una chispa o llama que suministre la energía de activación ocurre la reacción de combustión. Otra de las reacciones características de los alcanos se lleva a cabo bajo condiciones de luz ultravioleta o altas temperaturas. Además, los hidrocarburos saturados sufren reacciones de sustitución por el mecanismo de radicales libres para formar haloalcanos y haluros de hidrógeno. Por otro lado, las soluciones de permanganato de potasio (KMnO_4), ácido nítrico concentrado (HNO_3) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) no producen una reacción visible a temperatura ambiente, pero cuando se aplica calor, se produce una mezcla de productos de oxidación, en el caso de los compuestos hidrocarbonados cíclicos que rompen el anillo y forman compuestos dicarboxílicos.

Los compuestos insaturados

La principal diferencia entre los alquenos y los alcanos radica en que los primeros contienen insaturaciones; la falta de dos átomos de hidrógeno en el alqueno da lugar a la fórmula general C_nH_{2n} . La mayor parte de sus propiedades físicas son casi iguales pero la reactividad química es evidentemente diferente.

Los alquenos que tienen entre 5 a 18 átomos de carbono son líquidos, son insolubles y menos densos que el agua. Los puntos de ebullición de dichos alquenos suelen ser similares a la del alcano correspondiente pero difieren significativamente en el punto de fusión, debido a que los alquenos pueden presentar isomería *cis-trans*, diferencia que afecta sus propiedades fisicoquímicas. Así, se puede esperar que los isómeros *cis* posean puntos de fusión inferiores a los de sus isómeros *trans*.

La reactividad de los alquenos se debe principalmente a que posee un doble enlace $\text{C}=\text{C}$, donde hay una densidad electrónica superior a la de un enlace sencillo $\text{C}-\text{C}$. Dicho exceso confiere a los alquenos un carácter nucleofílico y hace muy propenso al doble enlace a ataques con electrófilos. Por ende, los alquenos reaccionan con halógenos (cloro, bromo, yodo), dando lugar a dihalogenuros vecinales. De hecho, la adición bromo es la base de un ensayo cualitativo útil que indica la presencia de un doble enlace o insaturación en una sustancia orgánica.

Otras de las reacciones características de los alquenos es la formación de halogenuros de alquilo, los cuales pueden prepararse por adición de ácido clorhídrico o bromhídrico a los correspondientes alquenos; de manera análoga la adición de agua a un alqueno en presencia de un catalizador ácido da lugar a un alcohol.

La hidrogenación de alquenos da lugar a su alcano correspondiente por reacción con hidrógeno gaseoso en presencia de catalizadores de platino (Pt) o paladio (Pd).

Los electrones de los enlaces pi (π) también son susceptibles de reaccionar con agentes oxidantes. Cuando un alqueno se trata con solución diluida y neutra de permanganato de potasio (KMnO_4) en frío produce un glicol vecinal; la oxidación con solución concentrada y caliente origina ruptura a través del doble enlace

oxidándose cada carbono del doble enlace a un ácido carboxílico, si es un carbono terminal a CO_2 y si es un carbono del doble enlace unido a dos grupos alquilo se oxida a cetona.

Compuestos aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos pueden ser mononucleares como el benceno y polinucleares como el naftaleno. Los compuestos aromáticos cumplen la regla de Hückel (sistemas cíclicos y planos que contengan $(4n+2)$ electrones pi (π) conjugados, siendo $n=0, 1, 2, \dots$).

Los hidrocarburos aromáticos son insolubles en ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y frío y en solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) al 10 % (p/v); al tener pesos moleculares relativamente bajos, son menos densos que el agua. Las reacciones más importantes de los hidrocarburos aromáticos y sus derivados son las de sustitución electrofílica, generalmente catalizadas por ácidos de Lewis.

El núcleo del benceno es muy resistente a la oxidación con soluciones calientes de permanganato de potasio (KMnO_4) y ácido crómico, sin embargo, cuando hay grupos alquilo presentes (metilo, etilo, etc.) con un átomo hidrógeno en el carbono bencílico, son oxidados a ácidos carboxílicos. El núcleo de benceno por su naturaleza insaturada, de acuerdo a las condiciones puede reaccionar por adición cuando se trata con $n\text{Cl}_2$ en presencia de luz o peróxido de benzoilo generando hexaclorociclohexano.

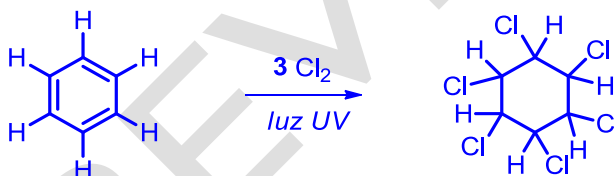


Figura 3. Cloración del benceno catalizada por luz ultravioleta

Principios de espectroscopia IR: asignación de bandas de absorción para hidrocarburos

En una primera aproximación de frecuencias observadas, es una característica de enlace y es prácticamente independiente del resto de la molécula.

Esta premisa establecida por vía experimental con cientos de moléculas conteniendo enlaces C-H demostró la existencia de una banda de absorción a 2900 cm^{-1} (tensión del C-H) y de otras bandas alrededor de 1450 cm^{-1} (flexión del C-H). Estas frecuencias de vibración (representadas en el espectro comúnmente en unidades inversas correspondientes a número de onda) del C-H están influenciadas ligeramente por la relación de enlace C-H a la molécula como un todo, por lo que la frecuencia de las bandas de absorción puede emplearse para indicar el grado de saturación del átomo de carbono al que está unido el hidrógeno o si el C-H aparece en un grupo CH, CH_2 o CH_3 .

Tabla 22. Bandas de absorción de los hidrocarburos



Grupo Funcional	Número de onda (cm^{-1})	Observaciones
Alcanos y Cicloalcanos		
-CH ₃	2962 ± 10 2872 ± 10	Doblete debido a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del C-H
	1450 ± 10	Deformación asimétrica del C-H
	1380; 1370	Deformación simétrica del C-H, mayor frecuencia si está en C=C
-CH ₂	3050	Vibración asimétrica de ciclopropano
	2926 ± 5	Vibración asimétrica del átomo de H
	2853 ± 5	Vibración simétrica del átomo de H
	1465 ± 15	Flexión C-H (aguja)
	1350-1150	Torsión del C-H
C-H	1100-700	Balaceo del C-H
-C(CH ₃)	2890 ± 10	Tensión C-H
	1397-1370 1250-1206	Doblete de la deformación del C-H Vibración del esqueleto C-C
Alquenos		
=CH ₂	3080 ± 20 2985 ± 12	Vibración de tensión del grupo metileno olefínico asimétrico y simétrico
=C-H	3020	Vibración de tensión del C-H olefínico
-C=CH ₂	3080 ± 10	Doblete tensión asimétrico (vinilo)
H(R ₁)C=C(R ₂)H	1680-1665	Tensión de C=C disustituido (<i>trans</i> - <i>cis</i>)
Alquinos		
≡C-H	3300-3270	Vibraciones de tensión ≡C-H
R-C≡C-H -C≡C-H	2260-2100 2140-2100 700-610	Banda débil de tensión de C≡C terminal Banda deflexiones de cadena

Continuación de la tabla...

Grupo Funcional	Número de onda (cm^{-1})	Observaciones
Compuestos aromáticos		
=C-H	3030	Vibración de tensión
C=C	1650-1450	Vibración del anillo conjugaciones
-C-H	1275 y 960	Vibración de flexión en el plano
C-H del benceno	671	Flexión del C-H fuera del plano en el benceno sustituido
Benceno monosustituido		
Benceno monosustituido	770-730 710-690	Bandas de intensidad media o fuerte
Benceno disustituido		
1,2	770-735	Bandas de intensidad media o fuerte
1,3	810-750 710-690	

1,4	833-810	
Benceno trisustituido		
1,2,3	810-750 745-705	Bandas de intensidad media o fuerte
1,2,4	825-805 885-870	
1,3,5	865-810	
	730-675	

6.4 Materiales

Tubos de ensayo
Pipetas de 1 y 5 mL
Espátula
Termómetro
Tubos para punto de ebullición

Mechero
Varilla de vidrio
Gradilla para tubos de ensayos
Papel aluminio
Refractómetro

6.5 Sustancias

Cloroformo (CHCl_3)
Bromo en tetracloruro de carbono
Acetona
Ciclohexano
Ciclohexeno
Muestras Problema

Tricloruro de aluminio (AlCl_3)
Ácido sulfúrico concentrado
Permanganato de potasio (solución al 2 %)
n-Heptano
Tolueno

6.6 Procedimiento

6.6.1 Pruebas de solubilidad

Cada subgrupo de 2 estudiantes deberá consignar las propiedades físicas de los hidrocarburos según la información requerida en la hoja de resultados del presente informe, Tabla 24.

a) Solubilidad en agua: colocar máximo 0,5 mL de cada muestra en tubos de ensayo rotulados. Agregar uno a uno, 2 mL de agua, agitar, dejar reposar, observar y registrar los datos: Soluble (S), Insoluble (I), Parcialmente soluble (PS).

b) Solubilidad en ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y frío: Colocar en uno de los 5 tubos de ensayos marcados 0,5 mL de H_2SO_4 , adicionar gota a gota y con agitación 2 gotas de cada hidrocarburo en el interior de los tubos con ácido, observar la solubilidad.

Tener como precaución al momento de descartar la solución ácida, vaciar lentamente sobre agua fría y luego verter en el recipiente preestablecido.

c) Índice de Refracción: los valores del índice de refracción son útiles para excluir determinados compuestos, entre los que se consideran probables en la identificación de una sustancia desconocida; en el visor se lee hasta la tercera cifra decimal, la cuarta se determina con aproximación.

6.6.2 Reactividad de los hidrocarburos

Cada subgrupo debe completar la Tabla 25 de las propiedades químicas de los hidrocarburos según las siguientes indicaciones.

a) $AlCl_3/CHCl_3$: mezclar 1 mL de cloroformo en un tubo de ensayo (limpio y seco) con dos gotas de hidrocarburo, agitar y agregar en otro tubo de ensayo 0,5 g de cloruro de aluminio anhidro ($AlCl_3$), sublimarlo por calentamiento en la llama directa y dejar enfriar, observar sobre la superficie del sólido sublimado al contacto con la solución de cloroformo con cada hidrocarburo si hay aparición de alguna coloración, realizar un blanco respectivo para comparar.

b) Bromo en tetracloruro de carbono al 4 % (v/v), en la oscuridad y en la luz: Agregar 1 mL de cada uno de los hidrocarburos en tubos de ensayos identificados (limpios y secos), adicionar 5 gotas de Br_2/CCl_4 al 4 % (v/v), agitar y transferir la mitad de la solución en otro tubo de ensayo envuelto en papel aluminio para protegerlo de la luz; proceda a colocar los tubos envueltos en un lugar oscuro y los otros exponerlos durante 10 minutos a la luz del sol o una lámpara ultravioleta.

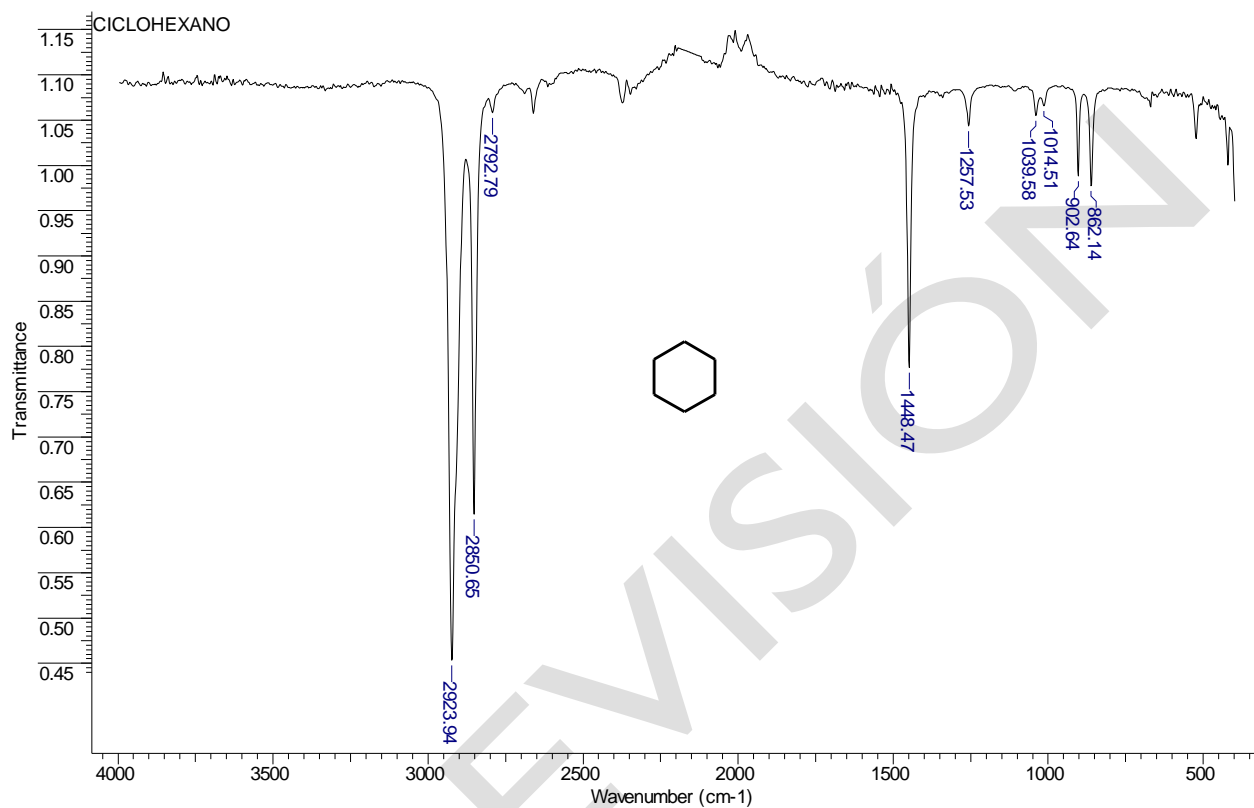
c) Permanganato de potasio ($KMnO_4$) al 2 % (p/v) y frío: En un tubo de ensayo adicionar 5 gotas del hidrocarburo y agregar dos gotas de solución de permanganato de potasio ($KMnO_4$) al 2 % (p/v) en agitación. Observar si se produce decoloración del color púrpura del $KMnO_4$ entre 30 a 60 segundos después de la adición. Considere el ensayo negativo si no hay decoloración a los 5 minutos siguientes de la adición.

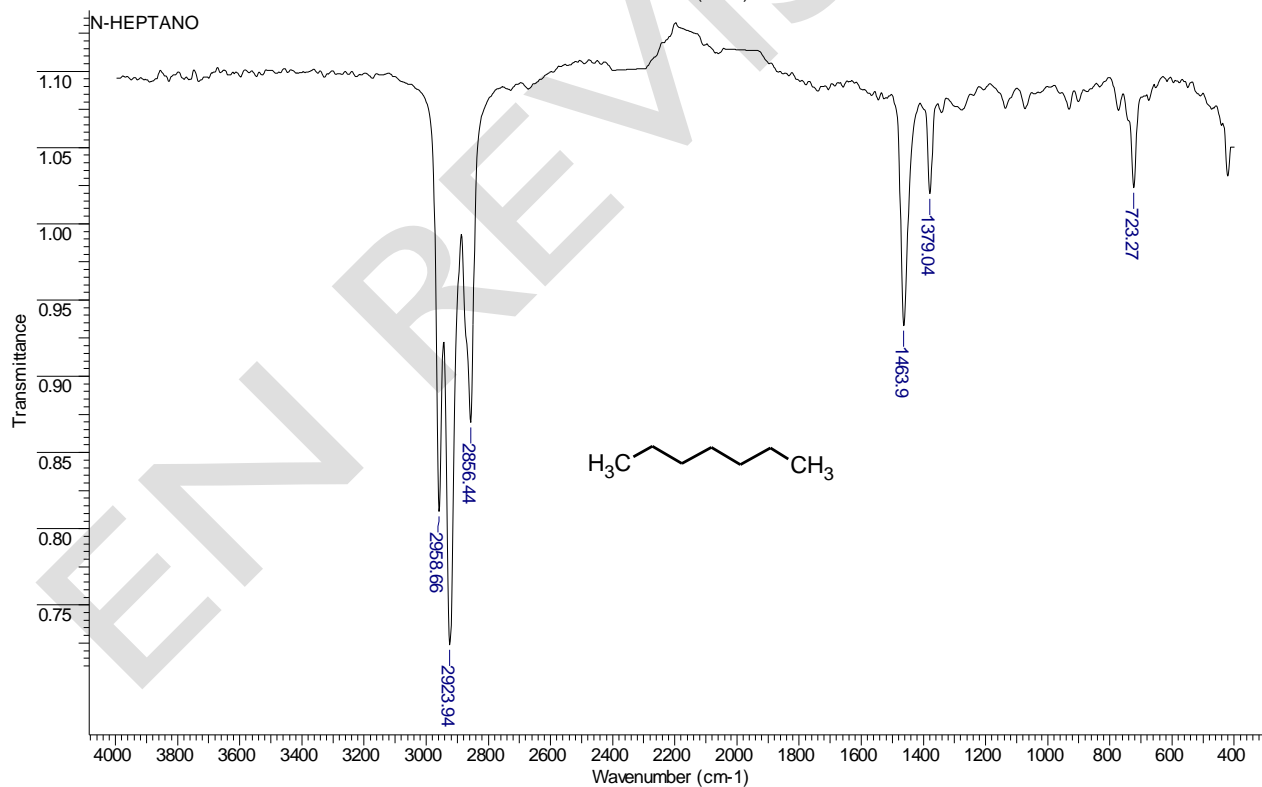
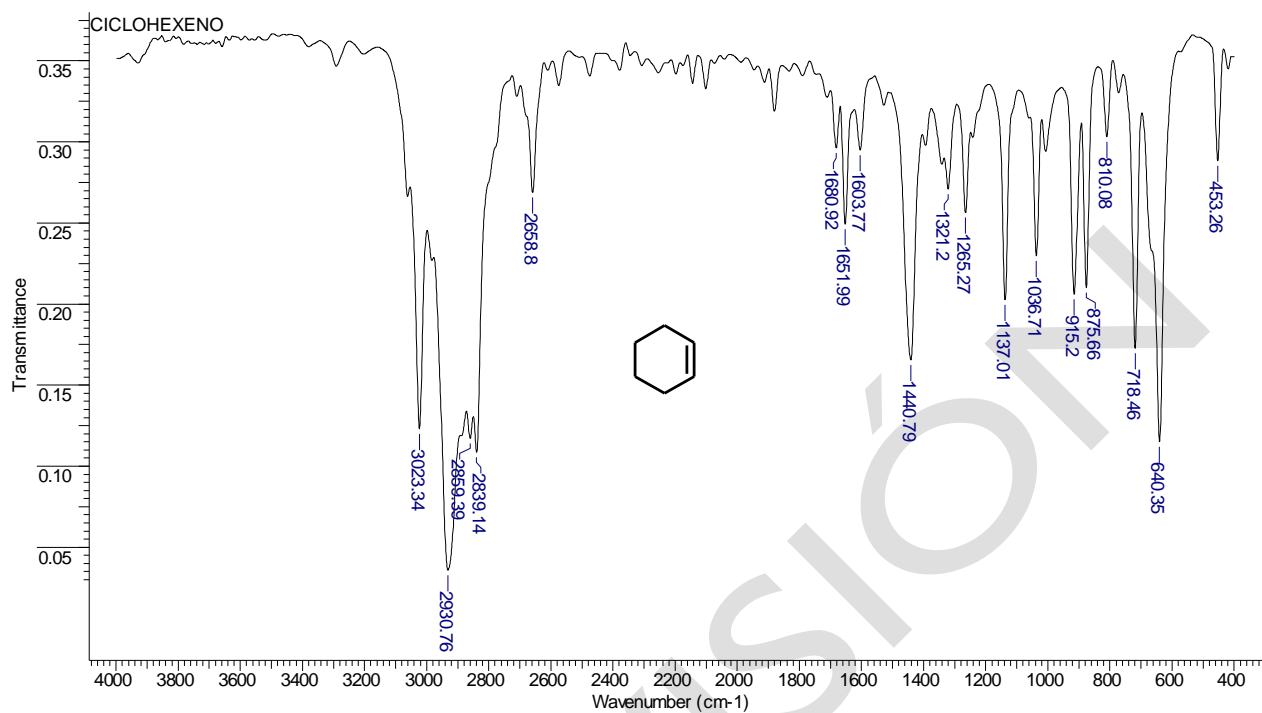
d) Combustión: utilizando la campana de extracción, colocar en una espátula unas gotas (máximo 3 gotas) del hidrocarburo. Colocarlo en la llama del mechero hasta la ignición, retirar del mechero y observar si la llama sobre el material en combustión es azul o luminosa (amarilla) y si se produce o no humo negro (combustión incompleta).

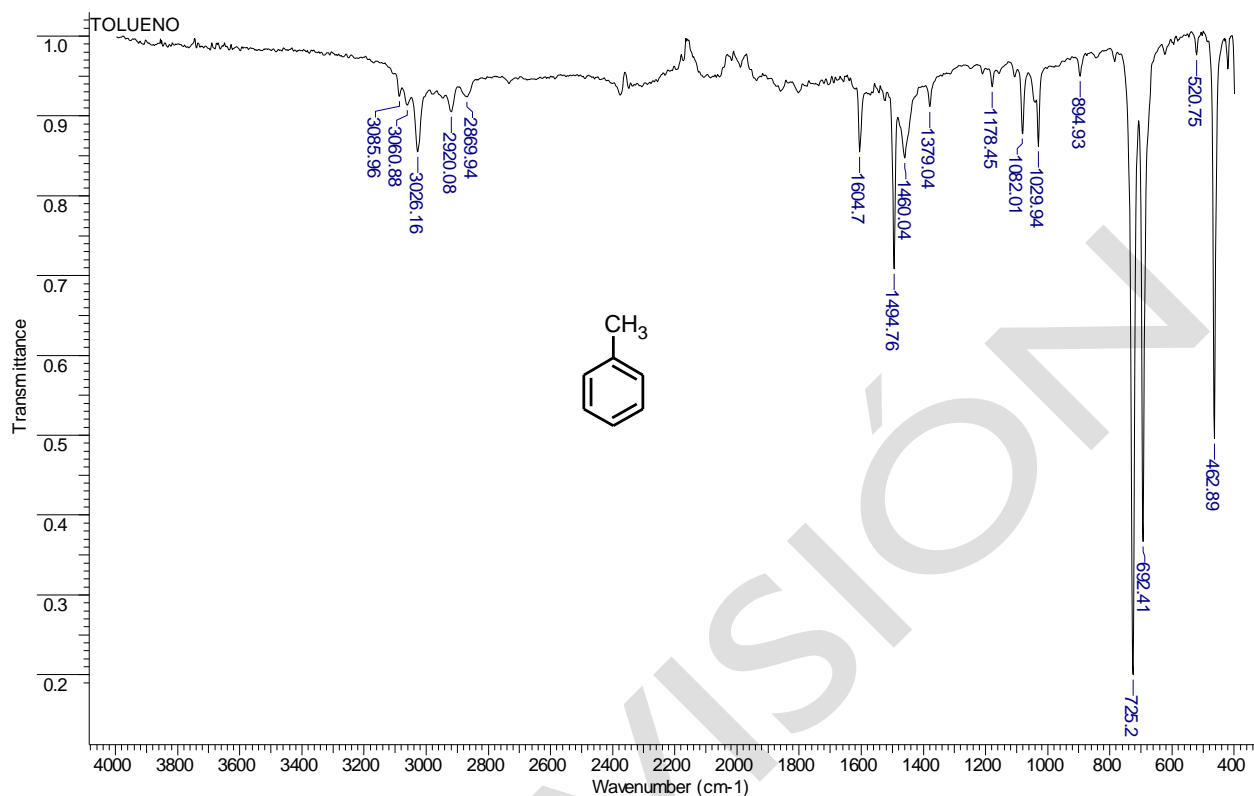
6.6.3 Caracterización de los hidrocarburos utilizando espectro IR.



a) Con la revisión de los principios básicos de la espectroscopia infrarroja, analizar los espectros de las familias de los hidrocarburos (*n*-heptano, ciclohexano, ciclohexeno y tolueno).







b) Cada subgrupo, después entregar las tablas de caracterización de las propiedades físicas y químicas de cada tipo de hidrocarburo y de la muestra problema asignada, debe tomar el espectro IR de la muestra problema asignada; en el espectro asigne las bandas principales de absorción, completar la información obtenida de las propiedades físicas y químicas; identificar la sustancia desconocida (reportando hasta 3 nombres de posibles sustancias), justificando la respuesta.

6.7 Disposición final de los residuos generados en la práctica

Tabla 23. Disposición final de los residuos generados en la práctica.

<i>Sustancia o mezcla</i>	<i>Recipiente rotulado</i>
Disoluciones acuosas ácidos	Sustancias corrosivas
Disoluciones en solventes orgánicos	Sustancias tóxicas
Disoluciones de solventes CLORADOS	Residuos de solventes HALOGENADOS
Muestras desconocidas	Sustancias tóxicas o corrosivas

6.8 Consultar antes de la práctica

¿En qué concentración de H_2SO_4 se disuelve el hidrocarburo aromático? ¿Cuál es el intermediario formado? Realizar la reacción.

¿En qué se basa la reacción de $(AlCl_3)/(CHCl_3)$, como se llama esta reacción y cuál o cuáles tipos de hidrocarburos lo harán?

¿En qué se basa la reacción de (Br_2/CCl_4) ? Escribir los mecanismos que explican cuál es la forma en que el bromo entra en cada hidrocarburo

¿Qué ocurriría si la solución del $KMnO_4$ se calienta en la adición de cada uno de los hidrocarburos? Escribir las reacciones que la expliquen.

6.9 Referencias bibliográficas

Brewster, R. Q.; Mc. Ewen, W. E.; van der Werf, C. A. Curso Práctico de Química Orgánica, 2da ed. Editorial Alhambra, Madrid, 1970. Pág. 308-314.

Conley, R. T. Infrared Spectroscopy. Allyn & Bacon, Boston, 1972. Page 94-126.

Durst, H. D.; Gokel, G. W. Química Orgánica Experimental. Editorial Reverté, Barcelona, 1985. Reimpresión, 2004. Pág. 167-186.

HOJA DE RESULTADOS _ INFORME PARCIAL (Página 1 de 2)

Laboratorio I de Química Orgánica

Práctica N° 6. Reactividad y caracterización de grupos funcionales de hidrocarburos

Grupo N°: _____

Nombre de los integrantes:

Fecha: _____

Tabla 24. Propiedades físicas de los hidrocarburos analizados.

<i>Sustancia</i>	Alcano	Cicloalcano	Alqueno	Aromático	Muestra problema
Estado físico					
Olor					
Solubilidad en agua					
Solubilidad en H₂SO₄					
Índice de refracción					

HOJA DE RESULTADOS _ INFORME PARCIAL (Página 2 de 2)

Laboratorio I de Química Orgánica

Práctica N° 6. Reactividad y caracterización de grupos funcionales de hidrocarburos

Grupo N°: _____

Nombre de los integrantes:

Fecha: _____

Tabla 25. Propiedades químicas de los hidrocarburos analizados

Sustancia	Alcano	Cicloalcano	Alqueno	Aromático	Muestra problema
$\text{AlCl}_3/\text{CHCl}_3$					
Br_2/CCl_4 solución al 4 % v/v (oscuridad)					
Br_2/CCl_4 solución al 4 % v/v (luz)					
KMnO_4 solución al 2 % p/v (frío)					
Combustión					

7 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ALCOHOLES, FENOLES Y ÉTERES

Tipo de práctica:	Duración:	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	5 horas	

7.1 Objetivos

Comprobar la miscibilidad en agua de algunos alcoholes (de bajo peso molecular y la poca solubilidad de aquellos con alto peso molecular), de fenoles y de éteres.

Diferenciar los alcoholes (primarios, secundarios y terciarios) de los fenoles.

Diferenciar los éteres alifáticos de los hidrocarburos; diferenciar los éteres alquílicos de los ariléteres y alquilariléteres.

7.2 Conceptos relacionados

Sustitución nucleofílica, oxidación, reacción de eliminación, reacción de esterificación.

7.3 Fundamento teórico

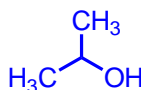
7.3.1 Propiedades físicas de los alcoholes

Los alcoholes primarios son aquellos en que el átomo de carbono unido al grupo hidroxilo (-OH) solo se halla enlazado a otro átomo de carbono. En el alcohol secundario, el carbono que une al grupo hidroxilo está unido directamente a otros dos carbonos. El alcohol terciario se caracteriza porque el carbono que contiene el grupo hidroxilo está totalmente sustituido por carbonos.



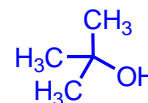
1-butanol

alcohol primario



2-butanol

alcohol secundario



2-metil-2-propanol

alcohol terciario

7.3.2 Propiedades físicas de los fenoles

Los fenoles son mucho más ácidos que los alcoholes (se pueden considerar como otro grupo de ácidos); aunque el grupo funcional parece idéntico en ambos casos (-OH), los fenoles presentan mayor carácter ácido debido a la estabilización del anión formado una vez se ha perdido el protón. La acidez relativa de alcoholes y fenoles viene determinada por la diferencia de estabilidad de los aniones resultantes. La ionización ocurre en ambos casos, pero el ion fenóxido está mucho más estabilizado por resonancia que el anión alcóxido.

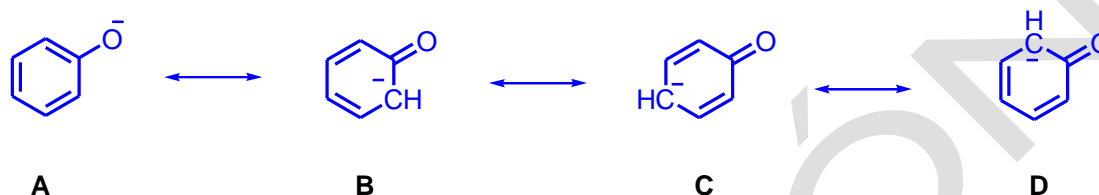
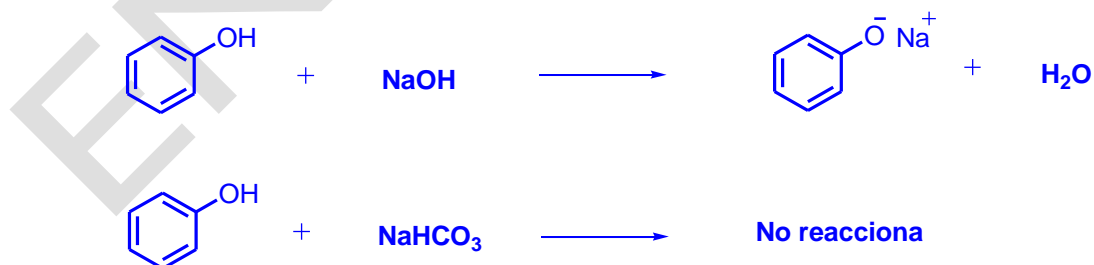


Figura 4. Híbridos de resonancia del anión fenóxido.

Cuando sobre el anillo existe un sustituyente capaz de estabilizar la carga negativa (en posición *orto* o *para*), la acidez del fenol se verá aumentada debido a que se acrecienta la estabilidad de su base conjugada. Por ejemplo, un grupo nitro unido en la posición *orto* (C2) o *para* (C4) del anillo aromático estabilizará la carga negativa como se presenta en la estructuras B/D y **C respectivamente**; por eso los nitrofenoles suelen ser más ácidos que compuestos fenólicos no sustituidos.

Los fenoles más frecuentes en la química orgánica son aquellos que poseen sustituyentes alquilo, alcóxido, nitro y haluros, puesto que todos, con excepción de los derivados nitrados, tienen pKa similares a los del fenol. Además son solubles en solución acuosa de hidróxido de sodio ($\text{NaOH}_{(\text{ac})}$) al 5 o 10 % p/v, pero no son solubles en disoluciones acuosas de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) al 5 % p/v.

Los fenoles solubles en agua también lo serán en disolución de bicarbonato, pero no habrá desprendimiento de CO_2 . En consecuencia, es posible distinguir la mayor parte de los fenoles de los ácidos carboxílicos.



Esquema I. Reacción de los fenoles con bases.

7.3.3 Propiedades físicas de los éteres

Los compuestos mono funcionales del tipo éter, los ésteres, las cetonas, los aldehídos, los nitrilos, las amidas, los ácidos y las aminas, en su conjunto, presentan el límite superior de solubilidad en agua alrededor de 5 átomos de carbono; este límite se ha determinado por las proporciones de disolvente y soluto que se están usando en las marchas analíticas y a la tendencia de estos compuestos a formar hidratos.

7.3.4 Propiedades Químicas

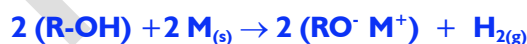
7.3.4.1 Propiedades químicas de los alcoholes

Clasificación preliminar de los alcoholes

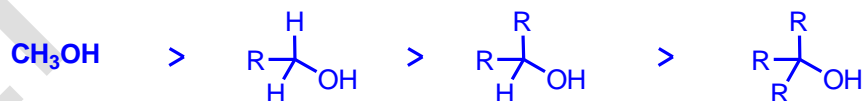
Si en los ensayos preliminares 1 mL del compuesto en 10 mL de agua (asegúrese que el pH este neutro) decolora 2 gotas de una solución de KMnO_4 al 2 % y da negativa (-) la adición de bromo en CCl_4 , se puede sospechar que el compuesto es un alcohol primario o secundario (puede usarse acetona si el compuesto es insoluble en agua y es importante tener en cuenta que los alcoholes decoloran el permanganato en estas condiciones, solo después de 5 minutos). El ensayo sería positivo (+) si desaparece el color violeta y se forma un precipitado pardo de MnO_2 . La reactividad varía con el pH de la solución.

Reacciones ácido-base

Estas reacciones implican el rompimiento del enlace oxígeno-hidrógeno, por la acción de un metal activo (M), como sodio (Na) o potasio (K).



El orden de reactividad decreciente es:



El ensayo se basa en que muchos grupos funcionales que contienen un átomo de hidrógeno unido a uno de oxígeno, nitrógeno o azufre, reaccionan con sodio metálico desprendiendo hidrógeno. El inconveniente que presenta este ensayo es que debe hacerse con compuestos neutros, debido a que las sustancias ácidas reaccionan fácilmente con el sodio.

Otro inconveniente es que pequeñas cantidades de humedad interfieren en la lectura de la prueba, ya que ocurre desprendimiento de un poco de hidrógeno por la reacción del metal con la humedad absorbida.

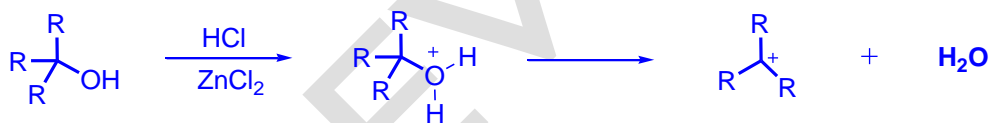
Reacciones de sustitución nucleofílica, Ensayo de Lucas

Este tipo de reacción implica la ruptura del enlace carbono-oxígeno, en presencia de un reactivo nucleófilo bueno:



Esta prueba sirve solamente para diferenciar alcoholes solubles en el reactivo (alcoholes hasta con 6 átomos de carbono y algunas moléculas polifuncionales). Los alcoholes terciarios, secundarios y primarios pueden diferenciarse a través del ensayo de Lucas. El reactivo es una combinación del ácido clorhídrico y cloruro de zinc (ZnCl_2). El cloruro de zinc actúa como catalizador y acelera la reacción del cloruro de hidrógeno con el grupo hidroxilo del alcohol, para formar los respectivos cloruros de alquilo, insolubles en agua.

Cuando se mezcla la solución acuosa de cloruro de zinc-HCl con un alcohol terciario soluble en agua, su función hidroxilo se protona y se pierde agua. El carbocatión resultante reacciona con el ión cloruro. El cloruro de alquilo se evidencia por la aparición de una turbidez y se separa como una capa en el fondo del tubo diferenciada por ser insoluble en agua. En alcoholes terciarios la reacción es inmediata.



Los alcoholes secundarios solubles reaccionan a los 2 o 3 minutos. Los alcoholes primarios reaccionan después de mucho tiempo (10-15 minutos o más) y se considera que no reaccionan debido a que el cloruro es un reactivo nucleofílico débil para promover la reacción por desplazamiento y el ión carbonio primario es muy inestable para que la reacción se realice por ionización.

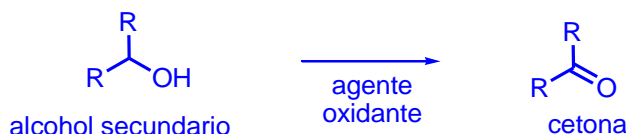
¡Atención! Si los alcoholes son insolubles en el reactivo de Lucas se formarán emulsiones, las cuales gradualmente se separan dando la apariencia de que se ha formado un cloruro, generando así un falso positivo.

Reacciones de oxidación

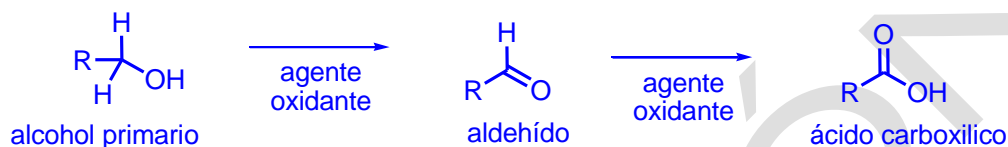
Estas reacciones implican un aumento en el número de átomos de oxígeno o disminución del número de átomos de hidrógeno en torno al carbono del grupo funcional $-\text{CR}_2-\text{OH}$.

Los alcoholes terciarios no se oxidan con facilidad, ya que la oxidación implicaría la ruptura de un enlace carbono-carbono, la cual en principio requiere altas temperaturas.

Un alcohol secundario puede oxidarse a una cetona dando un pH neutro.

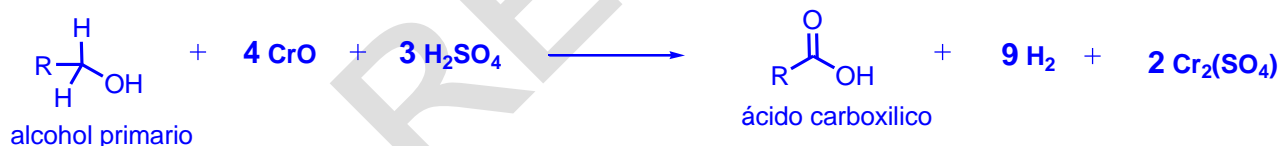


Un alcohol primario, se oxidará al correspondiente aldehído, el cual a su vez se oxida al ácido carboxílico.



Si el oxidante es KMnO_4 , la reacción será lenta con alcoholes 1°, 2°, decolorando el KMnO_4 , dando un precipitado pardo de MnO_2 . **Recuerde:** Cuando el alcohol es insoluble en agua, disuelva 2 gotas del compuesto en 2mL de acetona hasta disolución.

Existen algunos reactivos donde el agente oxidante es el cromo. El trióxido de cromo en disolución de H_2SO_4 (1 gota) se emplea también para la diferenciación de los tipos de alcoholes: en presencia de alcoholes terciarios permanece el color amarillo-naranja, (no reacciona), pero en presencia de alcoholes secundarios reacciona dando productos neutros y finalmente en presencia de alcoholes primarios da productos ácidos, según las siguientes reacciones.

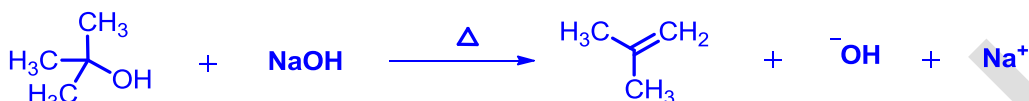
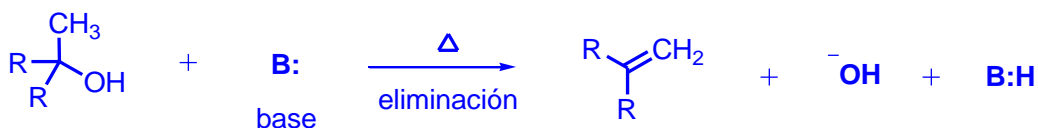


El color amarillo-naranja asociado al cromo (II), se reduce inmediatamente a la sal crómica de color verde propia de la presencia de cromo (III).

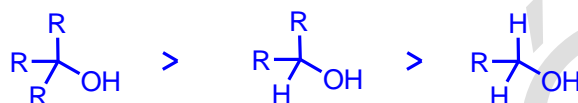
Igual comportamiento se tiene al tratar la muestra con 3mL de solución de dicromato de sodio al 1 % p/v en presencia de 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado después de un suave calentamiento.

Reacciones de eliminación

Estas reacciones requieren la presencia de una base fuerte como KOH y temperaturas relativamente altas.



El orden de reactividad decreciente es:



Reacciones características de algunos derivados de los alcoholes

Un método tradicional de identificación de compuestos orgánicos se da a través de la preparación de derivados; usualmente los productos pueden ser sólidos cristalinos que después de purificar pueden ser caracterizados preliminarmente midiendo su punto de fusión.

Formación de ésteres

Ensayo del salicilato de metilo:

Los alcoholes con los ácidos carboxílicos en presencia de H_2SO_4 como catalizador, pueden dar por calentamiento en baño maría (no a ebullición) por 3 minutos, una reacción de esterificación; para que la reacción se desplace hacia los productos debe agregarse siempre un exceso de alcohol (principio de L'Chatelier).

Ensayo de formación de acetatos

Las sales de ácidos carboxílicos reaccionan fácilmente con los alcoholes primarios en presencia de H_2SO_4 concentrado como catalizador, con calentamiento al baño de maría.

7.3.4.2 Propiedades químicas de los fenoles

¡Precaución! El fenol ocasiona quemaduras en la piel; en caso de accidente, lavar la zona afectada con alcohol o limpiar con polietilenglicol 400.

Ensayo con indicadores

Los fenoles son compuestos ácidos (ver inicio del capítulo) y la mayoría de reacciones que presentan se deben a su considerable acidez. Muchos fenoles no pueden detectarse con el papel indicador rojo congo porque éste vira a un pH relativamente bajo (un color azul indica un pH menor a 4.8, si el color es rojizo

indica un pH mayor a 4.8), pero si dan reacción ácida con el papel tornasol (vira al rojo en un pH de 5.0 y al azul a un pH 8.0)

Ensayo con cloranil en dioxano

El cloranil (2,3,5,6-tetracloro-1,4-quinona) reacciona con muchos fenoles produciendo coloraciones amarillas, anaranjadas o rojas; con las aminas produce otras coloraciones.

Copulación con sales de diazonio

La sal de diazonio se prepara en el momento de usarla, ya que se descompone a temperaturas mayores que 5 °C. Los fenoles y las aminas por copulación forman azocompuestos coloreados o precipitados de color amarillo, naranja, rojo, amarillo verdoso o azul como resultado positivo. Los compuestos que tienen ambos posiciones *orto* y *para* sustituidas no dan reacción.

Ensayo con KOH en presencia de cloroformo

Tabla 26. Diferenciación de fenoles a partir de los colores obtenidos con el reactivo.

Compuesto	Color del CHCl_3	Color del KOH	Color del alcohol absoluto
Fenol	Incoloro	Rosa pálido	Incoloro
α -Natfol	Azul índigo	Azul índigo	Azul oscuro
β -Natfol	Incoloro	Azul muy pálido	Incoloro
Timol	Rojo carmín	Rojo carmín	Rojo fuego
Pirocatecol	Incoloro	Verde-amarillo	Verde-amarillo
Guayacol	-	Rojo violeta	Rojo- violeta
Resorcinol	-	Rojo carmín	Rojo carmín
Orcinol	-	Rojo púrpura	Pardo
Hidroquinona	-	Amarillo	Amarillo-dorado
Pirogalol	-	Pardo	Pardo
Floroglucinol	-	Rojo ladrillo	Amarillo-rosado
Ácido gálico	-	Verde oscuro	Incoloro
Ácido salicílico	-	Amarillo dorado	Amarillo (aserrín)

7.3.4.3 Propiedades químicas de los éteres

Por su poca reactividad, los éteres pueden confundirse con los hidrocarburos y por eso, para la identificación se recurre a algunas pruebas “no específicas para éteres”. Para distinguir éteres alifáticos de hidrocarburos se aplica el ensayo del ferrox. Los ariléteres pueden diferenciarse de los alquiléteres con el ensayo formaldehído-ácido sulfúrico y los alquiléteres son solubles en HCl concentrado por formación de sales de oxonio, mientras que los ariléteres y los alquilariléteres no son solubles.

Ensayo de ferrox

El ferrox, hexatiocianato ferriato férrico ($\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$) es una sal intensamente coloreada que no es soluble en hidrocarburos o sus derivados halogenados, pero si solubiliza en compuestos que contienen átomos de O, S y en algunos casos N. Este ensayo sirve principalmente para diferenciar entre funciones oxigenadas de hidrocarburos, pues los demás compuestos que contienen N, S o X pueden descartarse por el análisis elemental. Los sólidos se ensayan haciendo una solución saturada del compuesto en benceno o en tetracloruro de carbono, el líquido disolverá la sal dando coloración roja o rojo-púrpura si el compuesto tiene O, S y algunas veces N.

7.4 Materiales

Tubos de ensayo
Pipetas de 1 y 5 mL
Espátula
Pera de goma

Placa de calentamiento
Varilla de vidrio
Gradilla para tubos de ensayos
Papel Indicador

7.5 Sustancias


n-Butanol
2-Butanol
2-Metil-2-butanol
Fenol
Sulfato férrico amónico y tiocianato
Éter etílico
Ácido sulfúrico concentrado
Nitrato de amonio cérico
Dioxano
Piridina
Cloranil en dioxano
Acetato de sodio, solución al 10 % p/v

Permanganato de potasio al 0.5 %
Hidróxido de sodio al 5 %
Reactivo de Lucas
Sodio metálico
Cloruro férrico al 1 % p/v en CCl_4
Muestras problemas
 Br_2 al 2 % p/v en CCl_4
Tetracloruro de carbono (CCl_4)
Agua de bromo
p-Nitroanilina en H_2SO_4 al 10 %
Nitrito de sodio al 10 % p/v
Hidróxido de potasio

7.6 Procedimiento

7.6.1 Indicaciones

Cada subgrupo, después entregar la Tabla 27 diligenciada y los demás datos o resultados que no se han indicado en la tabla de caracterización, tanto para las muestras patrones como para las muestras

Escuela de Química Facultad de Ciencias  Universidad Industrial de Santander	MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA	Código: MFOQ-OR.01
		Versión: 01
		Página 74 de 99

problemas asignadas, tomarán el espectro IR de las muestras problemas y de la mano del análisis fisicoquímico escoger entre tres (3) posibles compuestos la identificación de las muestras desconocidas.

Solubilidad de los alcoholes en agua:

Agregar 0,5 mL de cada sustancia en cada tubo de ensayo marcado y adicionar 0,5 mL de agua destilada en cada uno de ellos, agitar fuertemente, observar y registrar si es soluble, no soluble o parcialmente soluble.

Solubilidad de los fenoles en agua:

En un tubo mezclar 0.5 mL de fenol fundido [*PRECAUCIÓN!*] y agregar un volumen igual de agua destilada. Introducir un termómetro y calentar la mezcla en un baño de agua hasta 70 °C (a esta temperatura el fenol y agua son miscibles). La solución se agita suavemente y se deja enfriar lentamente, observar la temperatura a la cual se forma una turbidez en la solución.

Ensayo de Lucas:

Colocar 0,5 mL de cada alcohol y muestra desconocida del alcohol en tubos rotulados, agregar 3 mL del reactivo de Lucas en cada tubo, agitar fuertemente y anotar el tiempo cronometrado en la aparición de la turbidez.

Oxidación con solución de KMnO_4 al 0.5 % (p/v) o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ al 1 % (p/v):

Colocar 0,5 mL del alcohol y la muestra desconocida en tubos rotulados y para cada tubo añadir 2,5 mL de agua destilada, acidular con 1 mL de H_2SO_4 10 % (p/v), añadir 2 gotas de solución de KMnO_4 al 0.5 % (p/v) y registrar lo observado.

Oxidación con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ al 1 % (p/v):

Colocar en un tubo de ensayo 1 mL del alcohol y la muestra desconocida en tubos rotulados y a cada tubo agregar 2 gotas de H_2SO_4 al 10 % (p/v) y 2 gotas de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ al 1 % (p/v), agitar fuertemente y registrar lo observado.

Prueba con Na metálico:

En un tubo de ensayo seco adicionar 1 mL del compuesto y agregar un trozo pequeño (0.3 x 0.3 x 0.3 mm) de sodio metálico, enfriar la solución y observar. Añada un volumen igual de éter. ¿Qué es el precipitado? Aplicar esta prueba solo para los alcoholes. Los grupos funcionales que contienen un átomo de hidrógeno unido al oxígeno, nitrógeno o azufre pueden reaccionar con desprendimiento de H_2 . Alcoholes que tienen entre 3 y 8 átomos de carbono dan bien esta prueba. Los de menor peso debe mantenerse en condiciones anhidras. Los alcoholes de peso molecular elevado, reaccionan lentamente. Compare las velocidades de reacción.

Prueba con NaOH al 5 % (p/v):

Colocar en cada tubo 1 mL del alcohol, agregar luego 2 mL de NaOH 5 % (p/v). Agitar, dejar reposar y observar. ¿Es soluble? ¿Hay calentamiento del tubo durante la agitación? Realizar el mismo procedimiento con el respectivo fenol.

7.6.2 Procedimiento de las propiedades químicas de los fenoles

Ensayo de cloruro férrico al 1 % (p/v) en CHCl_3 :

Se disuelve una gota de la muestra líquida o 50 mg de muestra sólida, en 1 mL de CHCl_3 . Añadir 1 mL de solución de cloruro férrico al 1 % (p/v) en CHCl_3 , agitar bien la mezcla y adicionar 1 gota de piridina; la aparición de una coloración rápida indicará la presencia de un fenol o de un enol.

Ensayo de nitrato cérico amónico:

En tubo de ensayo diluir 0.5 mL del reactivo de nitrato cérico amónico en 3 mL de agua destilada, agitar fuertemente hasta disolución completa, añadir 4 gotas del compuesto que se va a ensayar, agitar nuevamente y observar la coloración formada.

Si es un sólido disolver en agua destilada (entre 20 a 30 mg en 2 mL de agua) y añadir 5 gotas del reactivo de nitrato cérico amónico. Si el compuesto no es soluble en agua, disolver en dioxano (aproximadamente 2mL). Será positivo para alcoholes, si la coloración cambia de amarillo a rojo. Los fenoles dan en solución acuosa un precipitado que va de color carmelita a una tonalidad carmelita-verdoso; en dioxano se presenta una coloración roja o carmelita (**Nota:** la sustancia no debe contener más de 10 átomos de carbono).

Reacción con Br_2 al 2 % (p/v) en CCl_4 :

Disolver 50 mg o 0,5 mL de la muestra en 2 mL de CCl_4 y añadir una solución de Br_2 al 2 % (p/v) en CCl_4 . Si se decolora el bromo con desprendimiento de HBr (verificar el cambio con papel indicador, el cual deberá estar húmedo con agua destilada en la boca del tubo de ensayo) se considerará prueba positiva para fenoles.

Reacción con agua de bromo:

Añadir gota a gota una solución saturada de bromo en agua a una solución de 30 mg del compuesto en 2 mL de agua destilada; los fenoles decoloran el agua de bromo y los productos bromados generalmente son insolubles en agua y precipitan.

Reacción de cloranil en dioxano:

Colocar 3 gotas de una solución saturada de cloranil en dioxano sobre una cápsula de porcelana, añadir 30 mg del compuesto a ensayar. La formación de color amarillo, naranja o rojo-naranja es producido por muchos fenoles. Verificar el cambio de coloración con un blanco.

Copulación con sales de diazonio:

Colocar 30 mg del compuesto en un tubo de ensayo y añadir 2 mL de acetato de sodio al 10 % (p/v), esta solución se coloca en hielo. Una vez realizado el enfriamiento, adicionarla lentamente a 2 mL de la solución de sal de diazonio, la cual también debe estar fría (para preparar esta solución, se debe adicionar en un tubo de ensayo 1 mL de solución de *p*-nitroanilina en ácido sulfúrico al 10 % (p/v) y 1 mL de nitrito de sodio al 10 % p/v y enfriar en hielo la solución). Una coloración o precipitado amarillo, naranja, rojo, amarillo-verdoso o azul es ensayo positivo.

Ensayo de KOH en presencia de cloroformo:

Colocar en un tubo de ensayo 100 mg de fenol, adicionar 1 mL de CHCl_3 y luego una lenteja de KOH. Se observa la coloración tomada por la "potasa" (precipitado) y la del cloroformo después de un contacto de 30 minutos en frío; decantar el cloroformo y reemplazarlo por 1 mL etanol absoluto. Agitar y observar la coloración tomada por el etanol después de 5 minutos de reacción. Comparar la coloración con la Tabla 26.

7.6.3 Procedimiento - Propiedades químicas de los éteres


Ensayo de Ferrox:

Preparar el hexatiocianatoferrato de hierro (III), colocando un cristalito de sulfato férrico amónico y uno de tiocianato de potasio (garantice que se mezcle la misma cantidad de cada reactivo) en una cápsula de porcelana y tritúrelos con una varilla de agitación hasta que la masa roja se le adhiera. Colocar la varilla en un tubo de ensayo y adicionar 4 gotas del líquido que va a ensayar, a lo largo de la varilla. El líquido disolverá la sal, dando una coloración roja o rojo-púrpura, si el compuesto contiene oxígeno, azufre o algunas veces nitrógeno. Los hidrocarburos y sus derivados halogenados no disuelven la sal y por consiguiente retienen el color original o se colorean muy lentamente. Los sólidos se ensayan preparando una solución saturada del compuesto en benceno o CCl_4 .

Finalmente se deberán obtener los espectros IR de las muestra problema establecida para proceder a asignar las bandas principales de absorción observadas en el espectro y junto con las propiedades fisicoquímicas anteriormente determinadas se debe proceder a identificar la sustancia desconocida y justificar la respuesta.

7.7 Disposición final de los residuos generados en la práctica

Sustancia o mezcla	Recipiente rotulado
Disoluciones acuosas ácidos	Sustancias corrosivas
Disoluciones en solventes orgánicos	Sustancias tóxicas o inflamables
Muestras desconocidas	Sustancias tóxicas o corrosivas

Escuela de Química Facultad de Ciencias  Universidad Industrial de Santander	MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA	Código: MFOQ-OR.01
		Versión: 01
		Página 77 de 99

7.9. Consultar antes de la práctica

Considere los siguientes alcoholes: 2-butanol y el 2-metil-2-propanol.

¿Cuál puede ser oxidado a cetona con $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$? ¿Cuál es un alcohol primario?

¿Cuál da prueba positiva y rápida para el test de Lucas? Describa la reacción correspondiente.

Explicar por qué el test de Lucas permite diferenciar de forma clara los alcoholes secundarios y terciarios de los alcoholes primarios ¿Qué tipo de intermediario se forma en este tipo de reacción?

7.8 Referencias bibliográficas

Aubad, A.; López, J. Manual de Química Orgánica. Universidad de Antioquia, 1992.

Brewster, R. Q.; Mc. Ewen, W. E.; van der Werf, C. A. Curso Práctico de Química Orgánica, 2da ed. Editorial Alhambra, Madrid, 1970. Pág. 308-314.

Pavia, Donald. Introduction to Organic Laboratory Techniques. A contemporary Approach, 3rd ed. Harcourt Brace Jovanovich College Publishers, 1988.

HOJA DE RESULTADOS _ INFORME PARCIAL (Página 1 de 1)

Laboratorio I de Química Orgánica

Práctica N°7. Propiedades físicas y químicas de alcoholes, fenoles y éteres

Grupo N°: _____

Nombre de los integrantes:

Fecha: _____

Tabla 27. Prueba de solubilidad y reactividad de las sustancias empleadas en la práctica

Ensayo	Alcohol (1°)	Alcohol (2°)	Alcohol (3°)	Fenol	Éter
Solubilidad alcoholes en H ₂ O					
Solubilidad fenoles en H ₂ O					
Ensayo de Lucas					
K ₂ Cr ₂ O ₇ / H ₂ SO ₄				NO REALIZAR ENSAYO	
KMnO ₄ / H ₂ SO ₄					
Reacción con Na					
Reacción con NaOH 5 % p/v					

8 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

Tipo de práctica:	Duración:	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	5 horas	

8.1 Objetivos

Comprobar algunas características físicas de aldehídos y cetonas.

Determinar la presencia de grupos carbonilos que indican la presencia de aldehídos y cetonas mediante la reacción con 2,4-dinitrofenilhidrazina.

Diferenciar los aldehídos de las cetonas mediante reacciones de oxidación con los reactivos de Fehling, de Tollens y de Benedict.

Determinar si como parte de la estructura molecular de un compuesto orgánico está presente un grupo acetal de tipo $R(H)C(OR)_2$ mediante la prueba del haloformo.

8.2 Conceptos relacionados

Agente oxidante, reacción de adición, reacción de condensación, reactivos nucleofílicos.

8.3 Fundamento teórico

Los aldehídos y las cetonas son conocidos como compuestos carbonílicos debido a que contienen en su estructura el grupo funcional carbonílico ($C=O$).

En los aldehídos, el grupo carbonilo se halla unido a un hidrógeno y a un radical alquílico o arílico, excepto en el metanal (formaldehído). En las cetonas, el grupo carbonilo, está unido a dos radicales, alquílicos, arílicos o de ambos.

8.3.1 Propiedades Físicas

Los aldehídos que tienen hasta cuatro átomos de carbono son miscibles con agua debido a que forman puentes de hidrógeno. A medida que se incrementa su masa molecular disminuye su solubilidad debido a que los puentes de hidrógeno van perdiendo importancia.

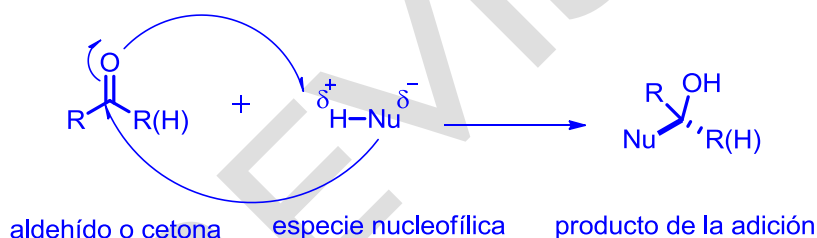
Los puntos de ebullición de aldehídos y cetonas son mayores que los de los hidrocarburos y menores que los puntos de ebullición de los alcoholes y ácidos carboxílicos cuyas masas moleculares sean comparables, ya que las cetonas son compuestos polares que no pueden formar puentes de hidrógeno consigo mismos.

¡PRECAUCIÓN! Los aldehídos de bajo peso molecular tienen olor fuerte e irritan las mucosas.

8.3.2 Propiedades Químicas

El carbonilo es uno de los grupos funcionales de mayor actividad química. Este grupo presenta reacciones de adición por el doble enlace del grupo carbonilo, reacciones de sustitución del oxígeno carbonílico, reacciones de oxidación y reacciones de condensación.

La diferencia entre la adición al doble enlace olefínico y la adición al doble enlace carbonílico está en que las olefinas adicionan reactivos aceptores de electrones (electrofílicos), mientras que los compuestos carbonílicos adicionan reactivos dadores de electrones (nucleofílicos), que normalmente no se adicionan a las olefinas, tal como se puede ver en el siguiente esquema de una adición nucleofílica a un carbonilo.



El oxígeno es mucho más electronegativo que el carbono, razón por la cual los electrones del enlace C=O son atraídos por el oxígeno, lo que produce una polarización del enlace, quedando el carbono con una carga parcial positiva. Cuando estas reacciones se efectúan en un disolvente hidroxílico, como el alcohol o agua, se adiciona un protón sobre el oxígeno negativo. Este convierte al carbono carbonílico en un carbocatión aumentando su susceptibilidad al ataque de los nucleófilos.

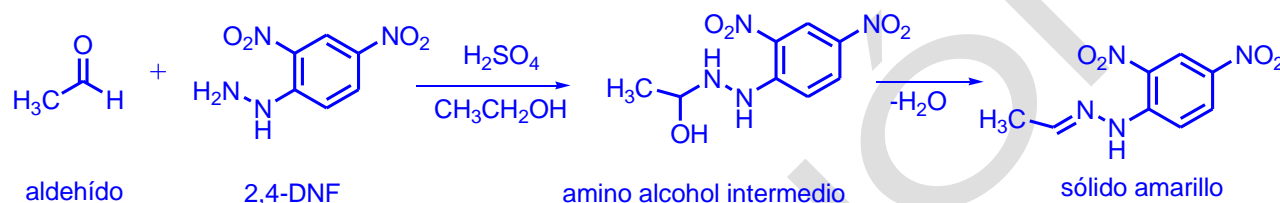
Las cetonas, por efectos estéricos y electrónicos, son menos reactivas hacia los nucleófilos que los aldehídos: en la adición nucleofílica, los grupos que están unidos al carbono carbonílico se acercan más, la hibridación pasa de sp^2 a sp^3 y los ángulos disminuyen de 120° a cerca de $109,5^\circ$. Las adiciones sobre aldehídos involucran menor tensión que las adiciones sobre cetonas, ya que uno de los grupos (el átomo de H) es pequeño.

El efecto electrónico se da debido a que los grupos alquilo generalmente ceden electrones por efecto inductivo, comparados con el hidrógeno. Por lo tanto, tienden a neutralizar la carga parcial positiva del carbono carbonílico, lo que disminuye su reactividad hacia los nucleófilos.

Reacción de Adición Nucleofílica:

Entre los reactivos nucleofílicos típicos están los cianuros alcalinos, bisulfitos alcalinos, amoníaco y sus derivados, reactivos de Grignard, el agua y los alcoholes.

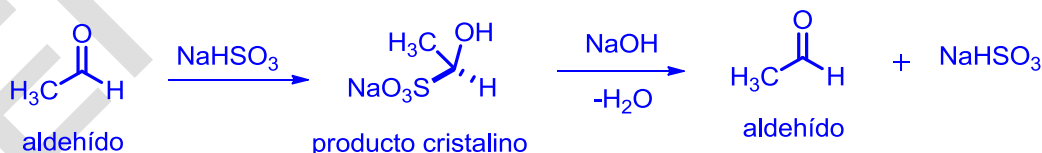
Para identificar si en un compuesto está presente el grupo carbonilo, se reconoce por la adición de un nucleófilo mediante el ensayo con 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNF) para formar una hidrazona. Hay que tener en cuenta al momento de la prueba que el reactivo de 2,4-dinitrofenilhidrazina es una disolución diluida de 2,4-DNF en alcohol y ácido sulfúrico o fosfórico, o también puede ser preparada en dietilenglicol y ácido clorhídrico (HCl). El esquema de reacción de un compuesto carbonílico con la 2,4-dinitrofenilhidrazina se muestra a continuación:



Si la muestra contiene un grupo carbonilo en forma de aldehído o de cetona, el ácido protona al átomo de oxígeno del carbonilo, haciendo más electrófilo al carbono, y el átomo de nitrógeno terminal nucleofílico de la 2,4-DNF ataca a dicho carbono. La pérdida de agua conduce a la formación del doble enlace C=N de la hidrazona. La presencia de los grupos nitro sobre el anillo aromático confiere su color y elevada cristalinidad a estos derivados, dando un precipitado amarillo-rojo. Algunos compuestos de pesos moleculares grandes tipo cetonas de 7 carbonos pueden reaccionar lentamente, dando un aceite que puede cristalizar después de 5-10 minutos.

Producto de adición bisulfítica:

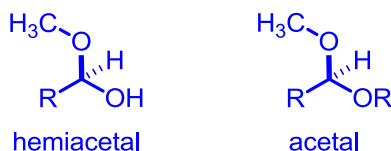
El ión bisulfito actúa como nucleófilo atacando al grupo carbonilo de aldehídos, metilcetonas y algunas cetonas no impedidas formando productos de adición que son sólidos cristalinos que pueden separarse por filtración. Esta reacción se emplea comúnmente para separar y purificar aldehídos y cetonas de mezclas. El derivado bisulfítico permite regenerar los compuestos carbonílicos iniciales por tratamiento con hidróxido de sodio, tal como se presenta en el siguiente esquema.



Reacciones de diferenciación entre aldehídos y α-hidroxicetonas con otras cetonas:

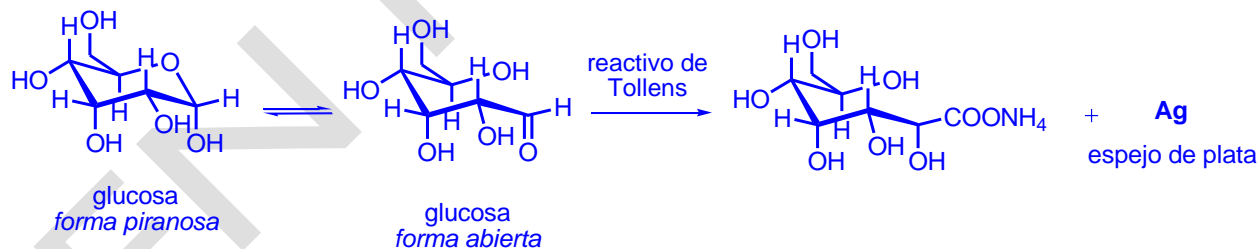
La diferencia de la reactividad entre los aldehídos y las cetonas reside en su potencial de oxidación. De hecho, las cetonas no se oxidan tan fácilmente, ya que para ello tendría que ocurrir la ruptura de un enlace carbono-carbono.

Los azúcares que dan positivo (+) las reacciones de Tollens, de Benedict o de Fehling se conocen como azúcares reductores. Todos los azúcares que contienen un grupo hemiacetal dan pruebas positivas; mientras los azúcares no reductores (solo contienen grupos acetal) no dan resultado positivo con estas soluciones.



Ensayo con el reactivo de Tollens:

Es un oxidante débil que contiene un ión complejo de plata amoniacal, el cual se reduce a plata metálica en presencia de aldehídos, azúcares y polihidroxifenoles, depositándose como una lámina de plata sobre la superficie de vidrio. Los aldehídos aromáticos reaccionan con el reactivo de Tollens pero no lo hacen con el reactivo de Fehling y de Benedict. Las cetonas no reaccionan, excepto las α -hidroxicetonas. A continuación se puede observar el esquema general y un ejemplo claro de la reacción de aldehídos con el reactivo de Tollens.



Reactivo de Fehling:

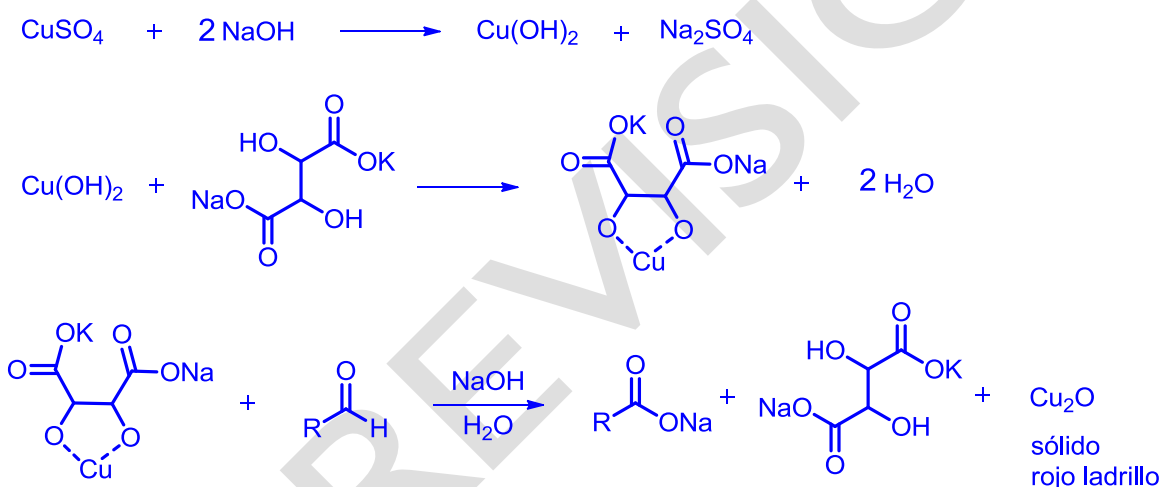
Los reactivos denominados de Fehling, son oxidantes débiles y se utilizan para diferenciar los aldehídos alifáticos de los aromáticos y los aldehídos de las cetonas. El oxidante empleado es el ión cúprico -Cu(II)- que se reduce a ión cuproso -Cu(I)-, el cual precipita como óxido.

Los aldehídos aromáticos y los alifáticos que no tengan hidrógeno en el carbono alfa (α) no dan precipitado amarillo naranja de Cu_2O . Solamente las α -hidroxicetonas (cetonas que contienen un grupo

carbonilo unido a un carbono que soporta un grupo hidroxilo) dan pruebas positivas con reactivos de Tollens, de Fehling y de Benedict.

El reactivo realmente consta de dos soluciones, una denominada Fehling A, que es una solución de sulfato de cobre en agua destilada (color azul) y la segunda denominada Fehling B, que es una solución de tartrato de sodio y potasio alcalinizado con hidróxido de sodio (incolora). Cuando las dos soluciones se mezclan en volúmenes iguales en el momento del empleo se forma primero hidróxido cúprico y luego un complejo cuprotartárico.

Si se toma 0,1 g de un aldehído con 2 mL este reactivo y se calienta en baño de agua hirviendo por 3 minutos, el aldehído se oxida hasta la sal sódica del ácido correspondiente, mientras el reactivo se reduce a un precipitado de color rojo ladrillo de óxido cuproso (Cu_2O). Una coloración verde también es prueba positiva cuando se ha agregado exceso de reactivo.



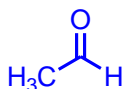
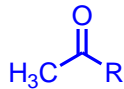
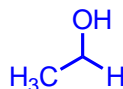
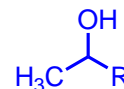
Reactivo de Benedict:

Consta de una solución de sulfato cúprico y citrato de sodio alcalinizado con carbonato de sodio. Actúa de igual manera que el de Fehling reduciéndose a óxido cuproso (Cu_2O) de color rojo ladrillo.

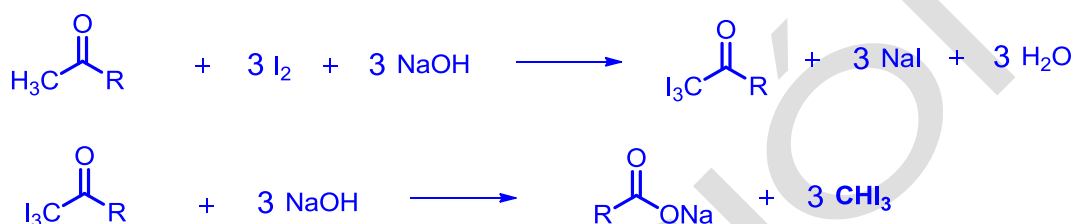
Reacción del haloformo:

Algunas reacciones basadas en la acidez de los hidrógenos en el carbono alfa (α) permiten diferenciar las metilcetonas de otras cetonas. Una de estas reacciones es la reacción del haloformo, donde un grupo carbonilo acidifica a un metilo adyacente. La metilcetona reacciona con el hidróxido de sodio para dar un anión estabilizado por resonancia, que podrá atacar al yodo. Los tres hidrógenos del grupo metilo quedan sustituidos por átomos de yodo y en ese momento el ión hidroxilo podría adicionarse sobre el grupo carbonilo, con expulsión del anión triyodometiluro, formándose así un ácido carboxílico y un precipitado amarillo de yodoformo (CHI_3).

Dan la reacción del haloformo las siguientes familias de compuestos:

Aldehídos
solo el acetaldehídoMetilcetonas
todasAlcoholes 1º
solo el etanolAlcoholes 2º
solo metil carbinoles

Un esquema global de la reacción del haloformo se muestra a continuación:



8.4 Materiales

Tubos de ensayo
Pipetas de 1 y 5 mL
Espátula
Mechero
Pera de goma

Placa de calentamiento
Varilla de vidrio
Vasos de precipitados
Gradilla para tubos de ensayos
Papel Indicador

8.5 Sustancias

Reacción de 2,4-dinitrofenilhidrazina:

Dietilenglicol
Ácido clorhídrico concentrado (37 %)
2,4-Dinitrofenilhidrazina

Muestras:
Metanal (formaldehído), etanal (acetaldehído),
acetona, benzaldehído

Reacción de adición bisulfítica:

Solución saturada bisulfito de sodio

Muestras:
Benzaldehído, acetona, 3-pentanona y 2-
butanona (metiletilcetona)

Reacción con el reactivo de Fehling:

Solución de Fehling A
Solución de Fehling B

Muestras:
Formaldehído, benzaldehído, glucosa y fructosa

Reacción del haloformo:

Solución de NaOH al 10 % (p/v)

Muestras:
Metilcetonas, alcoholes tipo $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3$,

Solución de Yodo-Yoduro de potasio

acetaldehído

Reactivo de Tollens:

0,5 mL de nitrato de plata al 5 % (p/v)
 0,5 mL de hidróxido de sodio al 5 % (p/v)
 Amoníaco al 5 % (p/v)

Muestras:

Metanal (formaldehído), etanal (acetaldehído),
 acetona, benzaldehído

Recuerde: El reactivo de Tollens debe prepararse solo cuando se necesite. Calentar o abandonar durante periodos largos el reactivo preparado permite que se deposite un precipitado negro que es considerado explosivo. *Recuerde preparar solo la cantidad que se va a necesitar y la porción que le sobre, dilúyala con agua antes de eliminarla en el frasco de residuos (residuos acuosos).*

8.6 Procedimiento

8.6.1 Solubilidad en agua:

Agregue una gota (0,05 g) del compuesto carbonílico en un tubo de ensayo que contiene 1 mL de agua destilada; agitar bien, observar y registrar.

Nota: Es importante buscar previamente información en la literatura sobre la solubilidad de compuestos carbonílicos en agua.

8.6.2 Ensayo de la 2,4-dinitrofenilhidrazina:

En un tubo de ensayo se dispone de 1 mL del reactivo 2,4-dinitrofenilhidrazina-dietilenglicol, sobre esta solución de coloración anaranjado-rojizo oscuro se añade la muestra (1 gota). Agitar hasta disolución. Agregar 2 a 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado al 37 % (p/v). Debe observarse el cambio de color a amarillo pálido, además a los 2 minutos debe aparecer un precipitado amarillo como prueba positiva para aldehídos y cetonas. Muestras impedidas estéricamente pueden tardar hasta 5 minutos (puede calentar en baño de maría si es necesario).

Repetir el proceso anterior con las demás muestras especificadas.

8.6.3 Reacción de adición bisulfítica:

Agregar en un tubo de ensayo 2,5 mL de solución saturada de bisulfito de sodio, adicionar 0,5 mL de benzaldehído. Agitar bien y colocar el tubo en un baño de hielo. Repetir el proceso anterior con las demás muestras especificadas. Observar el resultado y compare con el obtenido con la acetona y la metiletacetona.

8.6.4 Reacción con el reactivo de Tollens:

El reactivo de Tollens debe ser preparado por cada alumno o grupo de trabajo. En un tubo de ensayo colocar 0,5 mL de nitrato de plata al 5 % (p/v), agregar gota a gota la solución de hidróxido de sodio hasta formación de precipitado. Agregar gota a gota la solución de hidróxido de amonio al 5 % (v/v), justo hasta que se disuelva el óxido de plata. Adicionar 2 a 3 gotas de formaldehído, agitar y esperar 2 minutos; si no aparece el espejo de plata, caliente en baño de María por 5 minutos.

Una vez terminada la prueba, desechar el contenido del tubo y limpiarlo con ácido nítrico. Repetir el procedimiento para las otras sustancias y diferenciar el orden de reactividad.

8.6.5 Reacción con el reactivo de Fehling:

Añadir a 1 mL de la solución de Fehling A, lentamente 1 mL de la solución de Fehling B hasta que el precipitado inicial de hidróxido cúprico (de color azul pálido) se disuelva al ir agitando y se aprecie el ión complejo cúprico-tartrato de color azul oscuro. Adicionar entonces 3 gotas del aldehído y calentar en baño de María por 3 minutos, lo cual dará un precipitado rojo ladrillo de Cu_2O .

Repita el procedimiento para las otras sustancias y aprecie el orden de reactividad.


8.6.6 Reacción del haloformo:

En un tubo de ensayo colocar 0,1 g o de 2 a 3 gotas de acetaldehído, agregar 2 mL de agua y si la muestra no es soluble en agua, adicionar 3 mL de dioxano. Añadir 1 mL de solución de NaOH al 10 % (p/v) y después adicionar gota a gota (4 a 5 mL) y en agitación, una solución de Yodo-Yoduro de potasio justo hasta que el color café oscuro del yodo persista. Calentar la mezcla en baño de María (60 °C) durante 2 minutos, si durante este tiempo el color café desaparece, agregue más gotas de Yodo-Yoduro de potasio (el color no debe desaparecer después de dos minutos de calentamiento). Decolorar la solución adicionando 3 a 4 gotas de NaOH al 10 % (p/v), diluir con agua. Dejar reposar en baño de hielo hasta la aparición del precipitado amarillo del yodoformo.

Por último, filtrar el sólido obtenido y tomar el punto de fusión de compuesto seco.

8.7 Disposición final de los residuos generados en la práctica

<i>Sustancia o mezcla</i>	<i>Recipiente rotulado</i>
Disoluciones acuosas de 2,4-DNF	Sustancias tóxicas
Disoluciones en solventes orgánicos	Sustancias tóxicas o inflamables

Escuela de Química Facultad de Ciencias  Universidad Industrial de Santander	MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA	Código: MFOQ-OR.01
		Versión: 01
		Página 87 de 99

8.8 Consultar antes de la práctica (Incluir respuestas en el informe)

Ordene las siguientes sustancias según su solubilidad en agua:

- Geranial, propanal, metanal, benzaldehído, butanal, pentanal.
- 3-Hexanona, 3-pentanona, 2-butanona, feniletanona, difenilcetona, benzofenona.

Muestre el mecanismo de reacción del bisulfito de sodio con la acetona. ¿Podría recuperarse el compuesto de partida?

Especifique el mecanismo de reacción de formación de la hidrazona formada por la reacción de la acetona con 2,4-dinitrofenilhidrazina.

Mediante el mecanismo, explique la diferencia de tiempos necesario para obtener un resultado positivo (+) con el reactivo de Tollens para la glucosa y para la fructosa.

¿Por qué se debe usar como solvente dioxano y no etanol en la prueba de haloformo?

8.9 Referencias bibliográficas

Aubad, A.; López, J. Manual de Química Orgánica. Universidad de Antioquia, 1992.

Brewster, R. Q.; Mc. Ewen, W. E.; van der Werf, C. A. Curso Práctico de Química Orgánica, 2da ed. Editorial Alhambra, Madrid, 1970.

Durst, H. D.; Gokel, G. W. Química Orgánica Experimental. Editorial Reverté, Barcelona, 1985. Reimpresión, 2004.

Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G. Introduction to organic laboratory techniques – A contemporary approach, third edition. Saunders College Publishing, New York, 1988. Page 469-478.

Wilbraham, A.; Matta, M. Introducción a la Química Orgánica y Biológica. Addison- Wesley Iberoamericana, Madrid, 1989.

9 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Tipo de práctica:	Duración:	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	5 horas	

9.1 Objetivos

Reconocer los ácidos carboxílicos y algunos de sus derivados fácilmente hidrolizables, por reactividad con NaHCO_3 , solubilidad en soluciones básicas y las limitaciones de solubilidad en agua dependiendo de su estructura molecular.

Aprender a reconocer los compuestos débilmente ácidos utilizando la prueba de yodato yoduro.

Determinar el equivalente de neutralización de una sustancia ácida.

9.2 Conceptos relacionados

Neutralización, desprendimiento de CO_2 , índice de acidez, esterificación

9.3 Fundamento teórico

En la nomenclatura química orgánica algunos nombres comunes predominan sobre los sistemáticos de la IUPAC. La palabra ácido procede del latín *acidus*, que significa picante, agrio. Los nombres comunes de los ácidos carboxílicos en muchos casos suministran información de las propiedades de la sustancia. Por ejemplo, el HCOOH poco se le dice **ácido metanoico**, se le conoce más como **ácido fórmico**, que en latín significa “hormiga” y se le denomina así porque se aisló por primera vez por destilación destructiva de hormigas, siendo el principal componente irritante de su veneno.

El **ácido etanoico** en nomenclatura común se le denomina **ácido acético** debido a que su disolución acuosa (vinagre) se llamaba en latín *acetum*. El ácido de nombre sistemático **propanoico** se llama comúnmente **ácido propiónico**, nombre derivado de la combinación de las palabras griegas “protos” que significa primero y “peon” que quiere decir grasa, siendo el más sencillo de los ácidos grasos. Por otra parte, el **ácido butanoico** se denomina empleando la nomenclatura común como **ácido butírico**, de la palabra latina *butyrum*, que significa mantequilla y es asociado al olor característico que le confiere a la mantequilla rancia.

Los ácidos carboxílicos son compuestos orgánicos con uno, dos o más grupos carboxílicos (-COOH), que a su vez pueden ser aromáticos, saturados o no saturados, y de cadena abierta (alifáticos) o cerrada y que además pueden contener otros grupos funcionales.

9.3.1 Propiedades físicas

Los ácidos alifáticos saturados son líquidos hasta el de 9 carbonos, de 10 carbonos en adelante son sólidos cristalinos. Los puntos de fusión y ebullición son elevados y mientras éstos aumentan gradualmente con el incremento en la longitud de la cadena, los puntos de fusión siguen un ascenso escalonado, ya que los de los ácidos de número par de carbonos son mayores que los de sus homólogos vecinos. Los primeros cuatro términos de la serie son ácidos completamente solubles en agua; desde el quinto ácido hasta el noveno son poco solubles, y los demás, como los aromáticos y los ácidos dicarboxílicos son sólidos prácticamente insolubles. Su solubilidad en solventes orgánicos es considerablemente alta.

El químico danés Johannes Brønsted definió la acidez en términos más amplios cuando describió que un ácido es una sustancia dadora de protones y definió el concepto de base como cualquier sustancia aceptora de protones, teoría que se ha sostenido con ligeras modificaciones, durante muchos años. En 1923 Gilbert Lewis definió la acidez en términos de la capacidad para aceptar un par de electrones y la basicidad como la capacidad para cederlos. Desde luego, el protón es el ejemplo más sencillo de un aceptor de pares de electrones, y en este sentido, la acidez según Lewis y según Brønsted son similares, siendo la definición de Lewis considerablemente más amplia debido a que cualquier especie deficitaria en electrones (que pueda formar incluso un complejo de transición con una base, un nucleófilo o un donador de pares de electrones no compartidos) podría considerarse un ácido. Cuando el cloruro de aluminio (es un ácido de aluminio) se disuelve en agua, produce hidróxido de aluminio y cloruro de hidrógeno. Así, el cloruro de aluminio es un ácido de Lewis pero no un ácido de Brønsted, pues al disolverse en agua no origina protones hasta que no se ha producido su hidrólisis.

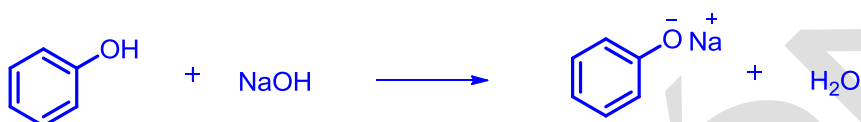
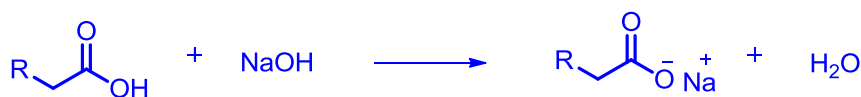


9.3.2 Propiedades químicas

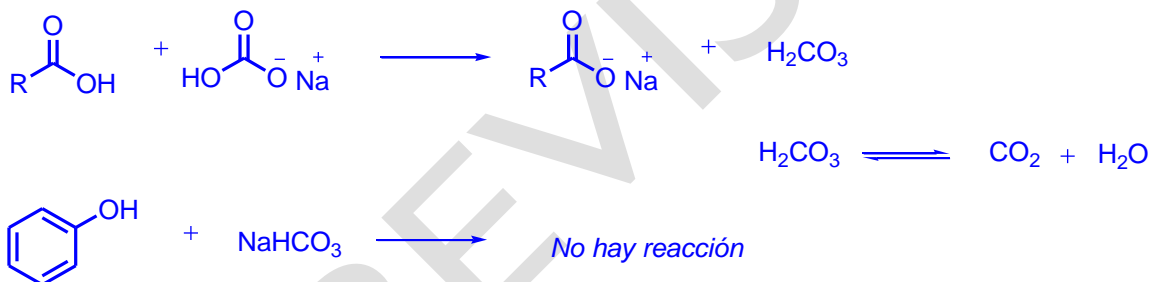
El análisis cualitativo permite la distinción entre compuestos basada en observaciones sencillas o ensayos químicos directos. Estos ensayos químicos pueden ser de tres clases: ensayos generales para varias funciones, ensayos característicos de cada función y ensayos que permiten diferenciar sustancias que posean la misma función.

Los ácidos carboxílicos pueden discriminarse con facilidad, debido a que transfieren cuantitativamente un protón al anión hidróxido en disoluciones de hidróxido de sodio (base fuerte) al 10 % (p/v). El ácido

carboxílico insoluble en agua se disolverá una vez haya transferido el protón al anión hidróxido, dado una sal soluble en agua; lo mismo suele ocurrir con los fenoles, que son menos ácidos.

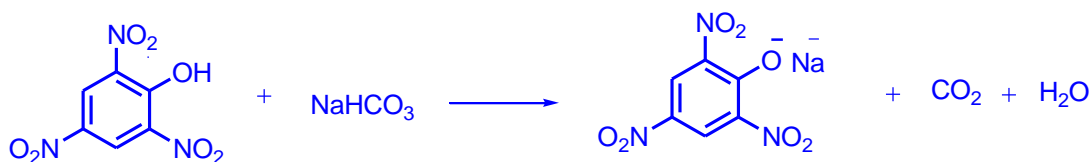


Para diferenciar entre un ácido carboxílico o uno de sus derivados fácilmente hidrolizables (como los haluros de ácido o los anhídridos de ácido) como los fenoles, se emplea una base débil como el bicarbonato de sodio (NaHCO_3). Esta reaccionará con el ácido carboxílico o sus derivados, pero no con el fenol debido a que es una sustancia débilmente ácida.



Un ácido carboxílico transfiere un protón al anión bicarbonato para dar ácido carbónico, el cual se halla en equilibrio con el $\text{CO}_2(\text{g})$ y el agua. El carboxilato sódico es una sal soluble en agua. La descarboxilación del bicarbonato se reconoce por la efervescencia al liberar el $\text{CO}_2(\text{g})$.

Una gran parte de los fenoles no son suficientemente ácidos, de modo que el protón tiende a permanecer en el compuesto fenólico, el cual continúa siendo insoluble en solución de bicarbonato de sodio al 5 % (p/v). Sin embargo, algunos fenoles sustituidos con grupos altamente electronegativos ($-\text{NO}_2$), los cuales confieren carácter ácido al compuesto fenólico, pueden presentar la reacción de descarboxilación del bicarbonato.



Ensayos de solubilidad:

Una solución es una mezcla homogénea de especies químicas dispersadas a escala molecular, todos líquidos y sólidos tienden a retener su identidad física debido a las fuerzas que actúan sobre los iones o moléculas de la sustancia. Si una sustancia se disuelve en otra las fuerzas entre partículas que mantienen la identidad física del soluto y del solvente deben romperse para que las partículas individuales de las sustancias puedan mezclarse y cobran importancia las fuerzas de atracción respecto a la posibilidad de solvatación de esta sustancia; estas fuerzas son Van Der Waals, dipolo dipolo (en los cuales el puente de hidrógeno es el caso especial) y ión dipolo.

Para hacer estas determinaciones debe hacerse ensayos de solubilidad a temperatura ambiente, en tubos de ensayo pequeño que permita agitar vigorosamente. La cantidad requerida de la muestra puede ser 0,10 gramos de sólido o 0,20 mililitros de líquido, para 3 mililitros de solvente. Para efectos prácticos, si el compuesto no se disuelve totalmente se considera insoluble, aunque hay que anotar en la bitácora de notas que su solubilidad es parcial.

Considerando el límite de solubilidad del 3 %, se ha encontrado que un grupo polar capaz de formar puentes de hidrógenos con el agua puede hacer a una molécula soluble, si la parte hidrocarbonada de la molécula no excede de 4 o 5 átomos de carbono en cadena normal, o de 5 o 6 en cadena ramificada. Si más de un grupo polar está presente en la molécula de soluto, la relación de átomos de carbono es usualmente 3 o 4 por grupo polar y estas predicciones tienen mayor validez cuando se aplican a líquidos que a sólidos de igual número de carbonos, donde las fuerzas intermoleculares son más difíciles de romper.

Ensayos con Indicadores:

Si el compuesto es líquido, colocar 1 o 2 gotas en un vidrio de reloj o en una cápsula de porcelana. Poner en contacto con el líquido un papel tornasol humedecido con agua destilada, si vira al rojo, el compuesto es ácido. Si no hay cambio, introducir el papel tornasol rojo, si cambia a azul, la sustancia tiene carácter básico. Cuando se trata de un sólido, se puede colocar una pequeña cantidad del mismo sobre un papel tornasol azul o rojo, dejar caer sobre el sólido una gota de agua destilada y observar el resultado.

Se puede utilizar papel indicador universal para conocer el carácter ácido o básico del compuesto de acuerdo al color desarrollado y la tabla de valores del indicador. Para compuestos con alta insolubilidad en agua se ensayan mezclas de agua y un solvente orgánico adecuado y neutro como etanol o éter, etílico, principalmente.

Ensayo de Yodato Yoduro:

El ensayo se basa en que en un medio débilmente ácido, la reacción ocurre rápidamente y cuantitativamente.





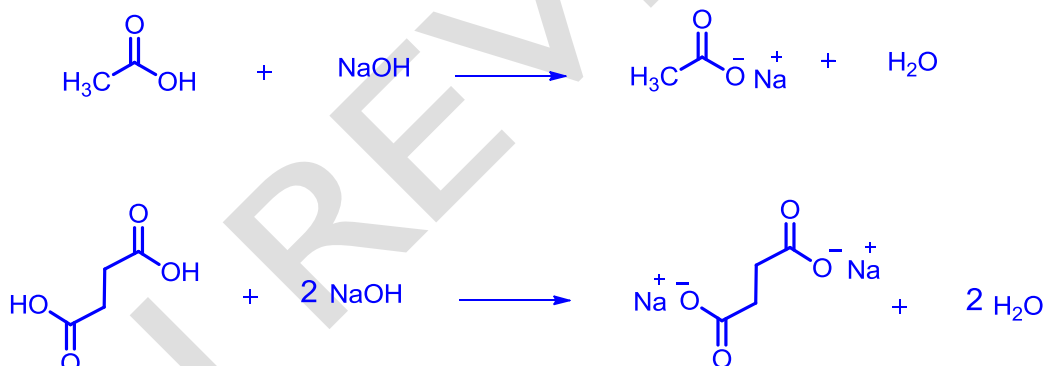
El yodo libre es fácilmente detectado ya que forma complejos de coloración azul con el almidón.

Equivalente de Neutralización:

Siempre que se obtengan resultados positivos en los ensayos preliminares de ácidos, se debe determinar el equivalente de neutralización de la sustancia.

La reacción de un ácido carboxílico con una base puede emplearse para determinar el peso equivalente de la sustancia. La cantidad de base requerida para neutralizar un peso dado de un ácido carboxílico depende de dos cosas: el peso molecular del ácido y el número de grupos carboxilo que contenga. Por ejemplo, se requiere un mol de hidróxido para neutralizar 60 gramos de ácido acético, dado que éste (de $PM=60$ g/mol) tiene un único grupo carboxilo. El ácido succínico (ácido butanodioico), de peso molecular 118 g/mol, tiene dos grupos carboxilos, por lo que para neutralizar los dos protones ácidos, se precisarán 2 moles de hidróxido. Como solo se necesita un mol de base por grupo carboxilo, el ácido succínico que tiene un peso molecular aproximadamente doble que el del ácido acético, requerirá la misma cantidad de base para neutralizar un peso igual.

El valor numérico que resulta de estas valoraciones se denomina equivalente de neutralización.



Como más de un compuesto puede tener un mismo valor de equivalente de neutralización, es preciso reunir toda la información que se disponga. Un compuesto con equivalente de neutralización de 60, olor a vinagre y punto de ebullición de 118 °C será el ácido acético. Los compuestos di o tricarboxílicos tendrán puntos de ebullición más elevados; por ejemplo, el ácido succínico con equivalente de neutralización de 59 tiene punto de ebullición de 118 °C. Para la determinación del peso equivalente se requiere conocer con precisión el peso de la muestra y tomar el compuesto puro y seco, así como al valorar no sobrepasar el punto de equivalencia y tomar cuidadosamente el volumen de la disolución alcalina valorada recientemente.



Para que la técnica de valoración tenga éxito el ácido carboxílico debe ser razonablemente soluble en agua, agregar la fenolftaleína como indicador y valorar con NaOH 0,1 N. Si queda al principio una pequeña cantidad de ácido sin disolver, a medida que se efectúa la neutralización, se forma la sal del ácido y esta se irá disolviendo en el agua y así podrá valorarse aunque conduce a menor precisión; en estos casos se recurre a usar cantidades variables de etanol para poder valorar la solución homogénea y utilizar azul de bromotimol como indicador si se ha usado más del 50 % (v/v) de etanol.

Cuando se precisa conocer el cambio de color que se debe esperar, se agrega el indicador a la disolución que se va a emplear, luego se añade un poco de base para tener referencia del color correspondiente al punto final de la valoración.

El equivalente de neutralización se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Equivalente de neutralización: } \frac{1000 * P}{V * N}$$

Donde P= peso de la muestra en gramos

V= Volumen de base empleada en mililitros

N= Normalidad de la disolución de base

Para preparar una solución de NaOH 0,5 N, utilizar hidróxido de sodio grado analítico y valorar tres muestras de 25 mL de ácido patrón (puede ser HCl 0,5 N). La normalidad se calcula según la relación:

$$N_b = \frac{V_a * N_a}{V_b}$$

Si la muestra no es soluble en agua ni en etanol, la titulación debe hacerse por retroceso, añadiendo al ácido una cantidad exactamente conocida de NaOH de normalidad conocida, de forma tal que quede un exceso y titular luego con HCl de normalidad conocida este exceso de NaOH.

Manera de pesar los líquidos:

Cuando la sustancia es líquida se envasa en un frasco gotero y se pesa, se sacan unas gotas de la muestra y se vierten en un matraz y se vuelve a pesar el gotero; la diferencia de pesadas corresponde al peso de la muestra.

Si el líquido es muy volátil, debe colocarse una cantidad de solvente en el matraz, antes de agregar la muestra líquida para prevenir la evaporación.

$$E. N. = \frac{P * 1000 * A}{V * N * V_T}$$

E. N. = Equivalente de neutralización

P = Peso de la muestra en gramos

A= Alícuota tomada para la titulación

V = Volumen de NaOH gastado en la titulación en mililitros

N = Normalidad del NaOH

V_T = Volumen total de la solución del ácido

Índice de acidez:

Es un valor que se calcula frecuentemente para determinar el grado de acidez libre de algunos materiales de uso industrial. Se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesario para neutralizar un gramo de material.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56,11 * 1000}{E.N.}$$

Aunque la titulación se realiza con NaOH, el resultado se convierte en miligramos de KOH, al introducir el factor 56,11 que corresponde al peso equivalente al hidróxido de potasio, de acuerdo a la definición.

9.4 Materiales

Tubos de ensayo
Pipetas de 10 mL
Espátula
Mechero
Pera de goma
Balanza analítica
Soporte universal

Placa de calentamiento
Varilla de vidrio
Vasos de precipitados
Gradilla para tubos de ensayos
Papel Indicador
Bureta
Erlenmeyer de 250 mL

9.5 Sustancias

Ácido acético
Ácido benzoico
Acetato de etilo
Etanol
Solución de NaOH al 10 % (p/v)
Solución de almidón al 5 % (p/v)
Solución de NaOH al 0,5 N estandarizada

Cloruro de benzoilo
Fenol
Solución saturada de NaHCO_3
Solución de KI al 2 % (p/v)
Solución de KIO_3 al 4 % (p/v)
Fenoltaleína al 0.1 % (p/v)
Muestra problema

9.6 Procedimiento

9.6.1 Propiedades físicas

Olor:

Confirme con su supervisor si debe realizar esta prueba. Registrar la sensación olfativa de cada compuesto y clasifíquelo como agradable, desagradable o picante (acre).

Solubilidad en agua, en alcohol y en solución de NaOH al 10 % (p/v):

Todos los ensayos de solubilidad deben llevarse a cabo a la temperatura ambiente y en una proporción del 3 % para formar una solución estable.

En un tubo de ensayo limpio y seco colocar 3 mililitros de solvente. 1. (agua destilada) 2. (metanol o etanol). Agregar con una espátula pequeña, una mínima cantidad del sólido (ácido benzoico) (20-30 mg). Agitar durante 1 minuto, manteniendo la temperatura de 25 °C; si la muestra no se disuelve, el compuesto es insoluble y es innecesario agregarle una mayor cantidad de solvente. Si los 20-30 mg iniciales se disuelven, repetir el procedimiento con igual cantidad una o dos veces hasta completar los 90 mg del soluto en los 3 mL de solvente.

El compuesto se considera soluble si da una solución estable y transparente, aunque no necesariamente incolora. Repetir la experiencia agregando la muestra a un tubo que contenga 3 mL de NaOH al 10 % (p/v), agitar y observar.

En el caso de un sólido o líquido problema, iniciar la determinación agregando una gota o 30 mg a los 3 mL de solvente. Si al agitar se observa una turbidez y al dejar en reposo se separan dos capas o en un precipitado, el líquido o sólido es insoluble. Si se forma una solución clara y estable, repetir el procedimiento hasta completar 4 o 5 gotas o 100 mg del compuesto. Si la solución aún se mantiene estable y transparente, el compuesto es soluble. Note cuidadosamente si la prueba es exotérmica.

Solubilidad en solución saturada de NaHCO₃, evolución de CO₂:

Disolver 5 o 6 gotas de ácido acético en 4 mL de agua destilada; en un segundo tubo de ensayo disolver 0,2 g de ácido benzoico en 2 mL de etanol y 2 mL de agua destilada. Agregar a cada tubo 5 gotas de solución saturada de NaHCO₃, registrar cuanto tiempo transcurre antes del desprendimiento del CO₂ (efervescencia) y cuánto tiempo dura en cada tubo.

Reportar todas las observaciones en la respectiva tabla de reportes parciales.

9.6.2 Propiedades Químicas

Ensayo de Yodato Yoduro:

Colocar en un tubo de ensayo más o menos 5 a 10 mg de la sustancia (o una solución saturada del compuesto en 2 gotas de alcohol neutro), añadir 2 gotas de solución de KI al 2 % (p/v) y 2 gotas de una solución de KIO₃ al 4 % (p/v). Colocar el tubo en un baño de María por un minuto, enfriar y añadir gota a

gota la solución de almidón al 5 % (p/v). Si aparece una coloración azul oscura, la sustancia se considera como un ácido carboxílico.

Ensayo de equivalente de neutralización:

A aproximadamente 50 mg (o 1 gota) del ácido carboxílico de la muestra problema se le agregan unas gotas de agua para comprobar si éste es soluble.

En una balanza analítica pesar una muestra seca (alrededor de 0.5 g) en un vaso de precipitados de 100 mL y agregue 10 mL de agua (o de etanol si la muestra es poco o insoluble en agua) para disolver la muestra, calentar a baño de María si es necesario, transfiera la solución a un erlenmeyer de 250 mL, lavar el vaso de precipitados con el solvente para asegurar que no quede muestra en dicho vaso y adicionar completamente al erlenmeyer. Agregar 2 gotas de solución de fenolftaleína al 0.2 % (p/v) y titular con NaOH de normalidad conocida (0,5 N). En el punto final de la titulación se produce un viraje que va de incoloro a rosa tenue que permanece por al menos 30 segundos. Cuando se utilice alcohol como solvente el punto final con fenolftaleína no es claro, por eso debe utilizarse preferencialmente azul de bromotimol como indicador.

Formación de derivados de ácidos carboxílicos:

Ensayo de salicilato de metilo:

Calentar en un tubo (en baño de María durante 3 minutos) una mezcla de 1 mL (10 gotas) de metanol, 0,5 g de ácido salicílico y 0,5 ml de H₂SO₄ concentrado. Enfriar la mezcla y verterla en un vaso de precipitados que contenga 5 mL de agua helada.

Note el olor característico del salicilato de metilo. Compare el producto obtenido con las características que reporta la literatura (color, olor, estado físico, etc.).

Ensayo del acetato de etilo:

Mezclar 1 mL de etanol y 1 mL de ácido acético glacial en un tubo de ensayo seco. Agregar 0,5 mL de ácido sulfúrico concentrado y calentar suavemente en un baño de María. Enfriar y verter la mezcla en un vaso de precipitados que contenga 2 mL de agua destilada helada con cloruro de sodio. Observar las características del producto obtenido y compárelas con las que reporta la literatura.

9.7 Disposición final de los residuos generados en la práctica

Sustancia o mezcla	Recipiente rotulado
Disoluciones acuosas	Sustancias tóxicas
Disoluciones en solventes orgánicos	Sustancias tóxicas o inflamables

9.8 Consultar antes de la práctica (e incluir las respuestas en el informe)

Ordenar en orden creciente de acidez las siguientes sustancias: ácido cítrico, ácido *p*-metilbenzoico, *o*-nitrofenol, ácido benzoico. Justificar su respuesta basado en las estructuras moleculares de las sustancias.

Para el análisis de solubilidad de los ácidos carboxílicos en solución saturada de NaHCO_3 diga: ¿Por qué existen diferencias entre el ácido alifático y el aromático? ¿Hay diferencias entre el ácido benzoico y el fenol?

Comparar las diferencias que se presentan en la solubilidad de las sustancias empleadas con NaOH al 10 % (p/v) y la solución saturada de NaHCO_3 . ¿Por qué no existe desprendimiento de CO_2 ? ¿Alguna reacción es exotérmica?

9.9 Referencias bibliográficas

Brewster, R. Q.; Mc. Ewen, W. E.; van der Werf, C. A. Curso Práctico de Química Orgánica, 2da ed. Editorial Alhambra, Madrid, 1970.

Durst, H. D.; Gokel, G. W. Química Orgánica Experimental. Editorial Reverté, Barcelona, 1985. Reimpresión, 2004.

Gómez, Marco José; Moreno, Pedro. Manual de prácticas de Análisis de Orgánica. Editorial Universidad Nacional de Colombia, 1988.

HOJA DE RESULTADOS _ INFORME PARCIAL (Página 1 de 1)

Laboratorio I de Química Orgánica

Práctica N°9. Propiedades físicas y químicas de los ácidos carboxílicos

Grupo N°: _____

Nombre de los integrantes:


Fecha: _____

Tabla 28. Prueba de solubilidad y reactividad de los ácidos carboxílicos y sus derivados

Compuesto	Olor	H ₂ O/pH	agua-etanol (1:1)	Sol. Sat. NaHCO ₃ (Evolución de CO ₂)		Sol. de NaOH 10 % (p/v)
				*Tiempo 1	**Tiempo 2	
Ácido acético						
Ácido benzoico						
Fenol						
Acetato de etilo						
Cloruro de benzoilo						
Muestra problema						

*tiempo al cual se observa el desprendimiento de CO₂ (efervescencia)

**tiempo que dura el desprendimiento de CO₂

Escuela de Química	Facultad de Ciencias		Universidad Industrial de Santander	MANUAL DE PRÁCTICAS DEL LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA		Código: MFOQ-OR.01
						Versión: 01
						Página 99 de 99

NOTAS DE LOS AUTORES

Esta es la primera versión –versión preliminar- del documento.

Se espera que este manual de laboratorio como documento sea “dinámico” y pueda modificarse a medida que evoluciona naturalmente el curso de análisis orgánico cualitativo, en la dirección de fusionar este curso con los laboratorios de química analítica (espectrometría infrarroja, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas, principalmente).

Los autores agradecen las observaciones de los estudiantes que desarrollan el contenido de este manual durante sus prácticas en el laboratorio y permiten así su continuo mejoramiento.

EN REVISIÓN