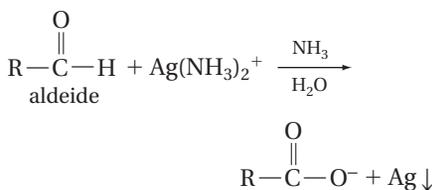


I saggi di riconoscimento delle aldeidi

È disponibile una varietà di metodi chimici per verificare, o meno, la presenza di un composto carbonilico. Aldeidi e chetoni possono facilmente essere distinti dai composti non carbonilici mediante le reazioni con i *derivati dell'ammoniaca* e queste reazioni sono descritte nel testo. La semicarbazide, la 2,4-dinitrofenilidrazina e l'idrossilammina reagiscono con aldeidi e chetoni fornendo caratteristici *precipitati*. I semicarbazoni e le ossime sono di regola solidi cristallini di colore bianco; i 2,4-dinitrofenilidrazoni sono di colore arancio. I *punti di fusione* di questi derivati permettono di identificare l'aldeide o il chetone da cui traggono origine. Va tuttavia ricordato che i saggi chimici di identificazione hanno oggi perduto gran parte della loro importanza in favore dei moderni metodi fisici. Il gruppo carbonilico, per esempio, presenta nello *spettro infrarosso* una banda caratteristica, molto intensa, che ne consente una facile identificazione.

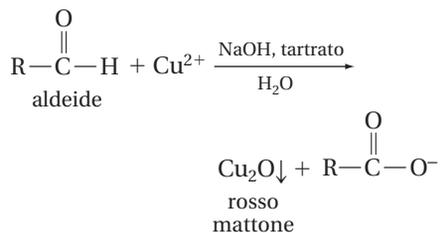
Ma come distinguere fra un'aldeide e un chetone? I saggi *chimici* a disposizione si basano sulla *facile ossidabilità delle aldeidi* (perfino al semplice contatto con l'ossigeno atmosferico), mentre i chetoni sono assai resistenti all'ossidazione. I principali test chimici per le aldeidi sono i seguenti.

Saggio di Tollens (o saggio dello specchio d'argento) Il reattivo di Tollens si ottiene mescolando una soluzione acquosa di nitrato di argento, AgNO_3 , con una soluzione acquosa di ammoniaca. Il reattivo contiene lo ione complesso $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, che è un *agente ossidante molto blando e specifico*, in grado di ossidare l'aldeide a *ione carbossilato*. Nel contempo l'argento si riduce passando da numero di ossidazione +1 a numero di ossidazione 0, ovvero ad argento metallico.



Sulle pareti della provetta, se sono scrupolosamente pulite, si deposita uno specchio di argento metallico. In caso contrario l'argento si deposita sul fondo sotto forma di un precipitato grigio-nero. All'importanza analitica di questo saggio non corrisponde pari interesse sintetico per la preparazione di acidi carbossilici, perché le rese sono in genere basse e il reattivo è costoso. Dal punto di vista commerciale, invece, la reazione trova impiego nella produzione di specchi di alta qualità.

Saggio di Fehling Il reattivo di Fehling è costituito da una soluzione acquosa *alcalina* di *ioni rameici*, Cu^{2+} , come ossidante e di ioni tartrato come complessante. La formazione di un precipitato rosso di *ossido rameoso* indica la presenza della funzione aldeidica.



Saggio di Benedict Il reattivo di Benedict è analogo al reattivo di Fehling ma, in questo caso, lo ione rameico è complessato dallo ione citrato. La soluzione del reattivo è caratterizzata da una intensa colorazione blu; in presenza di un'aldeide, dalla soluzione si forma il solito precipitato rosso mattone di ossido rameoso.

Moltissimi zuccheri (detti *zuccheri riducenti*) contengono un gruppo emiacetalico. In soluzione acquosa gli emiacetali ciclici di questi zuccheri si pongono in equilibrio con una piccola, ma non trascurabile, quantità della corrispondente aldeide a catena aperta. La scomparsa della forma aldeidica, in conseguenza dell'ossidazione da parte dei tre reattivi sopra descritti, provoca lo spostamento dell'equilibrio, sicché la forma aldeidica è rigenerata con continuità e con altrettanta continuità viene ossidata fino a

esaurimento, con formazione dei caratteristici precipitati. Il nome di zuccheri riducenti dipende proprio dal fatto che essi *riducono* i metalli dei tre reattivi. In particolare il reattivo di Benedict viene impiegato per la determinazione quantitativa del *glucosio nel sangue*. Tuttavia oggi esistono metodi più moderni di analisi clinica che hanno via via soppiantato questo tipo di test.

Gli zuccheri che contengono gruppi acetalici (glicosidi) non sono ossidati dai reattivi di Tollens, Fehling e Benedict, e quindi sono detti *zuccheri non riducenti*. Infatti, nelle condizioni basiche di tali reattivi gli acetali non si idrolizzano; pertanto non si pongono in **equilibrio** con le forme aldeidiche a catena aperta e i saggi risultano negativi.