

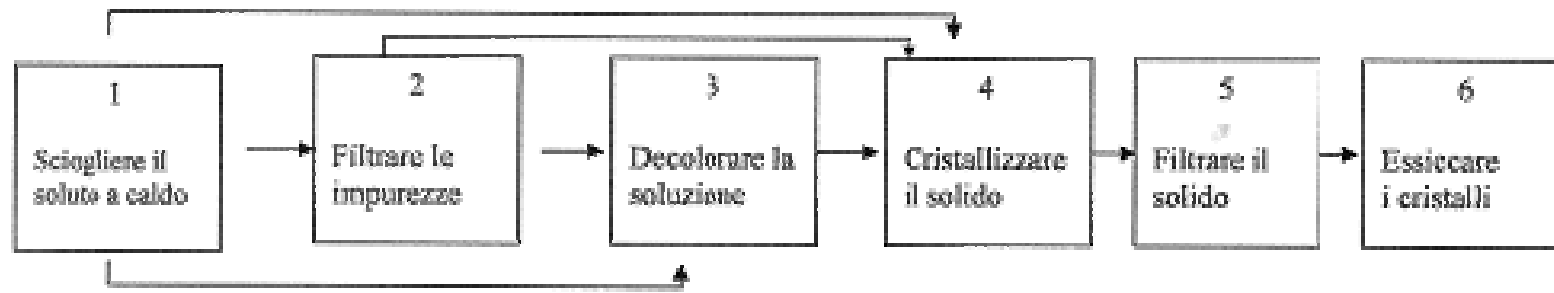
Laboratorio di Preparazioni Estrattive

La Cristallizzazione



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

La Cristallizzazione: Le Fasi



- (1) sciogliere la sostanza impura nella minima quantità di solvente alla temperatura di ebollizione
- (2) filtrare la soluzione calda per rimuovere le impurezze insolubili
- (3) eventualmente aggiungere una sostanza decolorante come il carbone attivo
- (4) raffreddare la soluzione in modo che la sostanza disciolta cristallizzi
- (5) separare i cristalli dalla soluzione surnatante (detta **acqua madre**) e lavare i cristalli con una piccola quantità di solvente freddo per rimuovere completamente le acque madri
- (6) portare a secchezza i cristalli fino a rimuovere ogni traccia di solvente.

La Cristallizzazione: Il Solvente

Perché la cristallizzazione possa essere efficace, è necessario scegliere il solvente più appropriato. Un buon solvente di cristallizzazione deve avere le seguenti caratteristiche:

- (1) un potere solvente nei confronti della sostanza da purificare alto a temperatura elevata e basso a temperatura bassa
- (2) non deve reagire con la sostanza da purificare
- (3) deve sciogliere facilmente a basse temperature le impurezze oppure non scioglierle affatto
- (4) deve essere facilmente allontanabile dal prodotto purificato.

Quest'ultima caratteristica implica che il solvente abbia un punto di ebollizione relativamente basso e sia perciò in grado di evaporare facilmente. Nel caso in cui un unico solvente non sia in grado di soddisfare tutti questi requisiti, è possibile utilizzare una miscela di due solventi.

La Cristallizzazione: Aspirina



Tecniche per la separazione e purificazione di miscele

La Cristallizzazione: Il Solvente

I solventi adatti alla cristallizzazione di un composto noto sono generalmente riportati nella letteratura chimica. Nel caso in cui non venga riportato il solvente, o la sostanza sia un composto nuovo, è possibile scegliere il migliore solvente nel modo di seguito riportato:

si pongono 5-10 mg di campione della sostanza da cristallizzare in una provettina insieme a qualche goccia del solvente in esame.

Se il solido si scioglie subito, a freddo, il solvente non è adatto e si ripete la prova con un solvente diverso. Di solito, si comincia col solvente meno polare e si passa poi, se necessario, a solventi di polarità maggiore.

La Cristallizzazione: Scala di Polarità dei Solventi

Solvente	Polarità (energia di assorbimento su ossido di alluminio)
Fluoroalcani	-0,25
n-Pentano	0
Esano	0
Isoottano	0,01
Etere di petrolio	0,01
n-Decano	0,04
Cicloesano	0,04
Ciclopentano	0,05
Di-isobutilene	0,06
Isopentene	0,08
Solfuro di carbonio	0,15
Tetracloruro di carbonio	0,18
Cloruro d'amile	0,26
Cloruro di butile	0,26
Xilene	0,26
Isopropiletere	0,28
Isopropilcloruro	0,29
Toluene	0,29
n-Propilcloruro	0,3
Clorobenzene	0,3
Benzene	0,32
Bromuro di etile	0,37
Etiletere	0,38
Solfuro di etile	0,38

Solvente	Polarità (energia di assorbimento su ossido di alluminio)
Cloroformio	0,4
Cloruro di metilene	0,42
Metilisobutilchetone	0,43
Tetraidrofurano	0,45
Cloruro d'etilene	0,49
Metiletilchetone	0,51
Nitropropano	0,53
Acetone	0,56
Diossano	0,56
Acetato d'etile	0,58
Acetato di metile	0,6
Alcool amilico	0,61
Dimetilsulfossido	0,62
Anilina	0,62
Dietilammina	0,63
Nitrometano	0,64
Acetonitrile	0,65
Piridina	0,71
Butilcellosolve	0,74
Iso-e n-propanolo	0,82
Etanolo	0,88
Metanolo	0,95
Etilenglicole	1,11
Acido acetico	elevata
Acqua	più elevata
Sali e sol. Tampone	molto elevata

Tecniche per la separazione e purificazione di miscele

La Cristallizzazione: Procedimento Generale

Il solvente prescelto dopo alcune prove non deve sciogliere completamente la sostanza a temperatura ambiente, ma deve dare una soluzione limpida, per riscaldamento al punto di ebollizione del solvente e cristallizzare il solido, per successivo raffreddamento.

Quando non è possibile ottenere quanto necessario da un singolo solvente, si provano coppie di solventi con differente polarità. Si procede nel modo seguente:

La sostanza si scioglie a caldo nella minima quantità del solvente in cui è molto solubile.

Si versa lentamente nel recipiente di cristallizzazione il secondo solvente nel quale la sostanza sia poco solubile.

Appena la soluzione accenna a diventare opalescente si interrompe l'aggiunta del secondo solvente.

Per raffreddamento precipiterà il solido cristallino

Poiché alcuni solventi di cristallizzazione sono infiammabili, è preferibile non usare la fiamma libera di un becco Bunsen per riscaldare le soluzioni.

La Cristallizzazione: Dettagli

E meglio evitare di utilizzare grandi volumi di solvente in modo da recuperare il più possibile il materiale purificato. Sciogliere la sostanza nella più piccola quantità possibile di solvente caldo minimizza la perdita di materiale puro per ritenzione nelle acque madri. In pratica, si utilizza una quantità di solvente pari al 3-5% in più rispetto alla quantità minima necessaria per la solubilizzazione, per evitare la saturazione della soluzione stessa. Questo accorgimento permette di evitare la separazione dei cristalli e l'intasamento della carta da filtro durante l'operazione di filtrazione della soluzione calda.

Impurezze colorate o piccole quantità di prodotti resinosi possono a volte essere rimosse utilizzando opportuni materiali adsorbenti, come il carbone attivo finemente suddiviso (Norit, Darco). Si aggiunge una piccola quantità di carbone decolorante alla soluzione tiepida, (è bene non aggiungere il carbone decolorante ad una soluzione troppo calda; quando infatti la soluzione è al punto di ebollizione o vicina al punto di ebollizione, l'aggiunta di carbone in polvere, che agisce al pari di migliaia di frammenti di ebollizione – carborundum, può far traboccare la soluzione) prima di filtrarla.

E bene evitare di utilizzare una quantità eccessiva di agente decolorante poiché esso può adsorbire anche un po' del prodotto da purificare.

La Cristallizzazione: Formazione Cristalli

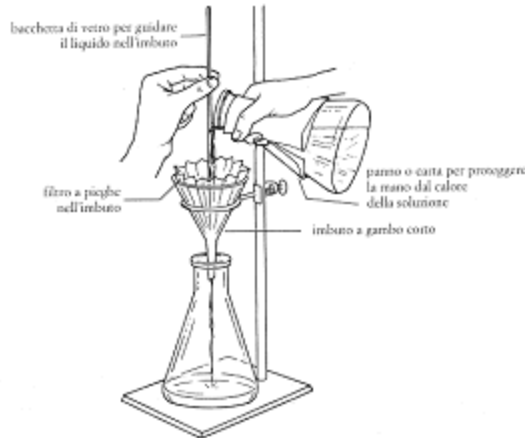
Alcune sostanze formano soluzioni sovrasature, da cui i cristalli si separano con difficoltà quando la soluzione viene raffreddata. In tali casi è possibile indurre la cristallizzazione sfregando le pareti interne del recipiente dove avviene la cristallizzazione, al di sotto della superficie della soluzione, con una bacchetta di vetro.

Il miglior metodo per indurre la cristallizzazione è quello dell'"innesco" che consiste nell'introdurre nella soluzione raffreddata uno o due cristalli della sostanza da purificare. Sebbene alcuni composti cristallini cristallizzino facilmente, altri possono separarsi sotto forma di olio e richiedere parecchio tempo prima di cristallizzare.

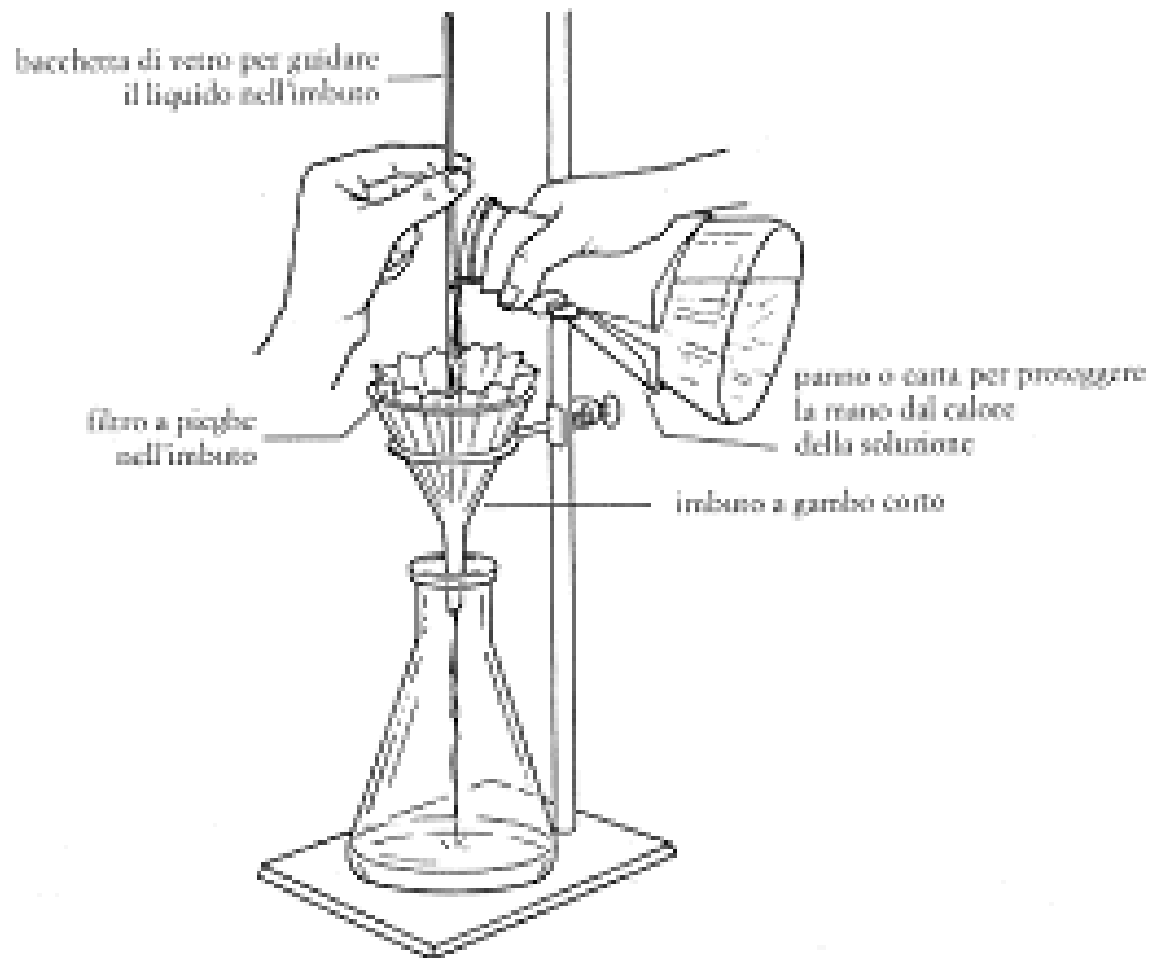
La Cristallizzazione: Filtrazione a Caldo

Per allontanare le impurezze insolubili ed il carbone decolorante è necessario filtrare la soluzione quando è ancora calda. Infatti, se si lascia raffreddare la soluzione, i cristalli si depositano prematuramente.

Una rapida filtrazione può essere eseguita utilizzando un filtro a pieghe (carta da filtro che, essendo ripiegata "a ventaglio", presenta un grande sviluppo superficiale):

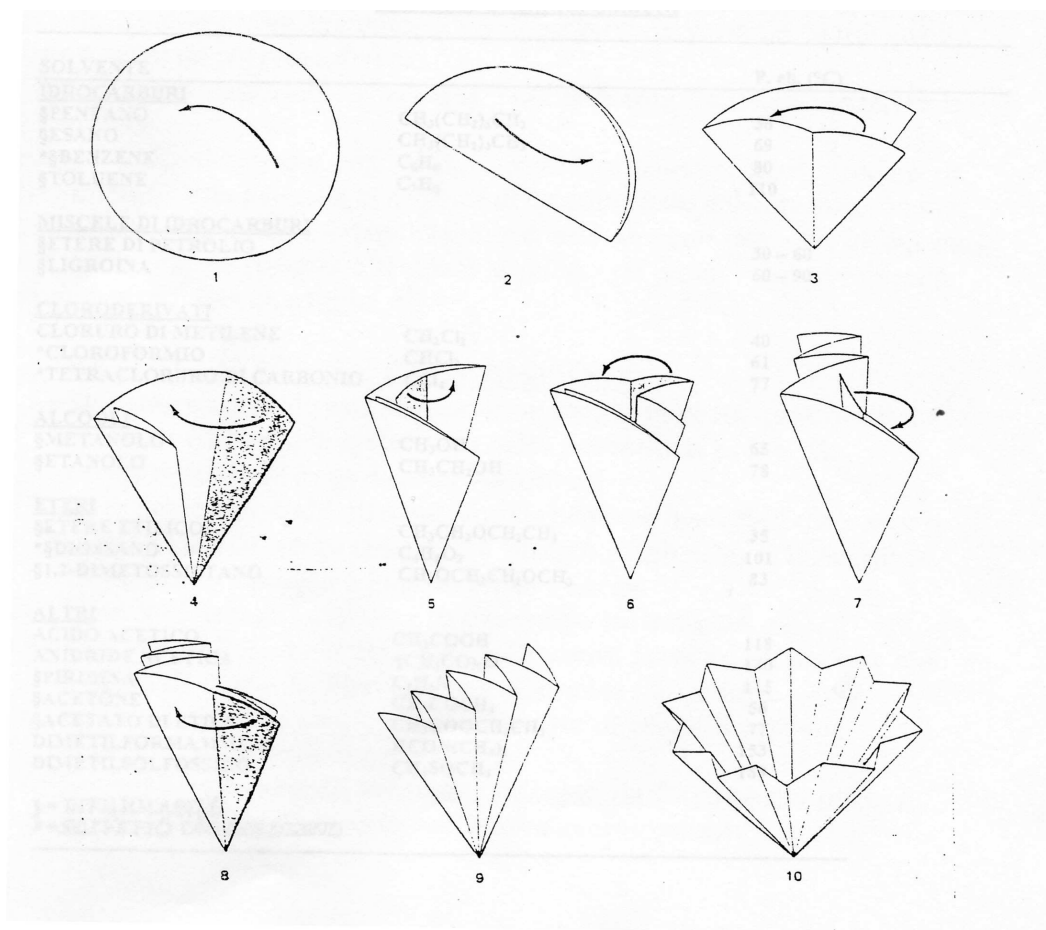


La Cristallizzazione: Filtrazione a Caldo



Tecniche per la separazione e purificazione di miscele

La Cristallizzazione: Filtro a Pieghe



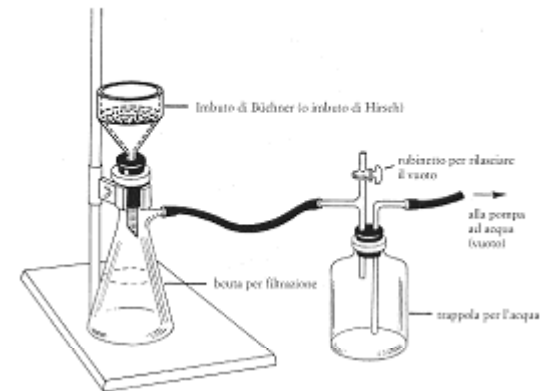
Tecniche per la separazione e purificazione
di miscele

La Cristallizzazione: Filtrazione a Pressione Ridotta

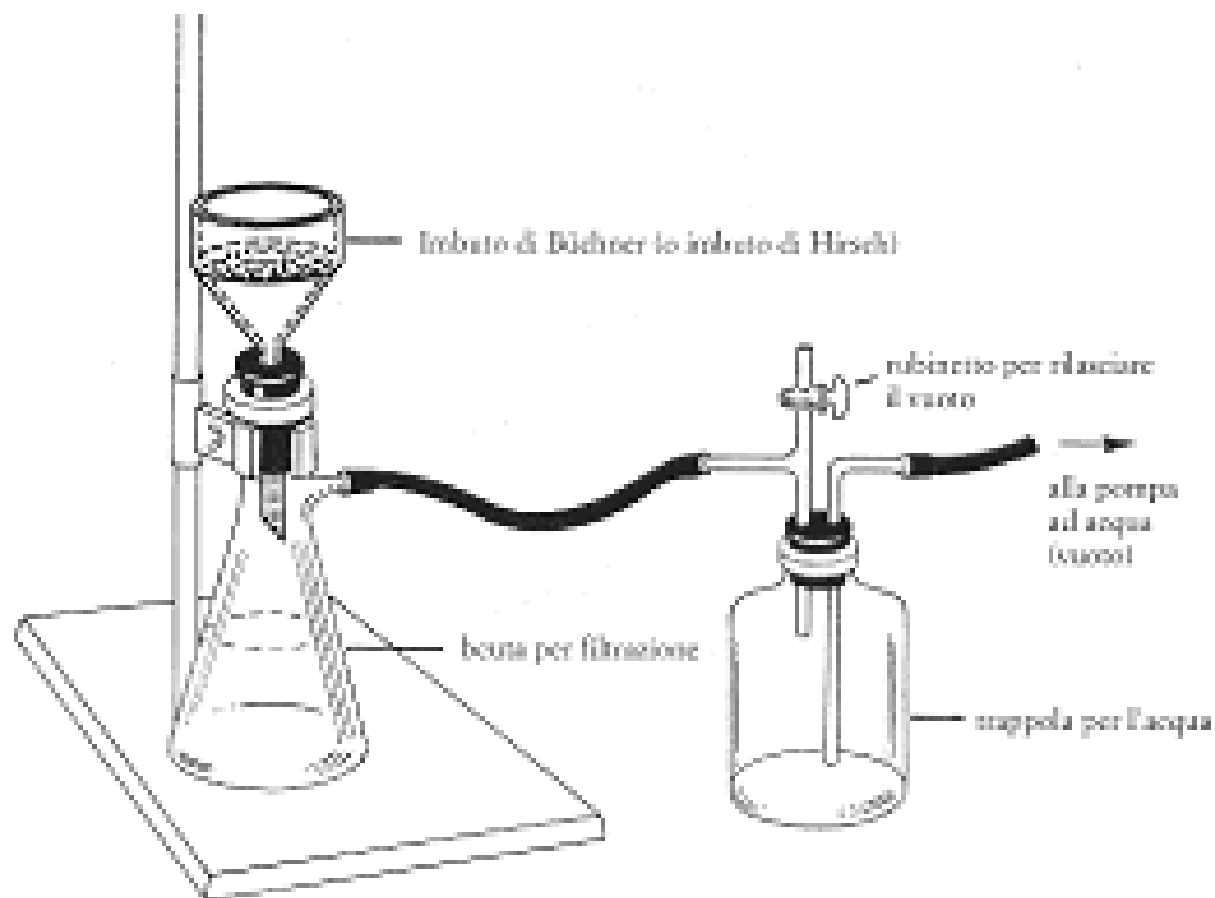
... o sfruttando il vuoto per aumentare la velocità dell'operazione. La filtrazione sotto vuoto viene utilizzata generalmente per rimuovere impurezze solubili e solvente dai cristalli della sostanza purificata.

Un imbuto di Bùchner o di Hirsch viene strettamente fissato, per mezzo di un tappo di gomma, sul collo di una beuta per filtrazione (detta pure "beuta a coda" o "beuta da vuoto"). Un disco di carta da filtro di dimensioni tali da ricoprire tutti i fori dell'imbuto viene posto all'interno dell'imbuto

stesso ed inumidito con alcune gocce del solvente utilizzato per la cristallizzazione. La beuta per filtrazione viene poi collegata, per mezzo di un tubo di gomma a pareti spesse ("tubo di gomma da vuoto") ad una trappola per l'acqua e questa a sua volta alla linea da vuoto. Quindi si applica il vuoto. Una volta che la carta da filtro è perfettamente aderente alla piastra forata dell'imbuto, la soluzione e i cristalli vengono trasferiti nell'imbuto. La soluzione passa attraverso la carta da filtro, mentre i cristalli si depositano sulla carta stessa.



La Cristallizzazione: Filtrazione a Pressione Ridotta

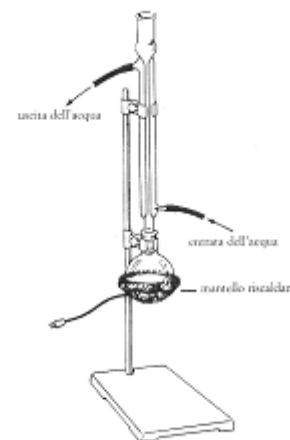


La Cristallizzazione: Riscaldamento Prolungato

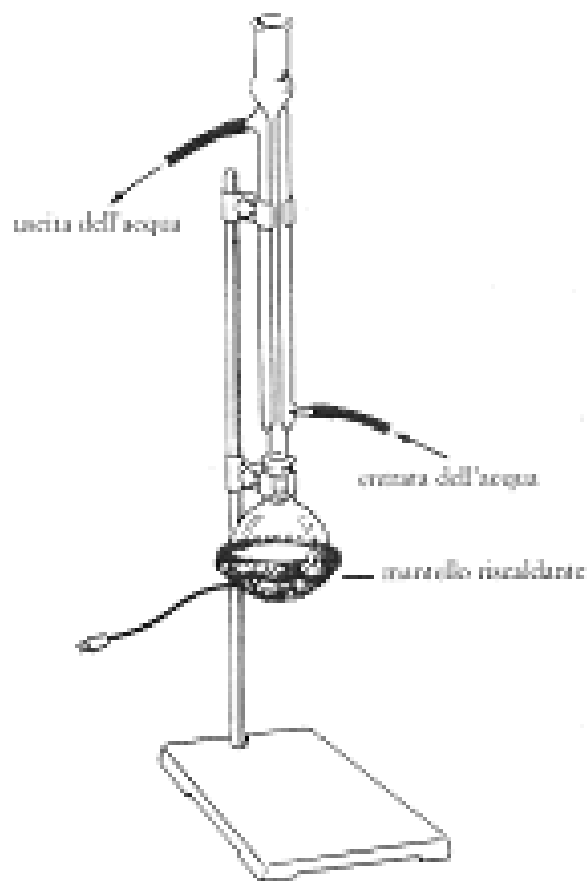
A volte è necessario riscaldare una sostanza in un solvente per un tempo prolungato senza che il solvente evapori. Questo può essere fatto collegando il pallone contenente la soluzione da scaldare all'ebollizione con un refrigerante verticale.

Operazione di riscaldamento con refrigerante verticale (Riflusso). Il vapore del solvente, per raffreddamento, condensa e ricade sotto forma di liquido nella soluzione in ebollizione. Questo processo in successione di ebollizione, evaporazione, raffreddamento e ricaduta del solvente condensato è definito riflusso.

Nel processo di cristallizzazione, quando la dissoluzione della sostanza da purificare nel solvente di cristallizzazione è lenta, può essere necessario utilizzare un apparato di riflusso per far sì che essa si sciolga perfettamente. Si utilizza la tecnica del riflusso anche quando si cristallizzano grandi quantità di sostanza da un solvente volatile o infiammabile (per il riscaldamento è possibile utilizzare un bagno di sabbia, un bagno ad olio, un bagno a vapore - detto anche bagnomaria - oppure un mantello elettrico).



La Cristallizzazione: Riscaldamento Prolungato



Tecniche per la separazione e purificazione
di miscele

Cristallizzazione Frazionata

Quando si ha la purificazione di un composto da impurezze il procedimento si chiama **cristallizzazione semplice** per distinguerla dalla **cristallizzazione frazionata**, procedimento in cui si separa più di un composto mediante successive concentrazioni della acque madri.

