

Tecniche generali di laboratorio

02 – La cristallizzazione

La purificazione delle sostanze organiche è un passaggio obbligato e fondamentale che si deve eseguire in quanto la presenza, anche di minime tracce, di contaminanti può compromettere una corretta determinazione del composto in esame.

La cristallizzazione è una tecnica di purificazione, usata per le sostanze solide, che sfrutta la diversa solubilità a caldo e a freddo del composto in esame e delle impurezze.

Il metodo si basa sulla solubilizzazione “a caldo” della sostanza in un solvente (o in una miscela di solventi) e successiva precipitazione “a freddo” (o, più genericamente, a temperatura più bassa) della stessa sostanza in forma cristallina.

La cristallizzazione ha luogo perché la concentrazione della sostanza in soluzione supera il valore corrispondente alla sua saturazione nel solvente a quella temperatura.

Scelta del solvente

La scelta del solvente da utilizzare è fondamentale per ottenere una corretta purificazione perché l’allontanamento delle impurezze è possibile se queste sono:

- insolubili “a caldo”: in questo caso la loro separazione avviene per filtrazione prima della cristallizzazione del composto;
- completamente solubili anche “a freddo”: in questo caso le impurezze restano in soluzione e si separano dopo la cristallizzazione del composto organico.

Il solvente più opportuno si ricerca facendo riferimento alla sostanza che si vuole portare in soluzione e sapendo che il “simile scioglie il simile”. Il soluto, per “sciogliersi”, deve cioè avere una certa affinità con il solvente in modo che le reciproche forze di attrazione tra le particelle di soluto e solvente portino al processo della “solvatazione”. In particolare, le sostanze con molecole polari o ioniche si sciolgono in solventi polari, mentre le sostanze costituite da molecole poco polari o apolari si solubilizzano in solventi non – polari.

Nella tabella sono elencati alcuni dei più utilizzati solventi per cristallizzazione.

Solventi per sostanze polari	p.e. (°C)	Solventi per sostanze apolari	p.e. (°C)
Acqua	100	Toluene	111
Metanolo	64	Esano	69
Etanolo al 95 %	78	Cicloesano	81
Acetone	56	Ligroina ^[1]	60 – 90
Acetato di etile	78	Etere etilico	35

[1] – La ligroina è una miscela di idrocarburi saturi

Un buon solvente per la cristallizzazione deve avere le seguenti caratteristiche:

- a) non deve reagire con la sostanza organica da cristallizzare;
- b) deve sciogliere il solido da purificare bene “a caldo” e poco “a freddo”, cioè la solubilità deve essere scarsa a temperatura ambiente, mentre si deve formare una soluzione dopo riscaldamento;
- c) le impurezze devono essere molto solubili a freddo e poco a caldo;
- d) il punto di fusione del solvente deve essere, preferibilmente, inferiore a 0 °C;
- e) il solvente deve essere volatile, in modo da poter essere facilmente allontanato dal soluto dopo la filtrazione.

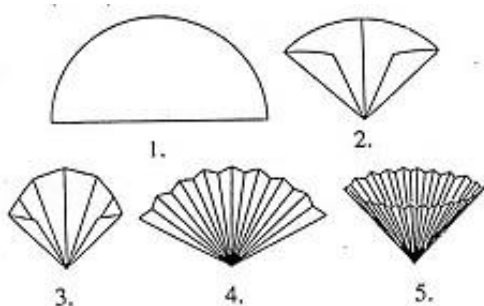
Per selezionare il corretto solvente si eseguono prove di solubilità in micro provette su piccoli campioni (5 – 10 mg) del materiale da purificare utilizzando poche gocce del solvente. Se il solido si scioglie già a freddo non si può utilizzare. Se un solo solvente non possiede tutte le caratteristiche richieste, è necessario ricorrere, per prove successive a coppie di solventi con differente polarità, uno in cui la sostanza da cristallizzare è molto solubile, l'altro poco ^[2].

La scelta del solvente influenza anche la fonte di calore da utilizzare: per solventi con p.e., fino a 80 °C si può utilizzare un bagnomaria, per solventi con p.e. ≥ 80 °C si lavora con piastre riscaldanti.

Modalità operative

Dal punto di vista operativo, l'esecuzione di una purificazione per cristallizzazione richiede, di norma, i seguenti passaggi:

- a) **Solubilizzazione del soluto:** il materiale da cristallizzare è posto, a seconda della quantità, in una beuta o in una provetta. Una regola empirica afferma che per sciogliere 1 g di solido sono necessari circa 10 mL di solvente. Il solvente deve essere aggiunto lentamente, facendo bollire con cautela la miscela. Si agita con una bacchetta di vetro e, se necessario, si aggiunge altro solvente fino ad ottenere una soluzione, all'ebollizione, satura e limpida. È importante utilizzare la minima quantità di solvente necessaria alla solubilizzazione.
- b) **Filtrazione delle impurezze solide:** questo passaggio si compie solo quando sono presenti le particelle insolubili delle impurezze. Per eseguire la filtrazione si può utilizzare un semplice filtro a pieghe o, se necessario operare sottovuoto, un Buchner o un imbuto di Hirsch.



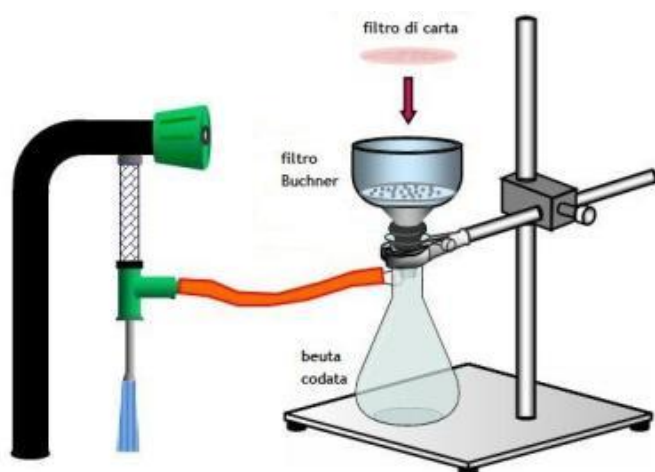
Il filtro a pieghe aumenta la superficie di contatto e aumenta la velocità di filtrazione.

- c) **Decolorazione della soluzione:** questa operazione si esegue solo quando la miscela è colorata. Le impurezze solubili colorate sono rimosse per adsorbimento su carbone attivato. Anche in questo caso si deve eseguire una filtrazione con le modalità precedenti.
- d) **Cristallizzazione del solido:** si lascia raffreddare *lentamente* la soluzione satura calda in modo da ottenere dei cristalli di dimensioni sufficienti da essere facilmente filtrati. Per aumentare la resa e velocizzare il processo, si può utilizzare un bagno a ghiaccio.
Se i cristalli non si separano spontaneamente si può indurre la loro formazione sfregando con una bacchetta di vetro le pareti del contenitore.
- e) **Filtrazione dei cristalli:** il solido cristallino si recupera per filtrazione sotto vuoto su imbuto di Hirsch (se le quantità sono piccole) o un Buchner, beuta codata e pompa ad acqua.



imbuto buchner

imbuto di Hirsch



Il filtro di carta che copre i buchi del Buchner deve essere attentamente tagliato e posizionato → il fondo dell'imbuto deve essere completamente ricoperto ma non ci devono essere bordi sulle pareti.

Sempre sotto vuoto, si lavano i cristalli raccolti con porzioni ridotte di solvente freddo e poi si lascia la pompa a vuoto ancora in funzione per qualche minuto per facilitare l'evaporazione del solvente.

N.B. Prima si distacca il Buchner dalla beuta codata e **solo dopo si chiude la pompa ad acqua**

- f) **Essiccamento dei cristalli:** per rimuovere le ultime tracce del solvente che potrebbero aderire al solido cristallino, si riscalda in stufa il solido posto sul vetrino di orologio o disco di carta da filtro, accertandosi che la temperatura della stufa sia inferiore al punto di fusione del solido.

La determinazione del punto di fusione del materiale cristallizzato conclude l'operazione. Se il solido ottenuto ha un p.f. con un intervallo di temperatura di ≈ 1 °C, la purificazione è stata condotta in modo corretto, in caso contrario deve essere ripetuta.

[2] – Nel caso di utilizzo di coppie di solventi con polarità differente la procedura operativa cambia. Si scioglie la sostanza da purificare "a caldo" nella minima quantità possibile del solvente in cui è molto solubile e quindi si versa, lentamente, nel recipiente di cristallizzazione, il secondo solvente, in cui il solido è poco solubile, interrompendo l'aggiunta appena la miscela, inizialmente limpida, diventa opalescente.

Il successivo lento raffreddamento provoca la cristallizzazione del solido che viene separato per filtrazione sotto vuoto.

Le precedenti operazioni sono riassunte nello schema:

