

## V.7. Cristalizarea

**Cristalizarea** este una din cele mai folosite tehnici de separare și purificare a substanțelor solide.

Metoda se bazează pe proprietatea celor mai multe substanțe de a fi mai solubile la cald decât la rece. Se face o soluție saturată la cald cu produsul de purificat, se filtrează la cald (fierbinte) pentru a îndepărta impuritățile solide, lăsând apoi să se răcească, cristalizează substanța, de regulă într-o formă mai pură. Operația se poate repeta de mai multe ori până se obține o constanță a proprietăților fizice (de exemplu).

La recristalizarea unei substanțe se parcurg următorii pași:

### 1. Alegerea solventului potrivit pentru recristalizare.

Alegerea solventilor adecvați prezintă o importanță capitală pentru buna desfășurare a unei recristalizări.

Substanța de recristalizat trebuie să fie puțin solubilă la rece și foarte solubilă la cald, iar impuritățile foarte solubile atât la cald cât și la rece. (Adesea și un solvent care nu dizolvă decât foarte puțin impuritățile poate să dea rezultate bune, întrucât acestea pot separa prin cristalizare înaintea substanței. Operația trebuie repetată).

Întrucât la dizolvare intervin atât forțele de cristalizare cât și cele de solvatare, care acționează în mod diferit de la o substanță și un solvent la altă substanță și alt solvent, rezultă că este foarte greu, dacă nu imposibil, a da reguli general valabile. Practica chimiei organice permite însă efectuarea unor recomandări cu oarecare caracter general. Astfel dictonul latin „*similia similibus solvuntur*”, indicând solventi asemănători chimic cu substanța de recristalizat, se aplică aproape întotdeauna cu bune rezultate. Ca punct de plecare poate servi următoarea prezentare:

Clasa de substanțe		Solubil în solventi de tip:
Hidrocarburi	Hidrofob	hidrocarburi, eteri,
Hidrocarburi halogenate		hidrocarburi halogenate
Eteri		esteri
Amine		
Esteri		alcool, dioxan, acid acetic glacial
Nitroderivați		
Nitrili		
Cetone		alcool, apă
Aldehide		
Fenoli		Hidrofil
Amine		
Alcooli		
Acizi carboxilici		
Acizi sulfonici		apă
Săruri		

În cazul în care se cunosc curbele de solubilitate – temperatură, dizolvarea poate fi făcută în condiții optime în scopul obținerii unor randamente cât mai mari la recristalizare.

Un principiu esențial în realizarea recristalizării este cel al utilizării unei cantități minime de solvent. În afară de utilizarea cantității minime de solvent, este importantă și folosirea rațională a domeniului de temperatură posibil. Acest domeniu este limitat pe de o

parte de punctul de fierbere al solventului, pe de altă parte de punctul de congelare al acestuia sau de posibilitățile de răcire din laborator. Se recomandă ca solventul să aibă un punct de fierbere cu 10-15° mai mic decât punctul de topire al substanței dizolvate, pentru a evita pe descompunerea substanței organice. Este cunoscut de asemenea că puterea de solvatare crește odată cu punctul de fierbere al solventului; astfel etanolul (p.f.=78°C) dizolvă la fierbere cantități aproape duble de substanțe decât metanolul (p.f.=65°C). Pe de altă parte cristalizarea unor solventi ușor congelabili (benzen, acid acetic, ciclohexan) în cursul operației de recristalizare poate fi uneori utilă, prin cristalizarea indusă a substanței pe cristalele de solvent.

Inerția chimică a solventului folosit la recristalizare este de asemenea esențială. De aceea se evită de exemplu recristalizarea acizilor sau a esterilor organici din alcooli (pericol de esterificare sau hidroliză) sau invers, a alcoolilor din acizi; a aldehidelor și cetonelor din alcool (pericol de acetilizare).

Polaritatea solventilor joacă un rol mare în cazul recristalizărilor. Este bine cunoscut că solventii mai polari au calități mai bune de solvatare decât cei nepolari (de exemplu CHCl<sub>3</sub> în comparație cu CCl<sub>4</sub>, alcoolul comparativ cu ciclohexanul). Se menționează posibilitatea recristalizării și din solventi anorganici cum ar fi apa (pentru acizi, amide, zaharuri, etc.), acidul clorhidric (pentru fenoli), acidul sulfuric (pentru acizi sulfonici).

Alte elemente importante care trebuie luate în considerație sunt **inflamabilitatea** majorității solventilor organici precum și **toxicitatea** acestora.

### 2. Dizolvarea solidului de purificat în solvent la (sau aproape de) punctul de fierbere al solventului.

Substanța se încălzește într-o cantitate insuficientă pentru dizolvarea totală, ținând cont de **normele de protecția muncii**. Dat fiind că în majoritatea cazurilor solubilitatea substanțelor crește brusc în jurul punctului de fierbere a solventului soluția se aduce la fierbere și prin refrigerent se adaugă atâta solvent până când, la temperatura de fierbere, se dizolvă întreaga cantitate de substanță. Dacă se lucrează cu solvent volatil și inflamabil, **se închide orice sursă deschisă de foc!**

Dacă există impurități solide insolubile (ceea ce trebuie constatat la încercările preliminare), se are grijă să nu se adauge prea mult solvent în tendința de a obține o soluție clară. Se obișnuiește să se cântărească substanța solidă și cantitatea de solvent, pentru a avea reproductibilitate și pentru a putea evalua cantitativ procesul.

Indiferent de solventul folosit, din motive de reactivitate chimică și stabilitate termică este bine ca dizolvarea substanței să se facă pe cât posibil rapid; de aceea solidul trebuie mărunțit înainte de dizolvare, în tot cursul operației amestecul trebuie agitat, iar dizolvarea se face adăugând **solvent cald** (la punctul de fierbere) **peste solidul uscat**.

După cum am mai spus un principiu esențial în realizarea cristalizării este cel al utilizării unei cantități minime de solvent, principiu ignorat de cele mai multe ori în practica de laborator, în special de cei începători. Importanța acestui principiu reiese în mod clar din exemplul de mai jos:

Se presupune că se urmărește recristalizarea a 100 g compus A dintr-un solvent B cu p.f.=78°C. Solubilitatea lui A în B este (în conformitate cu curba de solubilitate) de 5 g/100 g solvent la -15°C; 15 g/100 g solvent la temperatura camerei și 50 g/100 g solvent la 78°C. O recristalizare corectă va utiliza 200 g solvent curat, încălzit la p.f.=78°C, când întreaga cantitate de A adăugată se dizolvă; prin răcire la -15°C vor rămâne dizolvate 10 g A și vor cristaliza (100-10) = 90 g, randamentul fiind  $\eta = \frac{90}{100} \cdot 100 = 90\%$ . În cazul în care s-ar folosi din

greșeală, 300 g solvent, la fierbere, desigur că întreaga cantitate de A se va dizolva, dar la

răcire la  $-15^{\circ}\text{C}$  vor rămâne dizolvate 15 g A, randamentul fiind  $\eta = \frac{100-15}{100} * 100 = 85\%$ . În cazul

când s-ar folosi, în mod eronat, doar 150 g solvent, la punctul de fierbere el poate dizolva 75 g A, restul fiind filtrat drept insolubil, iar la răcire la  $-15^{\circ}\text{C}$  rămânând în soluție încă 7,5 g A, rezultă un randament de numai  $\eta = \frac{75-7,5}{100} * 100 = 67,5\%$ .

În sfârșit dacă în prima situație menționată, soluția cu 200 g solvent se răcește numai până la temperatura camerei, randamentul recristalizării va fi  $\eta = \frac{100-30}{100} * 100 = 70\%$ .

În cazul în care soluția inițială conține impurități colorate, după dizolvarea completă a substanței, se adaugă cantități mici de pulbere de cărbune decolorant (numit și cărbune animal, negru animal sau NORIT T). Acțiunea acestuia este foarte bună în solvenți apoși sau alcoolici, bună în esteri sau cetone, dar relativ slabă în clorofom sau hidrocarburi aromatice sau alifatiche.

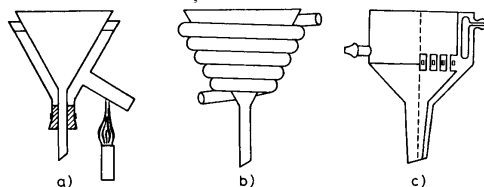
**Soluția se va răci puțin înaintea adăugării acestor materiale pentru a evita izbucnirea fierberii, ce ar putea deteriora vasul și pierderea substanței!!! Adăugând cărbune decolorant se degajă mult aer, ceea ce face să spumeze puternic soluția!!!**

Pentru limpezirea soluției se poate adăuga kiselgur sau bucățele de hârtie de filtru.

După adăugarea acestor materiale, soluția se aduce din nou la fierbere, după care se filtrează imediat la cald.

### 3. Filtrarea la cald a soluției fierbinți pentru îndepărtarea impurităților insolubile.

Pentru filtrarea soluției fierbinți se folosește pâlnia cu apă fierbinte din figura 1a (flacăra se închide înaintea începerii filtrării în cazul în care se lucrează cu solvenți volatili inflamabili) sau pâlnia cu spirală de încălzire cu aburi (figura 1b). O pâlnie Büchner, de asemenea încălzită cu aburi, este redată în figura 1c. Se pot folosi și frite de sticlă cu încălzire electrică. În toate aceste cazuri, tija pâlniei trebuie să fie scurtă și largă pentru a evita pe cât posibil cristalizarea substanțelor.



**Figura 1.** Pâlnii cu încălzire: **a)** pâlnie cu apă fierbinte; **b)** pâlnie cu spirală de încălzire cu aburi; **c)** pâlnie Büchner cu încălzire cu aburi

De obicei, filtrarea prin sugere nu este practică la cald, întrucât se evaporă solventul în vid, iar în soluții concentrate porii filtrului se astupă cu cristale. Din aceste motive filtrarea se conduce la un vid foarte slab.

Aceste dispozitive de filtrare la cald pot fi înlocuite uneori cu succes printr-o pâlnie de filtrare cu tijă scurtă și largă cu un filtru cutat (figura 2).



**Figura 2.** Filtru cutat

Soluția de filtrat se toarnă fierbinte pe filtru, încălzirea nu se întrerupe pentru a se evita răcirea soluției. Filtratul se culege într-un cristalizor sau pahar Erlenmeyer.

**4. Cristalizarea din soluție a substanței pure.** Soluțiile limpezi ale compușilor organici astfel obținute sunt trecute în continuare la *cristalizare*. Condiția esențială este aceea a obținerii suprasaturării, realizabilă de obicei prin răcire (apă sau gheață, gheață cu sare,  $\text{CO}_2$  solid – acetona, etc. Vezi Anexa). Unii autori recomandă răcirea în două etape distincte: întâi lent până la temperatura camerei (obținerea unei mici suprasaturări și începerea formării de cristale) apoi rapid la temperatura amestecului răcitor respectiv (pentru creșterea suprasaturării).

La o răcire rapidă, se obțin cristale mici, iar la o răcire încetă, cristale mari. Cristalele mari sunt caracteristice după aspectul lor exterior pentru multe substanțe, însă ele includ uneori picături din soluția mamă. Pe de altă parte, cristalele mici, având o suprafață totală mai mare decât cristalele mari, absorb uneori într-o cantitate mare impuritățile din soluție. Cu cât substanța este mai pură, cu atât cristalizează mai bine.

În scopul cristalizării din medii apoase se folosește deseori „salifierea”, care constă în adăugarea unui compus salin (săruri anorganice, de exemplu  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  etc.) care se dizolvă în soluția apoasă creând suprasaturări la care compusul organic cristalizează. Procedul este mult folosit (acizi sulfonici, coloranți, compuși coloidalii), dar trebuie utilizat cu prudență întrucât uneori adaosul de săruri produce și dizolvarea unor compuși insolubili în apă curată („hidrotropie”).

Alte procedee pentru atingerea suprasaturării sunt: evaporarea parțială a soluției (de obicei în vid pentru a preîntâmpina eventuale degradări ale substanțelor organice dizolvate), adăugarea unui cosolvent în care compușii interesați sunt mai puțin solubili (recristalizarea dintr-un solvent mixt), sau modificarea pH-ului (de exemplu aminoacizii au cea mai mică solubilitate la punctul izoelectric). Evaporarea se folosește pentru recuperarea unor produși valoroși din lichidele-mamă.

Substanțele organice au tendință foarte mare de a forma *soluții suprasaturate*. Introducând un *cristal de însămânțare* din același material, sau dintr-unul izomorf, dispare caracterul de suprasaturație a soluției și frecând pereții vasului cu o baghetă de sticlă, se creează germeni de cristalizare necesari pentru începerea procesului de cristalizare.

În afară de acestea, se face apel uneori la anumite reacții chimice care conduc la compuși cristalini. Astfel, acizii carboxilici pot fi transformați în săruri insolubile; compușii carbonilici în derivați funcționali (oxime, dinitrofenilhidrazone, etc.), alcoolii în izocianati, alchenele în complecși cu  $\text{AgNO}_3$  etc.

Deși la cristalizarea din soluție, cea mai mare parte a căldurii de cristalizare este preluată de solvent, în unele cazuri pot interveni cristalizări cu efecte termice importante și greu de controlat.

Astfel, la sinteza benzoinei din benzaldehidă în mediu alcoolic în prezență de KCN apos, produsul de reacție rezultă sub forma unui lichid subrăcit. La o agitare puternică cristalizarea începe brusc, temperatura compusului tinde să crească rapid la punctul de topire ( $137^{\circ}\text{C}$ ), superior punctului de fierbere al mediului alcool apă. Ca urmare, solventul fierbe exploziv, iar conținutul vasului este proiectat în afară.

De multe ori este necesar să se obțină *monocristale* de dimensiuni mari (industria electronică). În acest scop un cristal (sămânță) fixat la capătul unui ax cufundat în soluție se rotește lent, în timp ce soluția este supusă fie unei răciri treptate, fie unei evaporări treptate, fie unui adaos treptat de soluție suprasaturată.

### 5. Separarea cristalelor.

Etapa următoare a recristalizării constă în separarea cristalelor formate prin filtrare. Pentru ca filtrarea să se facă cu o viteză cât mai mare și pentru a se îndepărta o cantitate cât mai mare de solvent din cristalele purificate se utilizează filtrarea la vid. Ansamblul de filtrare la vid se compune dintr-o pâlnie Büchner și un flacon pentru filtrare la vid (flacon Würtz). Legătura la trompa de apă se face prin intermediul unui vas de siguranță pentru a împiedica intrarea accidentală a apei de la canal în instalația de filtrare.

Mărimea pâlniei Büchner se alege în funcție de cantitatea de substanță: cristalele de precipitat trebuie să acopere întreaga suprafață a filtrului, dar un strat prea gros de precipitat îngreunează filtrarea și spălarea.

Filtrul de hârtie de mărime corespunzătoare, se umezește cu solventul respectiv, se pune în pâlnie și se trage la trompă, după care se toarnă amestecul de filtrat. Vidul realizat trebuie să asigure o viteză de filtrare potrivită. Precipitatul se tasează ușor cu spatula plan al unui dop de sticlă, până ce nu se mai observă picurarea lichidului în flaconul Würtz. Trebuie urmărit să nu apară crăpături în masa de filtrat, întrucât acestea împiedică scurgerea uniformă a lichidului din precipitat și duc la impurificare prin evaporarea solventului.

Pentru obținerea unor precipitate curate este necesară eliminarea lichidelor-mamă reținute de solidul filtrat (întrucât aceste lichide-mamă conțin dizolvate impuritățile produsului brut supus recristalizării). În acest scop se efectuează spălarea repetată a cristalelor cu solvenți curați, reci.

Solventul de spălare, eventual răcit, se pregătește de la bun început; se îmbibă materialul cu solvent, apoi se trage la trompă. Îndepărtarea finală a solventilor de spălare reținuți se face prin evaporare, în cursul ultimei etape a recristalizării, și anume *uscarea cristalelor*.

### 6. Uscarea cristalelor.

Această operație are ca scop îndepărtarea ultimelor urme de solvent, cristalele de pe pâlnie fiind trecute, cu ajutorul unei spatule, pe o sticlă de ceas, o placă poroasă sau o hârtie de filtru.

Uscarea se poate face *în aer, la temperatura ambiantă, sau într-o etuvă, la o temperatură inferioară punctului de topire a substanței* (diferență de minimum 20°C). În cazul substanțelor higroscopice, uscarea se va realiza *în exicator de vid*. Dacă substanțele de uscat sunt instabile uscarea se va realiza *într-o etuvă de vid, la o temperatură inferioară punctului de fierbere, la presiune normală, al solventului* (diferență de minimum 10°C).

#### V.7.a. Parte experimentală:

##### *Recristalizarea din apă a acidului benzoic*

Într-un pahar Berzelius sau balon cu fund rotund cu o capacitate de 75-100 mL se introduc 1g de acid benzoic și aproximativ 40 mL de apă. Se încălzește amestecul până începe să fiarbă și se dizolvă complet acidul benzoic, astfel încât soluția să fie saturată (dacă este necesar se mai adaugă apă). Se filtrează soluția fierbinte utilizând pâlnia de

filtrare la cald (hârtia de filtru se umețează cu apă caldă). Filtratul cules într-un pahar sau într-un cristalizor se împarte în două părți. O parte se răcește repede prin cufundarea vasului în apă rece cu agitare; acidul benzoic se depune în acest caz sub formă de cristale mici. Cealaltă parte din soluția caldă se lasă să se răcească încet în aer (20-25 minute). Acidul benzoic care se separă, formează cristale frumoase, mari, în formă de plăci. Cristalele de acid benzoic se filtrează la vid și se usucă liber în aer. Se verifică puritatea prin determinarea punctului de topire (p.t.=121-122°C).

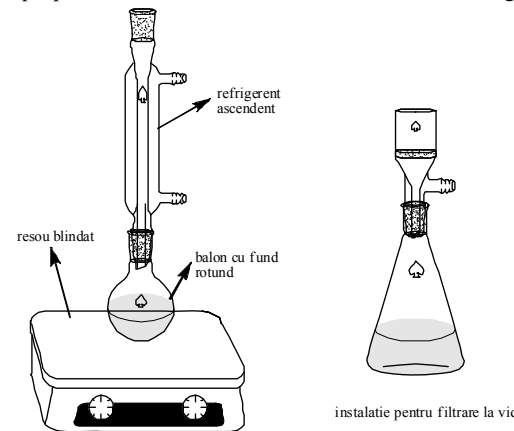
##### *Recristalizarea p-nitro-anilinei*

2g de p-nitro-anilină se introduc într-un pahar și se dizolvă la cald în cantitate minimă de apă (aproximativ 50 mL; dacă apare un ulei se mai adaugă apă, deoarece este un indiciu că mai există substanță nedizolvată). Se adaugă apoi cărbune decolorant (negru animal). **Pentru a evita efervescența se reduce în prealabil încălzirea** și apoi se continuă fierberea încă 1-2 minute. Se filtrează prin pâlnia de filtrare la cald și apoi se răcește soluția. Precipitatul separat se filtrează la vid prin pâlnia Büchner. Se usucă și se determină punctul de topire (p.t.=149-151°C).

##### *Recristalizarea p-Nitroacetanilidei din cloroform*

3 g p-nitroacetanilidă se introduc într-un balon cu fund rotund. Se adaugă 25 mL cloroform, se atașează balonului un refrigerent ascendent și apoi se încălzește pe baie de apă până la fierbere, când are loc dizolvarea întregii cantități de p-nitroacetanilidă. Dacă

mai există substanță nedizolvată se mai adaugă 5 mL cloroform prin refrigerent. Când s-a solubilizat întreaga cantitate de substanță se va filtra soluția caldă printr-o pâlnie de filtrare la cald (Atenție: pâlnia nu se va încălzi cu becul de gaz din cauza inflamabilității mari a cloroformului, ci se va folosi o pâlnie cu pereții groși încălzită în prealabil pe un reșou blindat). Filtratul se răcește liber sau pe baie de apă, când vor precipita cristale galbene de p-nitroacetanilidă. Cristalele se filtrează printr-o pâlnie de filtrare la vid și se usucă pe hârtie de filtru în aer sau în etuvă. Se determină p.t.= 215-216°C.



##### V.7.b. Recristalizarea din amestecuri de solvenți

Atunci când multiple încercări la scară mică nu au condus la alegerea unui solvent adecvat pentru o recristalizare, se poate recurge la recristalizarea din amestecuri de solvenți. De regulă se dizolvă la cald substanța într-un minimum de solvent „bun” (acesta dizolvă perfect substanța, chiar la rece) și se adaugă treptat un solvent „rău” până în

momentul când, la fierbere, soluția rămâne încă limpede. La răcire se obține produsul cristalizat.

#### *Parte experimentală*

##### *Recristalizarea acetanilidei*

Se introduc într-o eprubetă 1 g acetanilidă și 5 mL alcool etilic. Se încălzește eprubeta la fierbere pe o baie de apă, când se observă o dizolvare completă a acetanilidei. Jumătate din soluția obținută se trece într-o a II-a eprubetă și se răcește. La soluția alcoolică caldă rămasă în prima eprubetă se adaugă, sub agitare, apă caldă (12-15 mL) până la apariția unei turbureli slabe. Se oprește adăugarea apei, se încălzește ușor soluția de apă și alcool până când se limpezește și apoi se lasă să se răcească. Din soluția alcoolică de acetanilidă (eprubeta a II-a) nu se separă cristale, în timp ce dintr-un volum mult mai mare de soluție de apă și alcool (prima eprubetă) se separă, la agitare, cristale frumoase, strălucitoare, de acetanilidă, care sunt răspândite în întreaga cantitate de lichid.

Solubilitatea acetanilidei în alcool este foarte mare (1:4 la 20°C și 1:1 la 70°C) și variază relativ puțin cu temperatura. Soluțiile ei saturate sunt prea concentrate, și la filtrarea lor nu se pot evita pierderi importante de substanță dizolvată pe pereții vasului, pe filtru și în soluția mamă. În plus, în asemenea soluții, concentrația impurităților este mare, din care cauză purificarea se face greu.

În astfel de situații se întrebuițează adeseori recristalizarea din amestecul a doi solvenți, dintre care cel de al doilea trebuie să fie miscibil cu primul, însă pe cât posibil să dizolve puțin substanța cristalizată.

Solubilitatea acetanilidei în apă la 20°C este de circa 1:150, adică cu mult mai mică decât în alcool. Adăugarea apei în alcool micșorează solubilitatea acetanilidei în amestec, la toate temperaturile. Pe această cale, în condițiile experimentale, se realizează saturarea soluției încălzite, care se identifică după tulburarea soluției; drept rezultat, la răcire, se depune o cantitate mare de cristale.