

del llibre "Mètodes de purificació i separació de barreges". R.Canela, A.Cortel, A.Roca, E.Seba ICE Univ. Barcelona. Documents A-64

cristalls de la substància, mentre que les impureses més solubles queden en la dissolució.

-deixar evaporar el dissolvent: La saturació es pot aconseguir deixant evaporar el dissolvent. A mesura que es concentra la dissolució, es dipositen cristalls de la substància dissolta, però d'una manera més lenta que amb el mètode anterior.

-combinació dels dos sistemes anteriors: S'escalfa o es bull suauament la dissolució de manera que es vagi concentrant -- fins arribar a la saturació i, a continuació, es deixa refredar.

Si els mètodes anteriors fallen o bé la substància que es vol purificar no es pot sotmetre a temperatures elevades, es dissol la barreja en un dissolvent en el qual sigui soluble, encara que no és convenient que ho sigui excessivament, i a continuació s'afegeix un altre dissolvent en el qual el compost que es vol purificar sigui insoluble. D'aquesta manera es pot aconseguir la cristal·lització del compost.

Per a substàncies especialment reàctives a cristal·litzar amb els mètodes anteriors, s'utilitzen modificacions d'aquestes tècniques i altres sistemes que no s'esmentaran aquí. La major part es basen en una lentitud extrema en la formació dels cristalls.

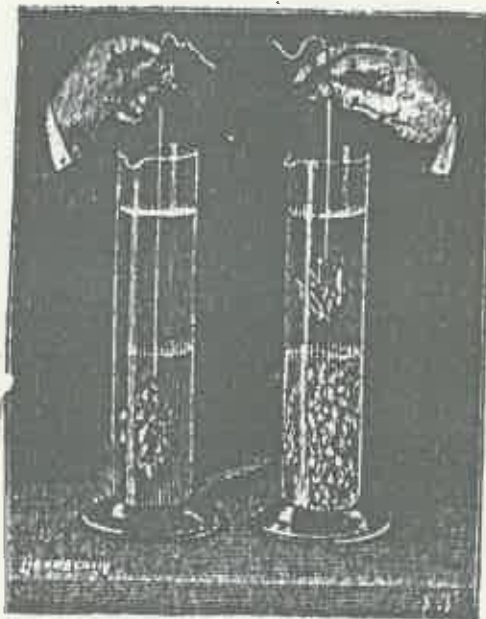
Amb qualsevol dels mètodes citats s'aconsegueix obtenir una substància cristal·lina que se separa (per filtració) d'una dissolució que conté les impureses solubles de la barreja i part de la substància dissolta. Aquesta dissolució s'anomena aigües mares i en cas necessari es pot concentrar fent cristal·litzar una quantitat addicional del component que es vol purificar.

Moltes vegades, tot i que es té una dissolució sobresaturada d'un compost, aquest no cristal·litza. El fenomen pot ésser causat per una concentració d'impureses massa elevada o bé p

#### 4. CRISTAL·LITZACIO

La cristal·lització és una de les tècniques clàssiques de purificació i aïllament de substàncies. Es pot utilitzar quan es té una barreja en la qual els components presenten diferent solubilitat en un dissolvent o en una barreja de dissolvents.

El mètode més general de cristal·lització consisteix a dissoldre la barreja en un dissolvent calent. Si el compost que es vol purificar és soluble, alhora que hi ha impureses insolubles, aquestes se separen per filtració de la suspensió resultant. A continuació cal aconseguir que la dissolució esdevingui saturada o sobresaturada en el compost a fi que cristal·litzi, així, es tenen diverses opcions:



-refredar la dissolució: la major part de les substàncies són menys solubles a baixa temperatura, de manera que si es refreda una dissolució relativament concentrada esdevé sobresaturada, dipositant-se

una estabilitat especial de la dissolució en la qual és difícil la formació dels primers gèrmens cristal·lins. En aquests casos, especialment en el segon, si s'afegeix a la dissolució un cristall de la substància que es vol purificar, es provoca la cristal·lització a causa del germen que s'hi ha introduït. En alguns casos, la cristal·lització es pot iniciar rasant les parets interiors del recipient que conté la dissolució amb una vareta de vidre.

El tamany dels cristalls que s'obtenen depèn del nombre de gèrmens cristal·lins en les etapes inicials de la cristal·lització, així, com més reduït sigui aquest nombre, menys cristalls hi haurà, però el seu tamany serà més gran. Si el procés de cristal·lització es lent, els cristalls aniran creixent al voltant dels primers gèrmens en lloc de formar-se'n de nous. D'aquesta manera, els cristalls més perfectes s'obtindran en els processos de cristal·lització lents, sense perturbacions i amb lleugera sobresaturació de la dissolució.

## EXPERIÈNCIES

### Cristal·lització per evaporació del dissolvent

Cristal·lització de la sal de cuina.- L'objectiu de l'experiència és l'observació de l'evaporació del dissolvent que provoca la saturació d'una dissolució i la cristal·lització de la substància dissolta.

S'agafa sal i es dissol en aigua bullint suaument, fins que es vegi que amb un major escalfament no s'aconsegueix dissoldre més quantitat de la substància. Es filtra la dissolució calenta, si es pot, amb paper de filtre, i si no amb un colador de roba dels que hi ha a les cuines. La dissolució es col·locarà en un got, el qual es deixarà taptat en un lloc on no hi vagi a parar massa pols. Cal observar com al refredar-se la dissolució no hi ha una apreciable cristal·lització de la sal dissolta, mentre que al llarg dels dies, quan es va evaporant l'aigua, s'aprecia la formació de cristalls cúbics de sal.

### Cristal·lització per refredament de la dissolució

Cristal·lització de l'alum de potassi.- En aquesta experiència es proposa l'observació de la cristal·lització d'una substància relativament pura, provocada per la saturació d'una dissolució en disminuir la temperatura. El preu assequible de l'alum de potassi (60-100 pts/Kg, a doll) permet la realització casolana de l'experiència, podent-se aconseguir la formació de cristalls de gran tamany.

Per efectuar la cristal·lització casolana del compost cal buscar dos pots de melmelada de 1/2 l. cada un i 1/4 de Kg d'alum de potassi ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ). En un dels pots es mesura 1/4 de litre d'aigua i s'hi afegeixen 50 g. d'alum. Es col·loca el pot dins d'un cassó que contingui aigua calenta, remenant amb una vareta o amb una cullera vella fins que s'hagi dissolt tot l'alum. A continuació, cal filtrar la dissolució, encara calenta, a través d'un colador de roba, posant el filtrat dins de l'altre pot.

Quan la dissolució es deixa refredar en repòs, s'observa l'aparició, generalment en menys d'un dia, de cristalls de la substància en el fons del pot. Amb una forquilla o d'una altra manera, es "pesquen" els millors cristalls que s'hagin format, traient-los de la dissolució, i deixant-los assecar sobre un paper de filtre.

Amb una pega que no es desfaci en contacte amb l'aigua, s'enganxa l'extrem d'un fil ben prim a un cristall, (en lloc d'enganxar el cristall, es pot fer un nus escorredor i lligar-lo). El cristall enganxat o lligat es penja d'un llapis travesser sobre el pot, deixant-lo submergit dins la dissolució d'alum. Si el cristall es submergeix de nou quan l'alum de la dissolució encara està en fase de cristal·lització, cristal·litzarà sobre ell fent-lo créixer. A causa d'això és convenient "pescar" els cristalls tan aviat com es pugui.

Quan s'observi que el cristall d'alum que s'ha submergit no creix més, es treurà de la dissolució i s'afegiran a aquesta uns 10 g

més d'alum, escalfant i remenant al bany maria fins que s'hagi dissolt totalment, així com l'alum que ja havia cristal·litzat en el fons del pot. Es deixarà refredar la dissolució (durant l'hora aproximadament) i s'hi submergirà de nou el cristall -- continuant així el seu creixement. Aquest procés es podrà repetir tantes vegades com es cregui convenient.

Si hi ha sort i les operacions es fan correctament, es pot obtenir un octaedre de gran tamany. S'ha d'advertir que si el cristall s'ha lligat en lloc d'enganxar-lo, moltes vegades apareixen dos cristalls, un per cada banda del nus. També és convenient que cada vegada que es treu el cristall per posar més alum a la dissolució, es netegi el fil dels petits cristalls que s'hi dipositen.

#### Cristal·lització provocada per l'addició d'un germen cristal·lí

Cristal·lització del tiosulfat de sodi ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).- L'experiència es basa en una solidificació, més que en una cristal·lització, provocada en afegir un cristall de la substància a una dissolució sobresaturada de tiosulfat sòdic. Cal observar especialment l'estabilitat de la dissolució sobresaturada i l'escalfament que té lloc quan cristal·litza el compost.

S'omple un tub d'assaig fins una alçada d'uns 4 cm. aproximadament, amb tiosulfat sòdic pentahidratat, afegint a continuació 4 o 5 gotes d'aigua. El tub s'escalfa suaument en una flama fins que s'hagin dissolt totalment els cristalls, procurant que no en quedi cap sense dissoldre per les parets del tub. La dissolució ha d'ésser completament transparent i s'ha de procurar no afegir un excés d'aigua ni continuar escalfant la dissolució una vegada s'hagi dissolt completament la substància.

La dissolució es deixa refredar en repòs durant una mitja hora (si no es disposa de gaire temps es pot submergir el tub en un bany d'aigua freda). Observeu com en afegir un cristallet de tiosulfat sòdic a la dissolució es provoca en pocs moments la

cristal·lització de tot el compost, veient-se com creixen els cristalls al mateix temps que s'escalfa el tub.

Cristal·lització del tiosulfat sòdic i de l'acetat sòdic ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).- En aquesta experiència, clàssica dins la química recreativa, s'observa com la cristal·lització es provoca en afegir un cristall de la substància dissolta, mentre que si s'afegeix un cristall d'una altra substància, no té lloc la cristal·lització.

Es prepara una dissolució de tiosulfat sòdic en un tub d'assaig tal i com s'ha indicat en l'apartat anterior. En un altre tub es dissol d'una manera similar acetat sòdic hidratat (cal afegir una mica més d'aigua que en el cas del tiosulfat per aconseguir la dissolució completa del compost).

Lentament, s'abocarà la dissolució calenta de l'acetat sobre la de tiosulfat, deixant que el líquid rellisqui per les parets del tub. S'aconsegueix la formació de dues capes ben diferenciades, de les quals, la inferior contindrà el tiosulfat sòdic i la superior l'acetat sòdic.

Si es deixa refredar el tub i al cap d'una mitja hora s'hi tira un petit cristall de tiosulfat, aquest travessa la capa d'acetat sense que passi res, però, quan arriba a la capa inferior, provoca la cristal·lització del tiosulfat dissolt. Si a continuació es tira dins del tub un cristall d'acetat sòdic, provoca la cristal·lització de la capa superior en forma d'aigües fines.

#### Influència de l'agitació sobre el tamany dels cristalls

Cristal·lització i purificació de l'àcid acetilsalicílic d'una aspirina.- En aquesta experiència s'utilitza plenament la cristal·lització com a tècnica de purificació, ja que una aspirina és una barreja en la qual aproximadament el 50% és àcid acetilsalicílic. La cristal·lització permet separar aquest compost de la resta de components del medicament.

Es bull una aspirina amb uns 15 cm<sup>3</sup> d'aigua aproximadament, fins que s'hagi dissolt totalment. La dissolució serà d'un color blanquinós opalf. Si es deixa refredar en repòs s'obtin dran agulles llargues i fines de l'àcid acetilsalicílic, les quals es poden recollir per filtració al buit (vegi's pag.18), una vegada sigui ben freds la dissolució.

Si es repeteix l'experiència provocant la cristallització de l'àcid, en rascar amb una vareta de vidre les parets interiors del vas on hi ha la dissolució, al mateix temps que es refreda externament amb un bany d'aigua freda, es veurà com els cristalls que s'obtenen són més petits que en el primer cas i és més lenta la seva filtració al buit.

#### Influència de la velocitat de refredament en el tamany dels cristalls.

Cristallització del iodur de plom.- En aquesta experiència s'estudia la purificació d'un precipitat i s'observa com el tamany dels cristalls que s'obtenen és més gran quan més lent és el refredament.

Es barregen uns 2 cm<sup>3</sup> de dissolució 0,1M de nítrat de plom (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) amb 4 cm<sup>3</sup> de dissolució 0,1M de iodur potàsic (KI) (Volums i concentracions aproximades), en un tub d'assaig. La suspensió amb el precipitat de iodur de plom format es bull uns instants a fi que augmenti el tamany dels petits cristalls formats i sedimentin més depressa.



Es deixa reposar un parell de minuts i un cop hagi sedimentat el precipitat, es decanta el líquid sobrenedant. A continuació s'afegeixen uns 5 cm<sup>3</sup> d'aigua al precipitat del fons del tub, bullint suaument la suspensió durant un minut aproximadament. En deixar refredar la suspensió s'observa com al cap d'uns 15-20 minuts apareixen cristalls del iodur de plom que s'ha dissolt en forma d'escates brillants.

Si es repeteix l'experiència, però aquesta vegada refredant el tub sota un raig d'aigua, el tamany dels cristalls que es formen es molt més petit que en el primer cas.