

ESPERIENZA N° 3

ver. 15_11_2020

PURIFICAZIONE DELL'ACIDO BENZOICO PER RICRISTALLIZZAZIONE CON LA TECNICA CALDO-FREDDO

Lo scopo di questa esperienza è la purificazione dell'acido benzoico sintetizzato l'altra volta, che risulta contaminato principalmente da: H_2SO_4 , SO_2 , SO_3^{2-} , Mn^{2+} , alcol benzilico, aldeide benzoica, acqua, etc ..., tramite ricristallizzazione caldo-freddo.

La contaminazione deriva sia dal fatto che i cristalli di acido benzoico nel formarsi hanno inglobato le impurezze presenti nella soluzione madre, sia dal fatto che quest'ultime si sono adsorbite sulla superficie dei cristalli.

Infine si vuole anche caratterizzare il prodotto ottenuto determinandone la T di fusione.

La tecnica di ricristallizzazione caldo-freddo viene spesso usata quando si vuole purificare un solido ottenuto per sintesi, oppure del quale si sospetta una certa decomposizione, o per sostanze acquistate la cui purezza deve essere migliorata.

Si sfrutta la diversa solubilità di un solido in un solvente rispettivamente a caldo e a freddo: *il composto deve essere molto solubile nel solvente prescelto a caldo e poco solubile a freddo.*

Come si fa: si mette il solido da purificare nella minima quantità di solvente puro che lo scioglie **completamente** a caldo. Si scalda la soluzione e appena il soluto si è sciolto si filtra immediatamente per gravità per eliminare le impurezze insolubili anche a caldo (es. i boiling chip). Si fa precipitare lentamente il solido per raffreddamento. Si filtra la soluzione per depressione per eliminare le impurezze solubili anche a freddo. Si lava il soluto con qualche goccia di solvente freddo per eliminare le impurezze che aderiscono alla superficie dei cristalli. Si lascia asciugare.

Il solido in questo caso si è formato precipitando da solvente puro è quindi non ha inglobato impurezze o ne ha inglobate molto poche. Eventualmente si può procedere con ulteriori ricristallizzazioni successive. In ognuna di queste si perde un po' di prodotto che però risulta sempre più puro. È necessario quindi scegliere tra quantità e qualità, cioè tra resa e purezza.

Metodica

a) Mettere un filtro di carta a pieghe in stufa a 100 °C, assieme a un imbuto in vetro con collo relativamente largo (serviranno successivamente per la filtrazione a caldo).

b) Pesare il precipitato ottenuto su vetrino d'orologio posto sul piattino di una bilancia analitica.

Il campione contiene dell'acqua perché non è stato asciugato accuratamente, tuttavia ai fini dell'esperienza può essere considerato anidro.

(Come si potrebbe fare per seccarlo, considerando che è meglio non scaldarlo a $T > 90 - 100$ °C per evitare decomposizione?)

| T °C | solubilità g/L |
|------|-------------------|
| 5 | 1.7 |
| 95 | 68 |

c) Considerando la tabella nella quale sono riportate le solubilità dell'acido benzoico a due diverse temperature, calcolare i mL di acqua da aggiungere nel pallone affinché tutto l'acido benzoico appena pesato vada completamente in soluzione a caldo.

d) Con un imbuto per polveri, introdurre il solido in un pallone da reazione pulito e, adoperando lo stesso imbuto e usando un cilindro graduato, aggiungere **3 volte la quantità d'acqua distillata calcolata al punto b)**.

e) Aggiungere alla soluzione qualche boiling chip, lubrificare il cono maschio del condensatore di Allihn e collegarlo al pallone. Attenzione controllare che il cono del pallone sia pulito, altrimenti usare un pezzo di carta per pulirlo.

f) Regolare la temperatura del mantello riscaldante a circa 3/4 del valore massimo e scaldare la soluzione nel pallone fino a ebollizione. Controllare che il soluto sia completamente sciolto.

g) Staccare la spina del mantello riscaldante dalla corrente elettrica, smontare il condensatore di Allihn e mettere il pallone sull'anello di suberite.

h) Prelevare con una pinza di carta o un guanto l'imbuto di vetro e il filtro a pieghe tenuti in forno e con questi filtrare velocemente la soluzione calda all'interno di un becker. Nel filtro restano i boiling chip e tutte le altre impurezze insolubili a caldo. (da smaltire nell'apposito contenitore)

(NOTA: scaldare l'imbuto e il filtro a 100 °C e aggiungere un volume di acqua 3x quella teorica serve per evitare che durante la filtrazione si osservi precipitazione del soluto nel filtro. Infatti se l'imbuto fosse freddo e la soluzione satura, gran parte dell'acido benzoico precipiterebbe direttamente nel filtro intasandolo e non passerebbe nel beaker.)

i) Raffreddare la soluzione nel becher aiutandosi con un bagnomaria di ghiaccio. Grattare con una bacchetta di vetro le pareti del recipiente per favorire la formazione di cristalli: si formano i cristalli bianchi di acido benzoico puro.

l) Dopo una decina di minuti, quando la soluzione è fredda (controllare col termometro che T sia attorno ai 4-5 °C), filtrare su imbuto di Büchner appoggiato su una beuta codata da vuoto munita di guarnizione guko e collegata a una pompa ad acqua per esercitare una depressione.

Attenzione alla sequenza di filtrazione vista nell'esperienza precedente per evitare rotture!!!



m) Lavare i cristalli con poca acqua che deve essere molto fredda (spruzzetta di acqua distillata tenuta in ghiaccio) per evitare di perdere troppo soluto (che è un po' solubile comunque anche a freddo) e lasciare il prodotto sul filtro con la pompa attaccata ad asciugare per 10'.

In questo modo vengono eliminate le impurezze solubili a freddo che restano nella soluzione nella beuta e che va smaltita nell'apposito contenitore sotto la cappa.

n) Mettere il prodotto ottenuto in un pezzo di carta da filtro per asciugarlo ulteriormente e infine pesarlo su un vetrino d'orologio per calcolare la resa % totale della reazione.

$resa \% = (g \text{ ottenuti} / g \text{ teorici}) \times 100.$

(a lezione viene fatto un esempio specifico su come calcolare la resa teorica in questa esperienza)

Determinazione del punto di fusione

Per valutare la purezza del composto ottenuto si può determinare la T del suo punto di fusione (T alla quale avviene il passaggio di stato di aggregazione solido --> liquido) che è un parametro fisso e caratteristico per ogni sostanza solida cristallina a pressione costante ed è una delle proprietà che vengono solitamente determinate per caratterizzare un composto.

La fusione non avviene contemporaneamente in tutto il campione di sostanza a una certa T e quindi si parla piuttosto di intervallo di fusione che abbraccia circa 1 - 2 °C per le sostanze cristalline pure. Per quasi tutte queste specie si trovano sui manuali gli intervalli di fusione: la determinazione di tale parametro permette di valutare il grado di purezza di una sostanza. Se l'intervallo di fusione > 2 °C o se è diverso da quello riportato in letteratura, allora il campione di sostanza in esame o non è puro o non è la sostanza che si pensa di avere.

Metodologia

1) Pressare con una spatola alcuni cristalli di acido benzoico su una piastra assorbente, in modo da seccarli il più possibile. (Si può usare il retro poroso di una normale piastrella)

2) Introdurre un po' del solido seccato in un capillare per punto di fusione (circa 2 - 3 mm di altezza).



3) Fare lo stesso con un campione di riferimento di acido benzoico puro (che viene fornito dal docente) e con una miscela circa al 50% dei due. Il campione di riferimento serve per tarare lo strumento.

4) Introdurre i tre capillari nei fori dell'apparecchiatura per determinare il punto di fusione.

5) Lo strumento possiede un termometro a resistenza con lettura digitale e un regolatore della velocità del riscaldamento: regolare il riscaldamento a circa 2 - 4 °C/min fino a circa 100°C, cioè fino a circa 20 °C al di sotto del punto di fusione riportata in letteratura (**punto di fusione per l'acido benzoico 122 °C**).

6) Nel frattempo osservare i cristalli attraverso la lente di ingrandimento.

7) Quando la T è a circa 100 °C, rallentare la velocità di riscaldamento a circa 1- 2 °C/min.

Determinare il punto di fusione del primo e dell'ultimo cristallo delle polveri contenute nei tre capillari.

In caso di discordanza (> 2 °C) tra la T di fusione riportata in letteratura (**122 °C**) e quella a cui fondono i cristalli di acido benzoico commerciale, fare riferimento a quest'ultimo. Significa che il termometro dello strumento si è starato e quindi la misura non è accurata.

Riassumere i dati in una tabella come quella qui sotto riportata.

| | T iniziale di fusione °C | T finale di fusione °C |
|----------------------------|--------------------------|------------------------|
| acido benzoico da sintesi | | |
| acido benzoico commerciale | | |
| miscela dei due | | |



INDICAZIONI DI PERICOLO

Acido benzoico: solido bianco, provoca irritazione cutanea, gravi lesioni oculari, danni agli organi (polmoni) in caso di esposizione prolungata o ripetuta se inalato.

Alcol benzilico: liquido incolore, nocivo se ingerito o inalato, provoca grave irritazione oculare.

Aldeide benzoica: gas incolore, odora fortemente di mandorla, non è classificata tossica ma solo nociva per ingestione.

SO₂: gas bianco, provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari, tossico se inalato, molto irritante per le vie respiratorie.

H₂SO₄ conc 98%: soluzione oleosa molto corrosiva per i metalli, provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari, irritazione cutanea e oculare, distrugge i tessuti.

KMnO₄: solido polverulento viola, irritante per gli occhi, per le vie respiratorie, per la pelle e per ingestione, forte ossidante e comburente.

Na₂SO₃: irritante per le vie respiratorie.