

CRISTALLIZZAZIONE

I composti solidi a temperatura ambiente vengono di solito purificati per **CRISTALLIZZAZIONE**: FENOMENO PER CUI UNA SOSTANZA PASSA ALLO STATO CRISTALLINO.

Nel processo di cristallizzazione, la struttura cristallina viene distrutta per solubilizzazione a caldo in un solvente (o miscela di solventi) e poi ripristinata per lento raffreddamento della soluzione ottenuta.

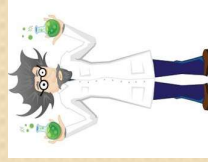
La sostanza disciolta ha una solubilità minore a temperatura più bassa e si separa dalla soluzione quando questa viene raffreddata.

Si osservano due fenomeni:

★ **PRECIPITAZIONE**, se il processo è **RAPIDO** e **NON SELETTIVO**, in cui il reticolo cristallino può conglobare delle impurezze;

★ **CRISTALLIZZAZIONE**, se il processo è **LENTO** e **SELETTIVO**.
SEMPLICE: separazione dei cristalli dalle impurezze [sfruttando la diversa solubilità (molto solubili o poco solubile) degli inquinanti rispetto alle sostanze da purificare];

FRAZIONATA: si utilizza per separare due sostanze a solubilità non troppo diversa attraverso cristallizzazioni ripetute (sfruttando i vari rapporti di solubilità delle sostanze nei diversi solventi).



CRISTALLIZZAZIONE

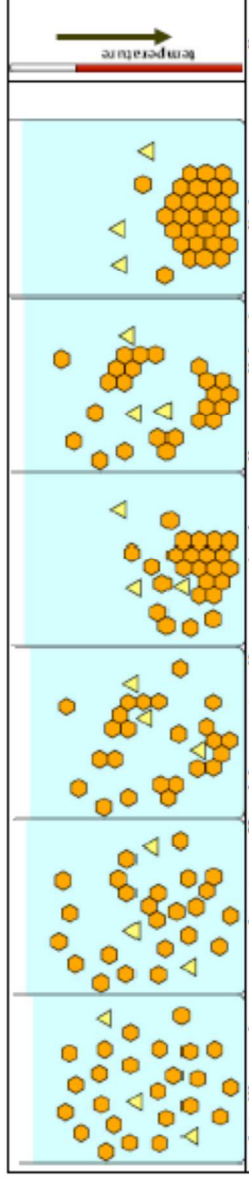
La CRISTALLIZZAZIONE è un processo di equilibrio in grado di fornire un prodotto purissimo come risultato di due fasi successive:

- NUCLEAZIONE (Formazione dei GERMI cristallini) \uparrow Velocità di Nucleazione (V_{nucl})
- ACCRESCIMENTO dei cristalli \uparrow Velocità di Accrescimento (V_{accr})

Il rapporto di queste due velocità è in relazione con le dimensioni dei cristalli ottenuti:

$V_{\text{nucl}} > V_{\text{accr}}$ \rightarrow elevato numero di cristalli, ma piccole dimensioni (PRECIPITAZIONE)

$V_{\text{nucl}} < V_{\text{accr}}$ \rightarrow pochi cristalli, ma elevate dimensioni (BUONA CRISTALLIZZAZIONE)



CRISTALLIZZAZIONE per lento raffreddamento di una soluzione di un solido (**ESAGONI**) in presenza di una impurezza (**TRIANGOLI**). Il raffreddamento lento favorisce l'impaccamento della forma cristallina relativa al composto di interesse e l'ottenimento di CRISTALLI PURI

NOTA

Il cristallo iniziale seleziona le molecole giuste dalla soluzione

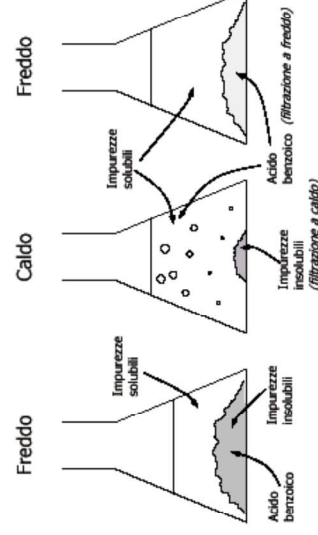
Si deve quindi evitare un processo troppo rapido (pochi secondi e/o minuti) o troppo lento (giorni)



CRISTALLIZZAZIONE

PROCEDIMENTO PRATICO DELLA CRISTALLIZZAZIONE

1. **SCELTA DEL SOLVENTE** opportuno (in cui la sostanza da purificare sia solubile a caldo, ma non a freddo)
2. **SOLUBILIZZAZIONE** (dissoluzione) del solido da purificare nel solvente scelto (a caldo)
3. **DECOLORAZIONE** con carbone attivo, se necessario, per rimuovere le impurezze colorate
4. **FILTRAZIONE A CALDO**, per eliminare le impurezze insolubili e il carbone attivo eventualmente aggiunto
5. **RAFFREDDAMENTO** della soluzione filtrata e formazione di un solido cristallino
6. **SEPARAZIONE** dei cristalli dalle acque madri (filtrazione a freddo per eliminare il solvente e le impurezze in esso solubili)
7. **LAVAGGIO ED ESSICCAMENTO** dei cristalli
8. **CONTROLLO** della purezza della sostanza

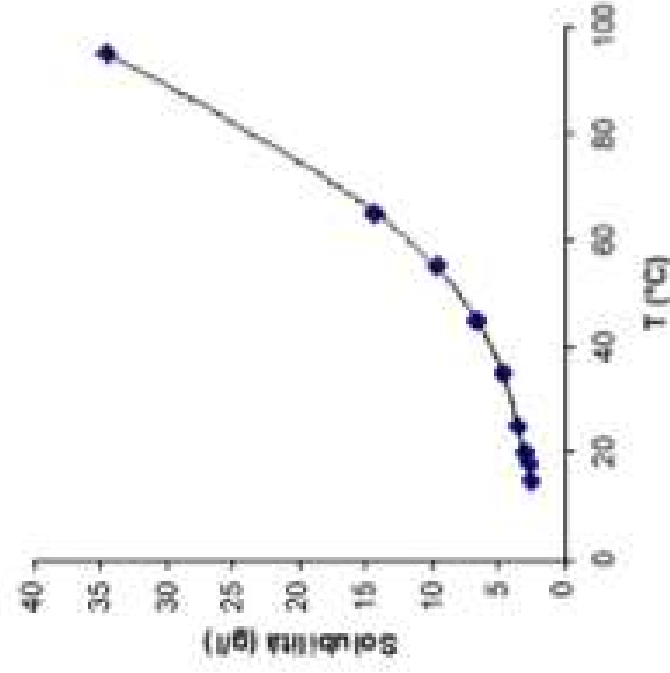


CRISTALLIZZAZIONE

BASI TEORICHE: SOLUBILITÀ

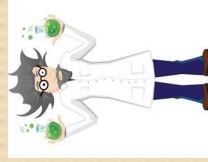
La cristallizzazione caldo/freddo si basa quindi sull' AUMENTO di SOLUBILITÀ con la TEMPERATURA. Bisogna scegliere un solvente tale che la solubilità del composto da purificare aumenti considerevolmente con la temperatura.

CURVA SPERIMENTALE SOLUBILITÀ/ TEMPERATURA dell'acido benzoico in H₂O.



Le condizioni ideali consistono in:

- quasi totale insolubilità alla minima T operativa (in questo caso T. A.);
- quasi totale solubilità alla massima T operativa (inferiore al p.e. del solvente).



CRISTALLIZZAZIONE

LA SCELTA DEL SOLVENTE

La scelta del solvente è il passaggio più critico in un processo di cristallizzazione perché da una scelta corretta dipende il recupero di un solido di ALTA QUALITÀ e in BUONA QUANTITÀ

- ❖ Il composto da purificare deve essere ragionevolmente solubile nel solvente caldo e insolubile o quasi insolubile, nello stesso solvente a freddo.
- ❖ Le impurezze devono essere o completamente insolubili in quel solvente a ogni temperatura o almeno moderatamente solubili anche a freddo.
- ❖ Il solvente deve avere un punto di ebollizione sufficientemente basso da permettere il facile allontanamento dai cristalli del prodotto.
- ❖ Il solvente deve avere un punto di ebollizione inferiore al punto di fusione del solido da cristallizzare.
- ❖ Il solvente non deve reagire chimicamente con la sostanza da purificare.
- ❖ Il solvente non deve essere troppo volatile (per evitare la rapida concentrazione della soluzione).

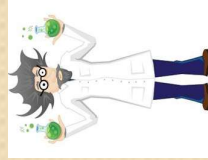
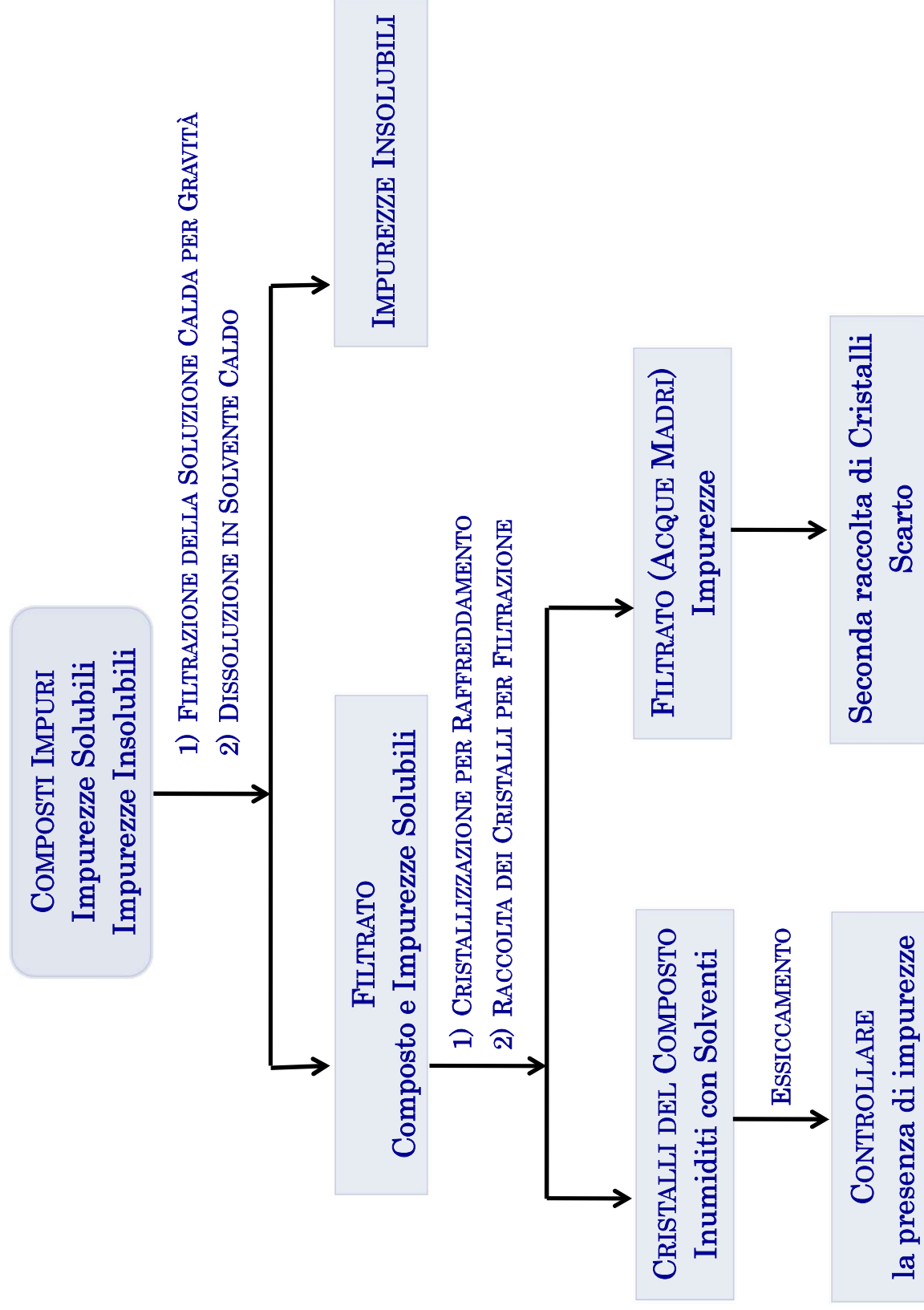
La scelta del solvente per la purificazione di SOSTANZE NON NOTE o NON BEN STUDIATE viene fatta SAGGIANDO diversi SOLVENTI su PICCOLE QUANTITÀ DI PRODOTTO, prima di eseguire l'operazione su tutto il materiale disponibile.

Nel caso di composti noti, il solvente più adatto è già noto e può venir ricavato consultando tabelle e manuali appositi (Indice Merck)



CRISTALLIZZAZIONE

SCHEMA PER LA CRISTALLIZZAZIONE SEMPLICE



CRISTALLIZZAZIONE

LE IMPUREZZE

LE IMPUREZZE POSSONO PRESENTARE LA CARATTERISTICA DI:

- ❑ Essere completamente **INSOLUBILI** anche dopo il riscaldamento; Possono essere eliminate con la **FILTRAZIONE A CALDO**
- ❑ Essere completamente **SOLUBILI** anche dopo il raffreddamento; Possono essere allontanate insieme al solvente nella **FILTRAZIONE** dei cristalli
- ❑ Presentare **SOLUBILITÀ SIMILE** a quella del prodotto da purificare; Una sostanza può essere purificata per cristallizzazione solo se l'impurezza rappresenta una piccola frazione del solido totale (10-20%). La sostanza desiderata potrà cristallizzare per lento raffreddamento, ma l'impurezza rimarrà in soluzione.

NOTA

Dopo aver filtrato la prima aliquota di campione cristallizzato si possono porre le acque madri in frigorifero in modo da permettere il recupero di una maggiore quantità di sostanza per raffreddamento.

Le aliquote così ottenute possono però avere un grado di purezza inferiore rispetto alla prima frazione

