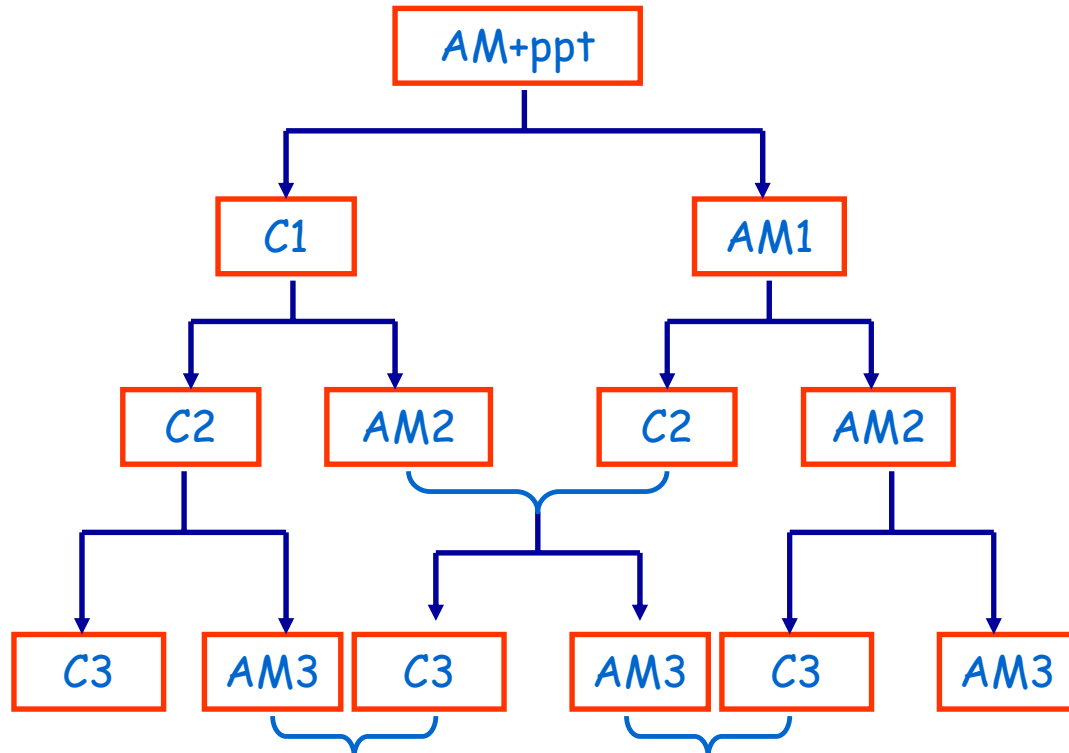


# Cristallizzazione frazionata

Permette di separare due sostanze a solubilità diversa, attraverso cristallizzazioni ripetute



E' di grande utilità nella separazione di diastereoisomeri

Con il procedere dello schema, si ottengono cristalli del prodotto meno solubile, mentre le acque madri si vanno via via arricchendo del prodotto più solubile

# Cristallizzazione di piccole quantità (10-100 mg)

Uso di pipetta pasteur

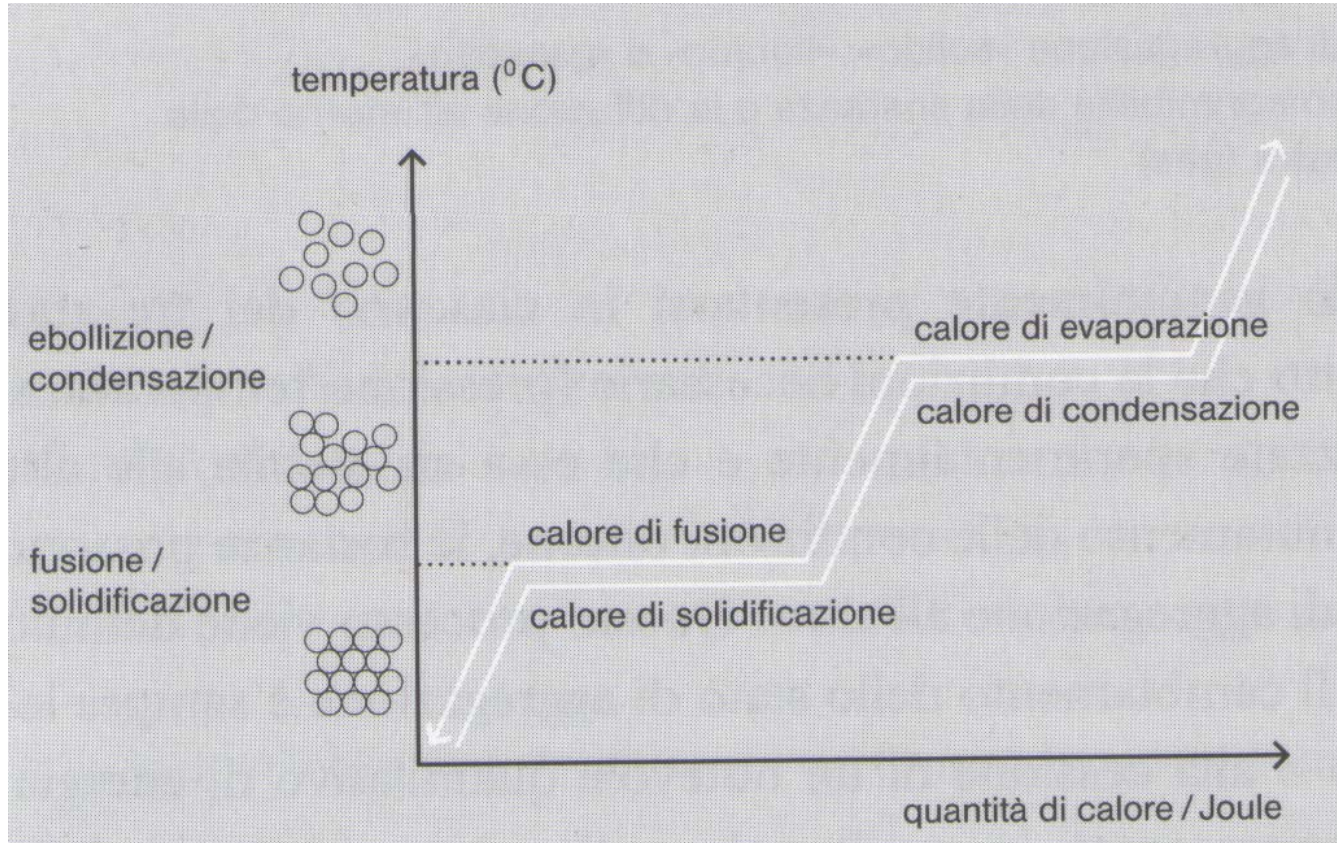
a-filtrazione a caldo

b-separazione cristalli

Uso del tubo di Craig:

è disegnato in modo da separare le AM per centrifugazione. La centrifugazione forza le AM attraverso la strozzatura, mentre i cristalli non riescono a passare

# Calore latente di fusione



# Punto di fusione

Il **punto di fusione** di una sostanza solida ci fornisce indicazioni sul suo grado di purezza, aiutandoci anche nella sua identificazione

In linea generale il "**range**" di punto di fusione netto ( $< 2^{\circ}\text{C}$ ) ci da indicazione sulla purezza del campione

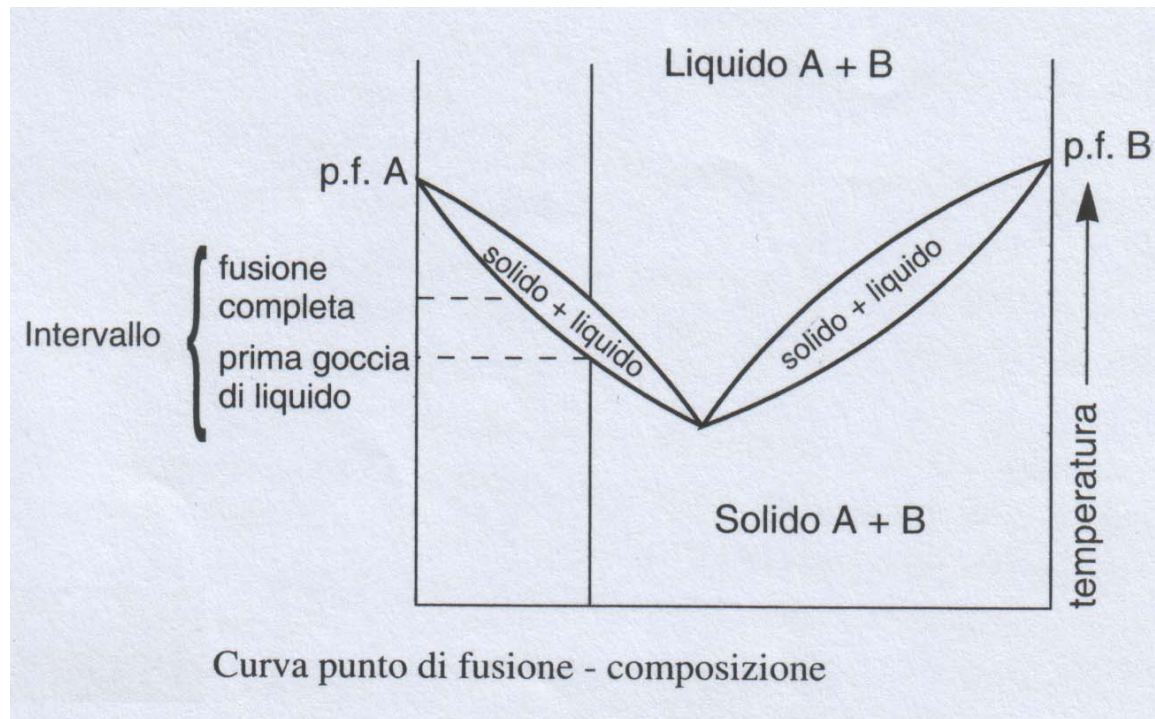
Tuttavia anche se tale range è piccolo non si ha certezza della purezza del campione perché si può ipotizzare la formazione di una **miscela eutettica** in cui i componenti singoli sono presenti in una esatta proporzione

Entro limiti ragionevoli è indipendente dalla pressione esterna!!

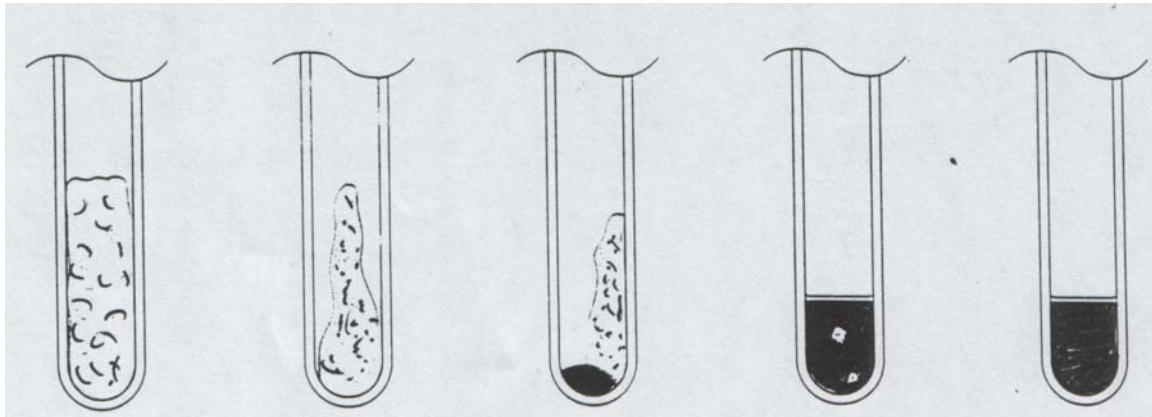
# Caratteristiche del MP

Più **alto** è il punto di fusione più probabile è che il composto sia puro

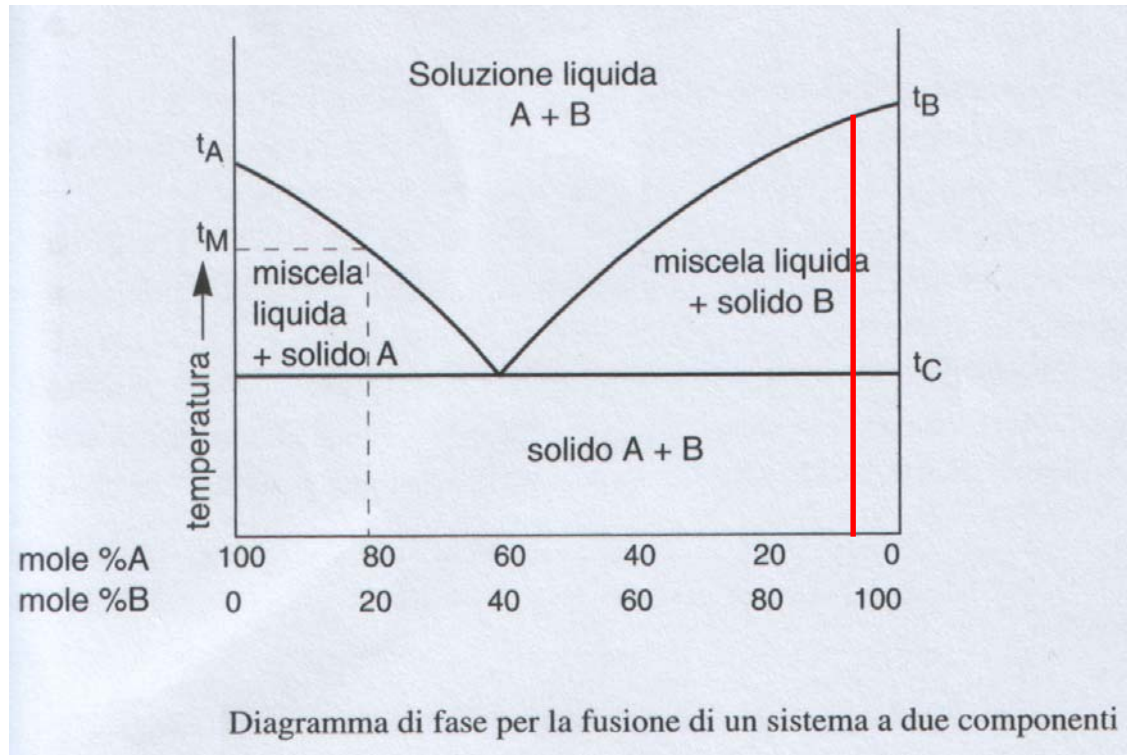
Più **stretto** è l'intervallo di fusione più puro è il composto



Prima della fusione della sostanza si può andare incontro al fenomeno del **sintering** (contrazione del volume)



## Perché le sostanze impure hanno un range ampio?



Supponiamo di avere una miscela di due componenti A e B, formata dal 5% di A e dal 95% di B, e di eseguire un MP. La prima a fondere sarà la miscela eutettica a  $74^\circ\text{C}$  con un MP netto

La composizione del liquido eutettico sarà 60% A e 40%B

La miscela continuerà a fondere a  $74^\circ\text{C}$  finchè tutto A (presente solo al 5% nella miscela di origine) sarà nella fase liquida

Quanto sarà la quantità di sostanza d'origine che si è fusa fino a questo punto?

Se la composizione eutettica è 60% di A e 40% di B

Ed A era il 5% della miscela d'origine avrò:

$$60:40=5:x$$

$$X=3.3$$

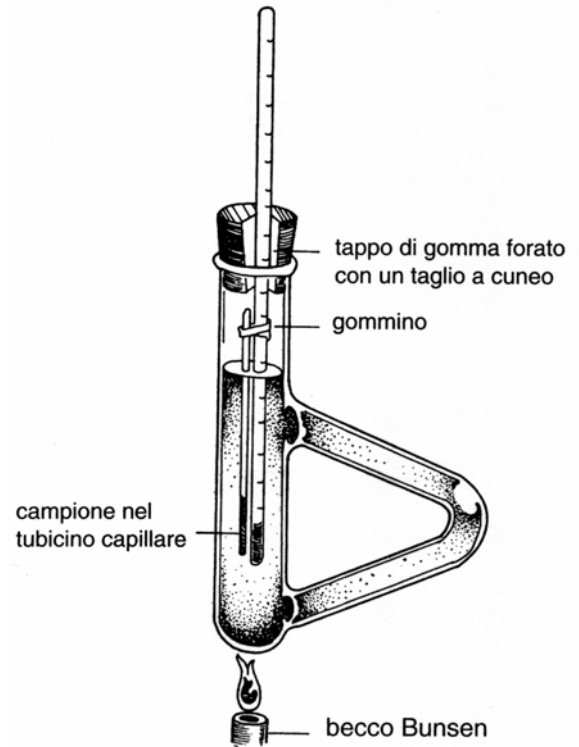
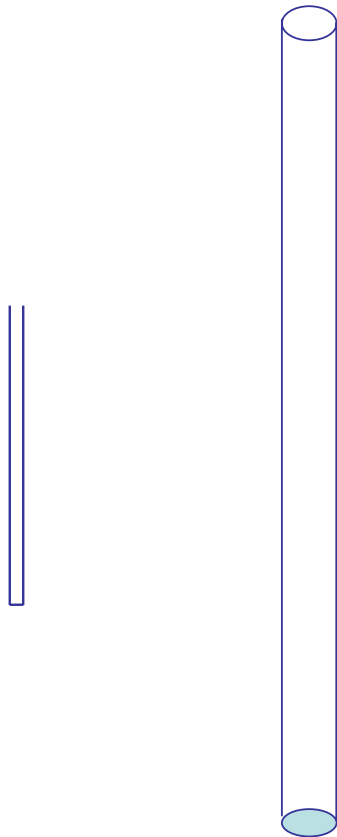
La quantità totale fusa a questo punto sarà:

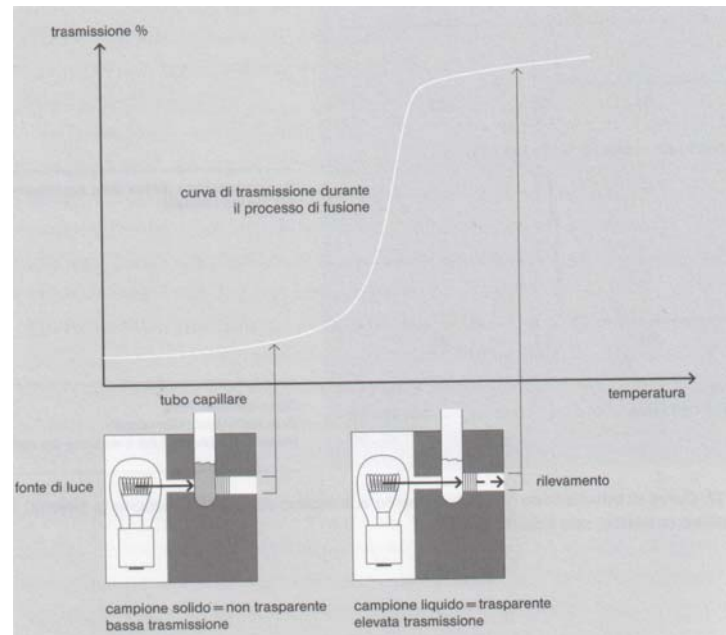
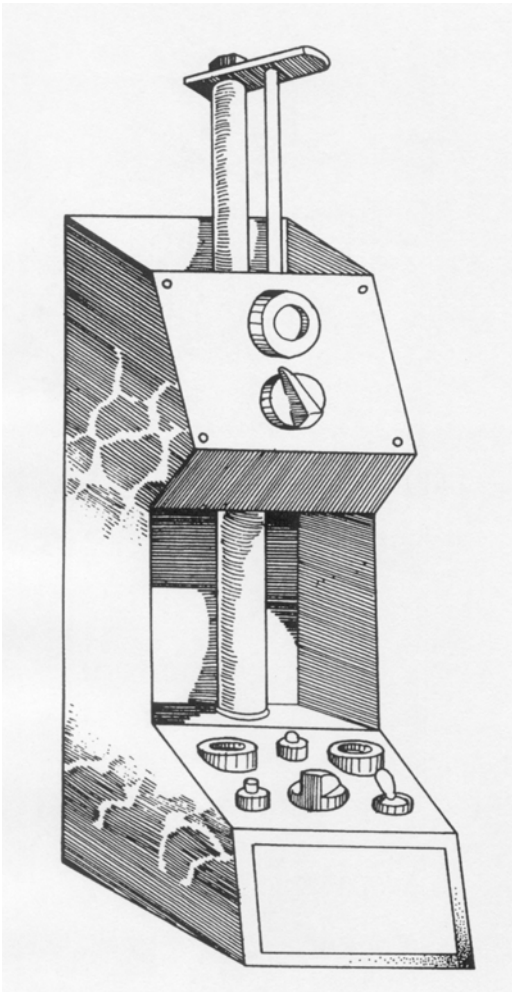
$$A+B= 5\% + 3.3\%= 8.3\%$$

Questo stadio è difficile da apprezzarsi ad occhio nudo perché ancora il 91.7% della sostanza è solida (B)

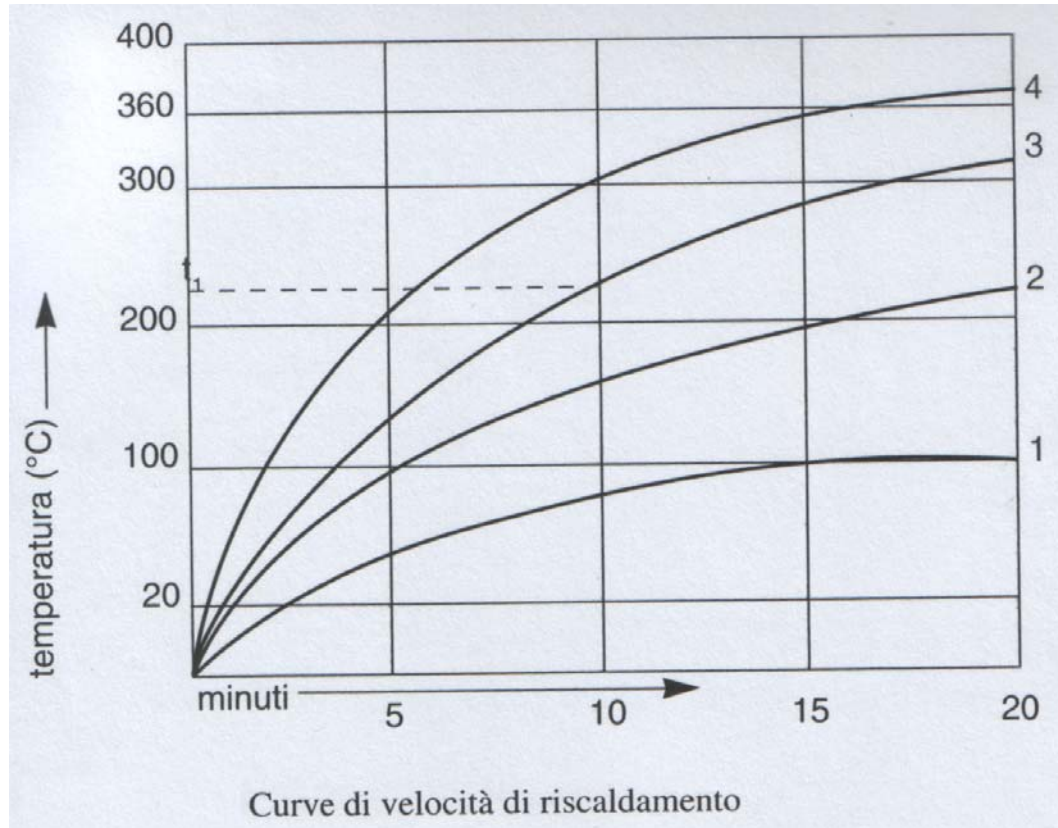
Man mano che la temperatura si innalza il solido restante continuerà a fondere ed il liquido si andrà arricchendo di B, seguendo l'andamento della curva fino ad avere un liquido contenente 95% B e 5% A (composizione originale della miscela solida)

# Riempimento del capillare





# Curve di velocità di riscaldamento



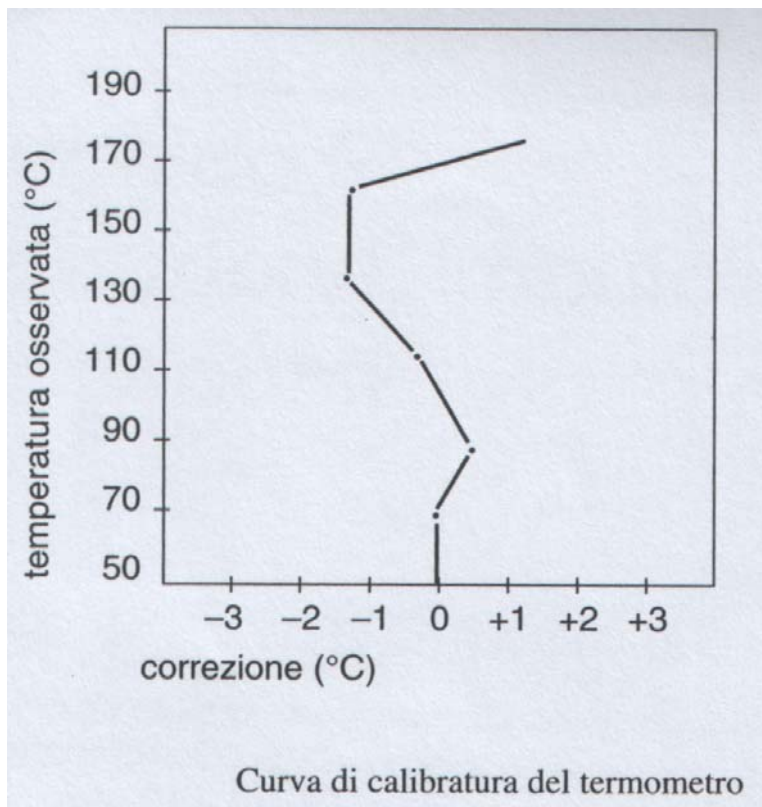
# Decomposizione, imbrunimento, rammollimento e contrazione

- Fusione reale
- Decomposizione: si verifica prima del MP
- Imbrunimento: decomposizione al MP, si indica con  $x$  °Cd
- Rammollimento: cambiamento di forma cristallina
- Contrazione: rilascio del solvente di cristallizzazione

Se la sostanza ha una tensione di vapore alta sublima prima del MP, in questo caso si usa saldare il capillare!!!

# Calibrazione del termometro

La maggior parte dei termometri usati non dà risultati accurati, si deve quindi procedere alla **calibrazione**



Composti standard per il punto di fusione	
COMPOSTO	PUNTO DI FUSIONE (°C)
Ghiaccio (acqua solido-liquido)	0
Acetanilide	115
Benzammide	128
Urea	132
Acido succinico	189
Acido 3,5-dinitrobenzoico	205