RECRYSTALLIZATION

Ali Salama

Definition

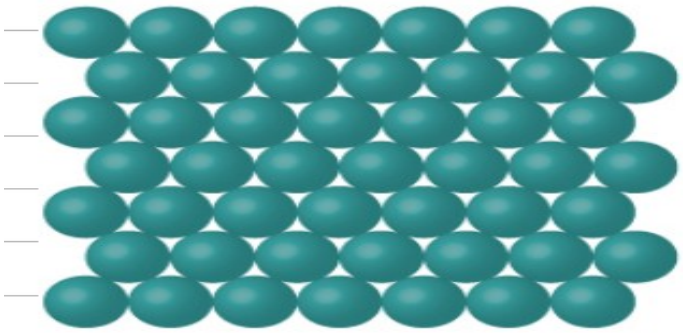
- Recrystallization is the most widely used method for purifying solid organic compounds. In this technique, an impure solid is dissolved in a solvent and then allowed to slowly crystallize as the solution cools. The impurities remain dissolved in the solvent while the compound forms a pure, ordered crystal lattice.

إعادة التبلور هي الطريقة الأكثر استخدامًا لتنقية المركبات العضوية الصلبة. في هذه التقنية، يتم إذابة مادة صلبة غير نقية في مذيب، ثم تُترك لتتبلور ببطء مع تبريد المحلول. تبقى الشوائب مذابة في المذيب بينما يشكل المركب شبكة بلورية نقية ومنظمة.

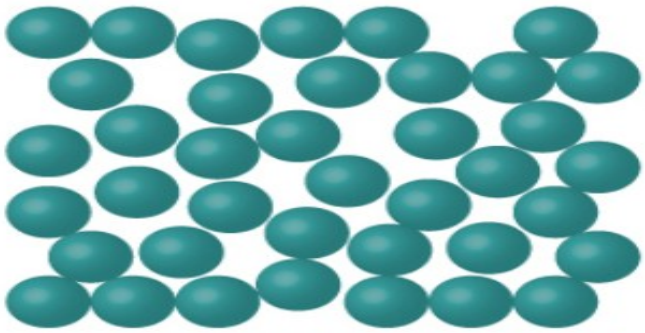
Crystallization vs Precipitation

يختلف التبلور عن الترسيب. يتضمن التبلور تكوينًا بطيئًا وانتقائيًا لبنية بلورية منتظمة تستبعد الشوائب، مما ينتج عنه مركب نقي. على النقيض من ذلك، يحدث الترسيب بسرعة وغالبًا ما ينتج عنه مادة صلبة غير متبلورة مع العديد من الشوائب المحتجزة داخل الشبكة.

- Crystallization differs from precipitation. Crystallization involves a slow, selective formation of an ordered crystal structure that excludes impurities, producing a pure compound. In contrast, precipitation happens rapidly and often produces an amorphous solid with many trapped impurities inside the lattice.



Crystalline



Amorphous

مبدأ إعادة التبلور

Principle of Recrystallization

- The process depends on solubility changes with temperature. Most solids are more soluble in hot solvent and less soluble at lower temperatures. By heating the solvent, the impure solid dissolves completely; as the solution cools, the desired compound crystallizes while impurities remain in solution.

تعتمد العملية على تغيرات الذوبانية مع درجة الحرارة. معظم المواد الصلبة تكون أكثر قابلية للذوبان في المذيب الساخن وأقل قابلية للذوبان في درجات الحرارة المنخفضة. بواسطة بتسخين المذيب، تذوب المادة الصلبة غير النقية تمامًا، ومع تبريد المحلول، يتبلور المركب المطلوب بينما تبقى الشوائب في المحلول.

Steps of Recrystallization

1. Choose a suitable solvent.

اختر مذيبًا مناسبًا.

2. Dissolve the impure solid in a minimal amount of hot solvent.

2. قم بإذابة المادة الصلبة غير النقية في أقل كمية ممكنة من المذيب الساخن.

3. Filter out insoluble impurities.

3. قم بترشيح الشوائب غير القابلة للذوبان.

4. Slowly cool to allow crystals to form.

4. قم بالتبريد ببطء للسماح بتكوين البلورات.

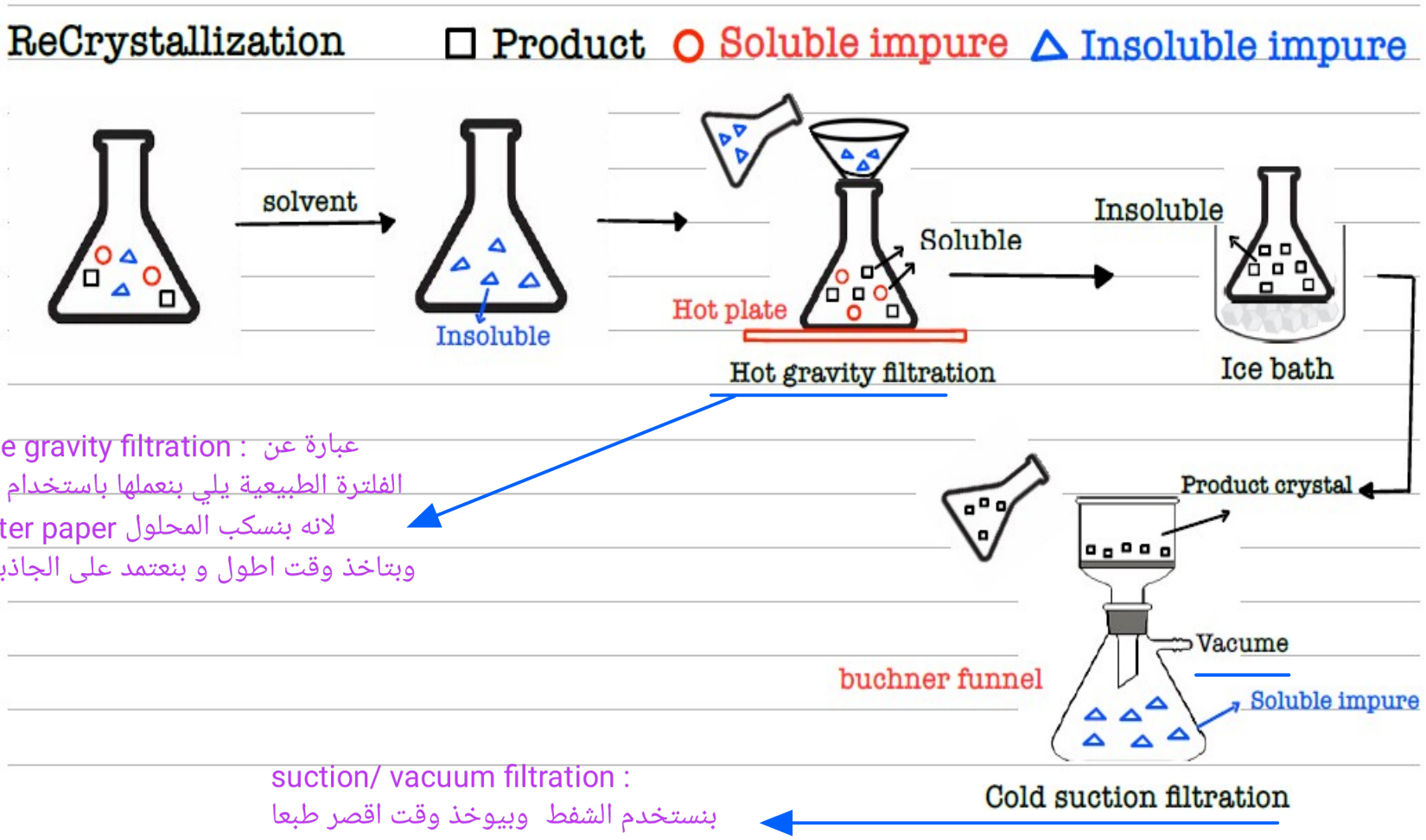
5. Filter and collect the purified crystals.

5. قم بترشيح البلورات النقية وجمعها.

6. Wash the crystals to remove any residual impurities.

6. اغسل البلورات لإزالة أي شوائب متبقية.

Steps of Recrystallization



the gravity filtration : عبارة عن
الفلترة الطبيعية يلي بنعملها باستخدام ال
filter paper لانه بنسكب المحلول
وبتاخذ وقت اطول و بنعتمد على الجاذبية

suction/ vacuum filtration :
بنستخدم الشفط وبيوخذ وقت اقصر طبعا

Choosing the Right Solvent

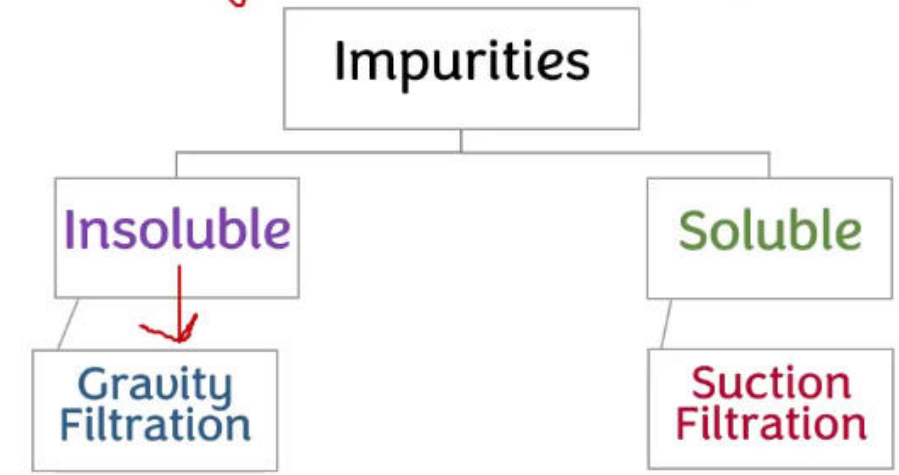
- The compound should be highly soluble in hot solvent but sparingly soluble at room temperature. يجب أن يكون المركب عالي الذوبان في المذيب الساخن ولكنه قليل الذوبان في درجة حرارة الغرفة.
- Impurities should either remain dissolved at room temperature or be insoluble in hot solvent. يجب أن تبقى الشوائب إما ذائبة في درجة حرارة الغرفة أو غير قابل للذوبان في المذيبات الساخنة.
- The solvent must not react with the compound. يجب ألا يتفاعل المذيب مع المركب.
- The solvent should be volatile so it can be easily removed after crystallization. يجب أن يكون المذيب متطايرًا بحيث يمكن إزالته بسهولة بعد التبلور.

Conclusion

- Recrystallization is a reliable purification method for solid compounds. By exploiting differences in solubility, it separates the desired product from impurities. Careful solvent selection and slow crystallization are essential for obtaining pure, crystalline compounds suitable for further analysis or use.

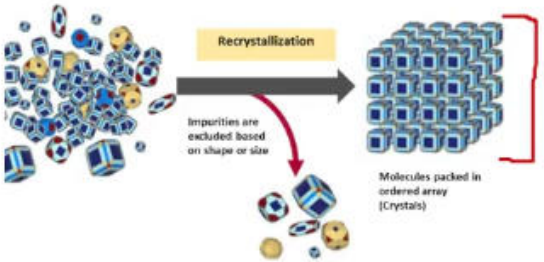
إعادة البلورة هي طريقة موثوقة لتنقية المركبات الصلبة. ومن خلال استغلال الاختلافات في القابلية للذوبان، فإنه يفصل المنتج المطلوب عن الشوائب. يعد الاختيار الدقيق للمذيبات والتبلور البطيء أمرًا ضروريًا للحصول على مركبات نقية وبلورية مناسبة لمزيد من التحليل أو الاستخدام.

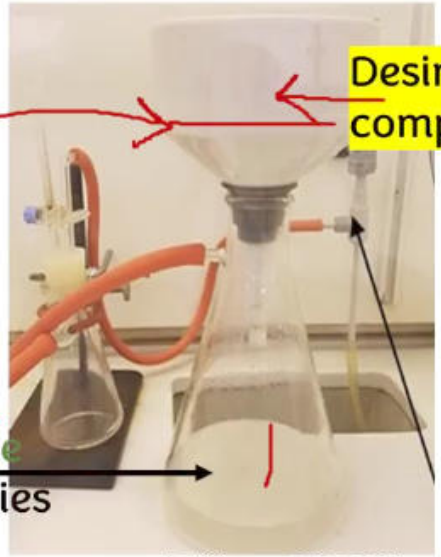
Solid Mix → Desired compound + soluble impurities + insoluble impurities



insoluble impurities

soluble impurities + Desired compound





Desired compound

soluble impurities

تكوين البلورات عملية انتقائية، ولا يمكن إلا لجزيئات المادة نفسها أن تتناسب مع الشبكة البلورية، باستثناء الجزيئات الغريبة (الشوائب) التي تبقى في المحلول (الشكل 14).

Crystal formation is a selective process and only molecules of the same substance can fit into the crystal lattice, excluding foreign molecules (impurities) which remain in solution (Figure 14).

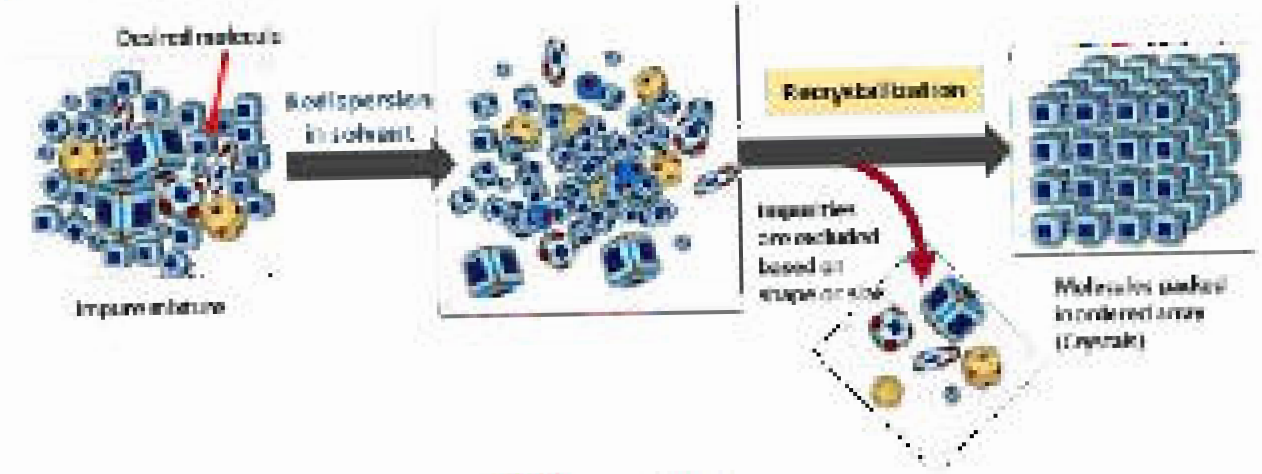


Figure 14. The crystallization process.

The solubility of a solid solute in a solvent is determined by two factors:

a. The relative polarities of the solvent and solute. "Like dissolves like" is the best summary of solubility behavior.

Polar solvents dissolve polar solutes and non-polar solvents dissolve non-polar solutes. For example, solutes that contain polar groups like OH, NH_2, and COOH dissolve in polar solvents like water, methanol, and ethanol while hydrocarbons and their halogenated derivatives are non-polar and dissolve in non-polar solvents like chloroform, carbon tetrachloride, hexane, and petroleum ether.

ب. طاقة الشبكة البلورية للمذاب البلوري. تتفكك الشبكة البلورية، التي تربط جزيئات المذاب معًا في الحالة الصلبة، عند الذوبان.

b. The lattice energy of the crystalline solute. The crystal lattice, holding solute molecules together in the solid state, is broken down upon dissolution.

يتم توفير الطاقة اللازمة من خلال "إذابة" المذاب بواسطة جزيئات المذيب. ينعكس استقرار الشبكة البلورية تقريبًا من خلال نقطة ميلينغ: تشير نقطة ميلينغ العالية إلى طاقة شبكة عالية. والعكس صحيح. بالنسبة لمجموعة معينة من المتصاوغات، كلما ارتفعت درجة الانصهار، قلت ذوبانية المادة في مذيب معين.

The necessary energy is provided through "*solvation*" of the solute bysolvent molecules. The stability of a crystal lattice is roughly reflected by the melting point: a high melting point indicates a high lattice energy, and *vice versa*. For a given set of isomers, *the higher the melting point, the less soluble the substance is in a given solvent.*

Note:

إذا بدا أن مذيبين أو أكثر مناسبان بنفس القدر، فمن الأفضل اختيار مذيب غير قابل للاشتعال وغير سام ورخيص.

If two or more solvents appear to be equally suitable, it is preferable tochoose a solvent which is non-flammable, non-toxic, and cheap.

1. ***Selection of the Solvent.*** The suitable solvent is determined experimentally through solubility tests.

This is done by shaking about 0.1 g of the powdered solid with 2 mL of the given solvent in a dry test tube. If all the solid has nearly dissolved in the cold solvent, the solvent is considered unsuitable.

If not, the mixture is heated gently to the boiling point with stirring (water bath for flammable solvents). If most of the solid did not dissolve, the solvent is also unsuitable.

If a substance is found to be too soluble in one solvent and insoluble in another, then a mixture of both solvents (solvent pair) may be used. In such cases the two solvents must be completely miscible. The compound to be recrystallized is first dissolved in the solvent in which itis very soluble, then the other solvent is added gradually, with heating,until a slight turbidity occurs. The solution is then allowed to stand at room temperature to effect slow crystallization before chilling in ice.

Table 2. Common solvents for recrystallization.

Solvent	b.p	Particulars of Solvent
Water	100	to be used wherever suitable
Methanol	65	flammable; toxic
Ethanol	78	flammable
Acetone	56	flammable
Ethyl acetate	78	flammable
Chloroform	61	non-flammable; vapor toxic
Benzene	80	flammable; vapor highly toxic
Cyclohexane	81	flammable

2 تحضير المحلول. لتحضير المحلول الساخن، توضع الشريحة في دورق إرلنماير ويضاف المذيب المختار على دفعات صغيرة. يُقلّب المزيج ويُسخّن حتى الغليان بعد كل إضافة، إلى أن يذوب الصلب تمامًا. تُضاف عادةً كمية زائدة قليلاً من المذيب لتعويض أي فاقد (عن طريق التبخر) أثناء الترشيح.

2. ***Preparation of the Solution.*** To prepare the hot solution, the solid is placed in an Erlenmeyer flask and the selected solvent is added in small portions. The mixture is stirred and heated to boiling after each addition, until the solid dissolves completely. A slight excess of the solvent is usually added to compensate for any losses (through evaporation) during filtration.

Decolorizing charcoal may be added at this stage if the solution is colored due to colored impurities. The flask should be removed from the heat source before adding charcoal to it, otherwise bumping will occur.

يمكن إضافة الفحم المُزيل للون في هذه المرحلة إذا كان المحلول ملونًا بسبب شوائب الكربون. يجب إبعاد الدورق عن مصدر الحرارة قبل إضافة الفحم إليه، وإلا سيحدث فوران.

3. ***Hot Filtration (Gravity Filtration).*** Filtration of the hot solution is necessary to remove insoluble impurities. A fluted filter paper and a short-stem funnel (Figure 15) allow rapid filtration and avoidpremature crystallization inside the stem and on the filter paper.

3. الترشيح الساخن (الترشيح بالجاذبية). ترشيح المحلول الساخن ضروري لإزالة الشوائب غير القابلة للذوبان. يسمح ورق الترشيح المطوي وقمع قصير الساق (الشكل 15) بالترشيح السريع وتجنب التبلور المبكر داخل الساق وعلى ورق الترشيح.

4. ***Cooling.*** To induce crystallization, the clear, hot filtrate is allowed to cool down to room temperature, undisturbed, until a large number of crystals has formed. The mixture is finally chilled in ice to complete crystallization.

4. التبريد. لتحفيز التبلور، يُترك الراشح الصافي الساخن ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة دون تحريك، حتى يتشكل عدد كبير من البلورات. يُبرد الخليط أخيرًا في الثلج لإتمام عملية التبلور.

5. ***Collecting and Drying of Crystals.*** The crystals are collected by suctionfiltration (cold filtration) using a Buchner funnel to ensure rapid and complete removal of the solvent. The crystals are then washed with a few milliliters of fresh, ice-cold solvent to get rid of the last traces of mother liquor. The crystals are finally dried in an oven or allowed to air-dry, in case the melting point is low, by spreading them over a sheet of paper.

5. جمع البلورات وتجفيفها. تُجمع البلورات عن طريق الترشيح بالشفط (الترشيح البارد) باستخدام قمع بوخنر لضمان الإزالة السريعة والكاملة للمذيب. ثم تُغسل البلورات ببضع ملليلترات من مذيب جديد بارد جدًا للتخلص من آخر آثار المحلول الأم. تُجفف البلورات أخيرًا في فرن أو تُترك لتجف في الهواء. في حال انخفاض درجة الانصهار، انشرها على ورقة.

PROCEDURE

1. Weigh out a 1.5-g sample of impure unknown and use a few milligrams to determine the melting point. Record the melting point on the report sheet.

2. Place the rest of the unknown in a 100-mL conical flask, add boiling suitable solvent till no more solid appears to dissolve.

3. Remove the heat source, allow the flask to cool a few moments.

4. Add a small amount (about 0.2 g) of decolorizing charcoal to the contents of the flask.

5. Meanwhile, set up the hot filtration (gravity filtration) apparatus shown up, using fast-flow fluted filter paper and a 125-mL Erlenmeyer flask as thereceiver, then pour 15—20 mL of boiling water through the funnel to warm it and to wet the filter paper. Discard this water.

6. Heat the acetanilide solution again for a few seconds then filter the hot solution without delay. If particles of charcoal pass through the filter paper, return the filtrate to the original flask, heat the solution to boiling, and filter it again through the same piece of filter paper.

7. As the filtrate cools, crystals will begin to form immediately. Place the Erlenmeyer flask in a pan of ice to complete the crystallization.

8. Meanwhile, set up the vacuum-filtration apparatus using a 125-mL filter flask. Set a piece of filter paper (Use only the correct size filter paper that completely covers the inside of the Büchner funnel) in place, connect the flask to the aspirator, and turn it on. Pour 15—20 mL of cold water through the funnel to wet the filter paper. Discard this water. Reconnect the Flask to the aspirator.

9. When crystallization is complete, collect the crystals by vacuum filtration. Rinse the crystals (with the vacuum on) with a few milliliters of ice-cold water. Use a clean spatula to press the crystals as dry as possible on the funnel.

10. Transfer the crystals to an oven or store them in your locker for drying until the next laboratory period.

11. Weigh the dried product and determine its % yield and melting point.

12.

$$\% \text{ Yield} = \frac{\text{mass of purified products}}{\text{mass of crude sample}} \times 100$$

NOTE

The value should be less than 100%. If it is greater, your recrystallized material is wet or impure.