

TECHNIQUE: Recristallisation

Utilité

La recristallisation est une méthode de **purification** d'un produit **solide**. Elle permet de séparer un solide de ses impuretés après une réaction ou une extraction.

Le principe de la recristallisation repose sur la **différence de solubilité** d'un composé dans un solvant à chaud et à froid.



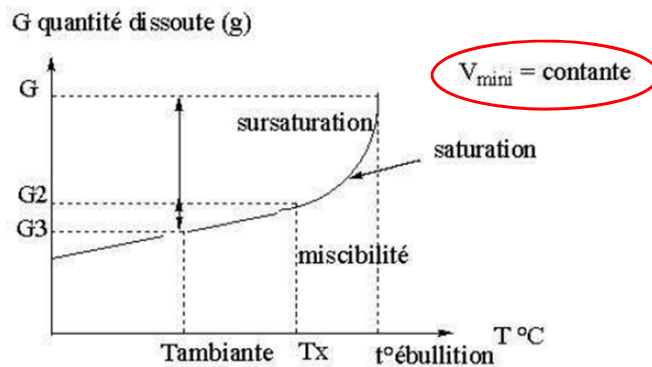
Avant

Après

2

Principe

La recristallisation consiste à dissoudre le solide à purifier dans un volume minimal de solvant *chaud* (bouillant) puis à refroidir la solution, ce qui provoque la cristallisation. Le produit est récupéré par filtration.



3

Points à considérer

- Le solide doit être stable à la température d'ébullition du solvant.
- L'efficacité de la cristallisation est moins bonne à une température plus basse que la température d'ébullition du solvant.
- La patience est une qualité importante pour bien réussir sa recristallisation.

4

Points à considérer

- Le refroidissement doit être le plus lent possible, sinon les cristaux peuvent ne pas avoir le temps de se former ou croître trop rapidement et peuvent retenir les impuretés.
- Généralement, la recristallisation est renouvelée jusqu'à l'obtention d'un point de fusion constant du produit.

5

Séparation produit / impuretés

Le produit Soluble à chaud
Insoluble à froid

Les impuretés 2 cas possibles :

Solubles à chaud et solubles à froid
→ Pas de problèmes! Éliminées lors de la filtration.

Insolubles à chaud (donc insolubles à froid)
→ Nécessité d'une filtration de la solution chaude.

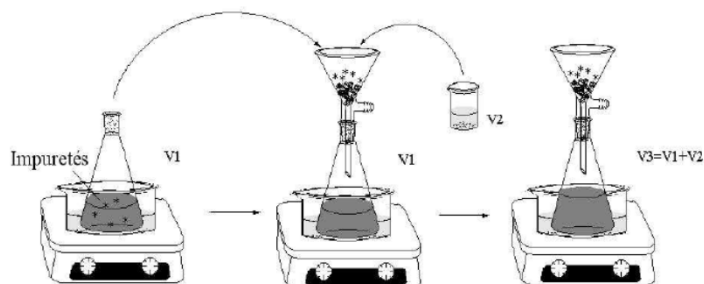
6

Filtration à chaud

Précautions lors d'une filtration à chaud:

- Entonnoir à tige courte de large diamètre
- Léger excès de solvant pour éviter la sursaturation
- Préchauffer l'entonnoir

Il peut être nécessaire de réévaporer le solvant après filtration.



7

Choix du solvant

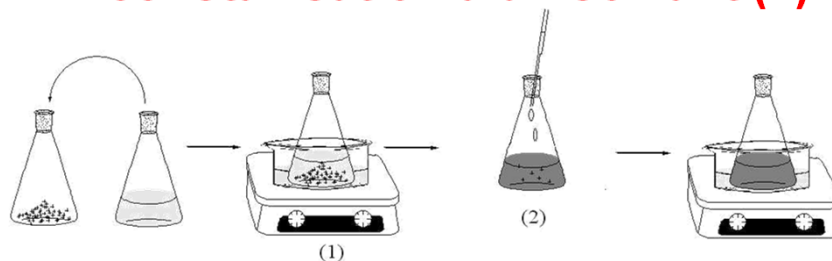
- Recherche dans la littérature (produit identique ou structure voisine)
- Test sur de petites quantités

À considérer:

- Le solvant choisi ne doit réagir ni avec le produit à recristalliser ni avec les impuretés présentes.
- La $T^{\circ}_{\text{ébullition}}$ du solvant doit être inférieure à la $T^{\circ}_{\text{fusion}}$ du solide à purifier.
- Tester la solubilité à chaud/froid du produit et des impuretés.
- Faire des analyses avant/après ($T^{\circ}_{\text{fusion}}$, RMN, IR...).
- Attention au rendement !

8

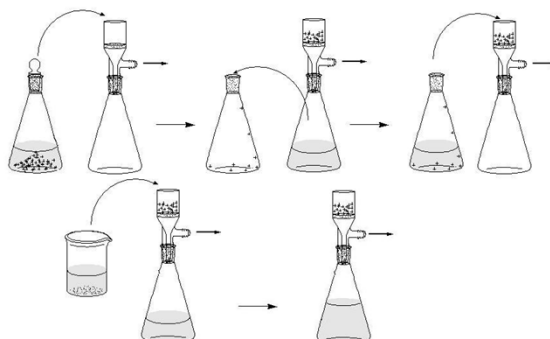
Recristallisation à un solvant (1)



- 1) Le solvant est porté à ébullition au bain-marie.
- 2) Le produit est dissous dans un **MINIMUM** de solvant *chaud* (bouillant).
- 3) La solution est laissée à refroidir *lentement* jusqu'à température ambiante.
- 4) Une fois que les premiers cristaux sont apparus, on complète la recrystallisation dans un bain de glace (eau + glace).

Recristallisation à un solvant (2)

- 5) On filtre ensuite sur un entonnoir Büchner en rinçant l'erenmeyer avec la solution-mère.
- 6) On rince avec du solvant froid (pensez-y à l'avance).
- 7) Le produit est séché pour enlever toute trace de solvant (étuve ou pompe mécanique).



10

Recristallisation à deux solvants

Choix des solvants:

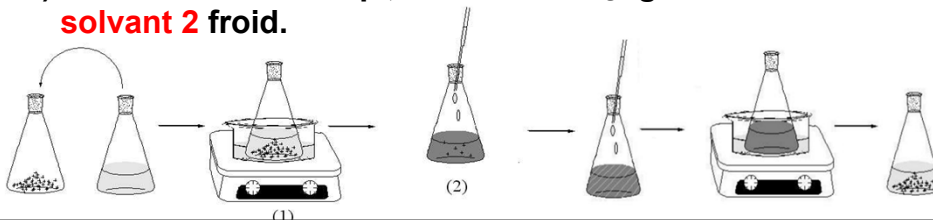
Solvant 1 : Le produit à purifier est très soluble à chaud dans le **solvant 1** et un peu soluble dans le **solvant 1** à froid = « *bon solvant* ».

Solvant 2 : Le produit à purifier est insoluble (très peu soluble) dans le **solvant 2** à chaud = « *mauvais solvant* ».

11

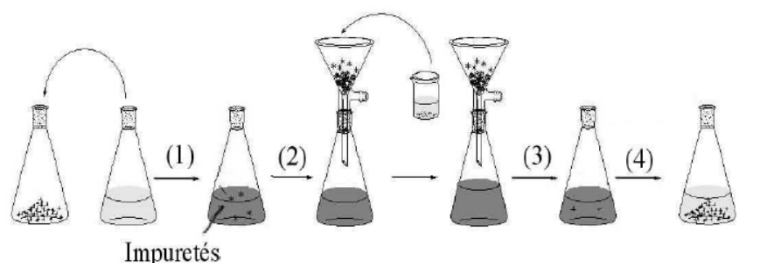
Recristallisation à deux solvants

- 1) Le **solvant 1** est porté à ébullition au bain-marie.
- 2) Le produit est dissous dans un MINIMUM de **solvant 1 chaud** (bouillant).
- 3) On ajoute doucement un peu de **solvant 2** chaud jusqu'à apparition d'un léger trouble (sursaturation).
- 4) On fait disparaître le trouble à l'aide de quelques gouttes de **solvant 1** chaud.
- 5) Laisser refroidir à t.p., etc.... → Rinçage avec le **solvant 2** froid.



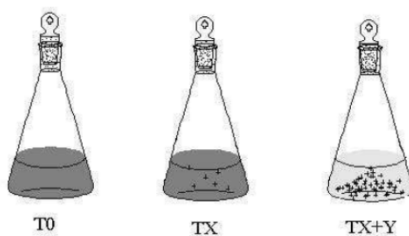
Recristallisation à froid

Si le **produit** est **sensible à la température**, il peut être nécessaire de faire la recristallisation à froid. Le produit brut est solubilisé dans un solvant à température ambiante. Éventuellement, les impuretés non solubles sont filtrées. La solution est ensuite placée au réfrigérateur pour cristallisation, ou laissée dans une hotte pour concentration (le solvant s'évapore doucement).



Ensemencement du produit

Si l'on dispose de cristaux du produit pur, on peut en ajouter quelques-uns à la solution sursaturée, cela aide généralement à partir la cristallisation. On dit qu'on **ensemence le produit**.



14

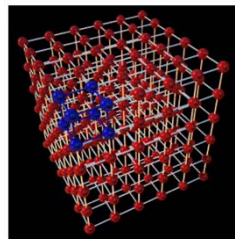
Température de fusion

La température de fusion est caractéristique d'un produit pur.

On mesure toujours une plage de température (ex.: 111-113 °C, sauf si le produit décompose à une certaine température (ex.: décomposition à 321 °C)).

S'il y a une impureté, la température de début de fusion est abaissée et il y a un écart plus important entre le début et la fin de la fusion.

La température de fusion se mesure sur un produit recristallisé et sec. Elle dépend de l'organisation du réseau cristallin.



Point de fusion

Dans le laboratoire, vous allez utiliser un appareil à point de fusion à capillaire.

Déposez du produit sec dans le capillaire, faites-le tomber au fond en faisant tomber le capillaire sur la pailasse à travers un tube de verre.

Placez votre capillaire dans l'appareil, augmentez doucement la température et observez à travers la loupe la liquéfaction du produit. Notez la plage de température.



16

Conclusion

La recristallisation est une **méthode de purification** très pratique, qui demande peu d'efforts, mais parfois de la patience.

Le **rendement** n'est jamais parfait, car il reste toujours du produit dissous dans les eaux-mères. Une cristallisation de ces eaux-mères peut être tentée après évaporation du solvant.

Ne jamais jeter les eaux-mères avant d'avoir obtenu un rendement acceptable!

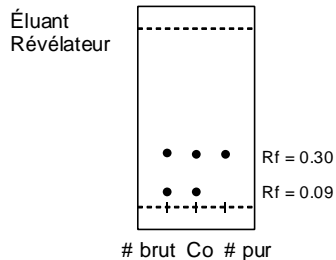
Déterminez avec la mesure du point de fusion la pureté de vos cristaux.

17

Cahier de laboratoire

Dans votre **cahier**, indiquez:

- si vous avez fait une recristallisation à chaud ou à froid.
- quel(s) solvant(s) vous avez utilisé(s).
- Notez l'aspect de votre solide avant et après.
- Mesurez le point de fusion du produit sec obtenu, indiquez la valeur de la littérature à côté (si elle existe).
- Prenez une CCM de votre produit avant et après recristallisation.



18