

MANUAL BÁSICO DE TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN EL LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA

Introducción

En Química Orgánica se realizan una serie de **operaciones** que permiten convertir unos compuestos de partida en otros productos orgánicos puros. De manera resumida, estas operaciones son:

- **Medida y transferencia** de las cantidades correctas de los compuestos de partida, reactivos y disolventes para la reacción.
- **Montaje** de un dispositivo adecuado en el que llevar a cabo la reacción.
- **Aislamiento del producto** o productos de la mezcla de reacción al final de la reacción. A este procedimiento de aislamiento nos referiremos como **elaboración de la mezcla producto** (o **crudo**) **de la reacción (work-up)**.
- **Purificación** del producto de reacción.
- **Determinación de la pureza** del producto de reacción.

Manejo de compuestos químicos

Cuando se trata de manejar un compuesto químico, la **seguridad** tiene una enorme importancia, ya que la mayoría de compuestos que se van a utilizar pueden resultar perjudiciales para la salud si no se los maneja adecuadamente. Antes de empezar cualquier tipo de reacción o procedimiento, el usuario se debe de familiarizar con las **propiedades de los compuestos** químicos y **disolventes** a utilizar. Para ello, hay libros y páginas web de referencia, como el **Index Merck** (libro), o la página <http://themerckindex.cambridgesoft.com/TheMerckIndex/Forms/Home/ContentArea/Home.aspx>, que pueden ser consultados acerca de cuestiones como:

- 1.- ¿Es alguno de los compuestos o disolventes **corrosivo**? Si es así, deberá hacerse uso de guantes en su manejo.
- 2.- ¿Es alguno de los disolventes o productos especialmente **inflamable**? En caso afirmativo, se debe de evitar la presencia de llamas u objetos calientes en su proximidad.
- 3.- Si alguno de los reactivos o disolventes es **volátil** y **tóxico**, desprende vapores nocivos o tiene un olor desagradable, habrá que manejarlo en una vitrina.

En cualquier caso, ante cualquier duda acerca de cómo manejar un compuesto determinado, lo mejor es **preguntar** y actuar siempre con **prudencia**.

La gran mayoría de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se van a utilizar son perjudiciales para la salud de una forma u otra si no son manejados adecuadamente.

Medida y transferencia de compuestos químicos.

Para que un experimento en química orgánica sintética tenga éxito es importante el uso de **cantidades definidas** de materiales de partida y reactivos. Por ello, a menos que el profesor indique que la escala a

la que se va a llevar a cabo la reacción se puede cambiar, las cantidades de compuestos químicos que se describen en las partes experimentales correspondientes deben ser seguidas al pie de la letra.

En muchas ocasiones, el añadir un poco de reactivo “de más” resulta en menores rendimientos en las reacciones, ya que éstas han sido optimizadas con las cantidades indicadas.

Sólidos

La cantidad correcta de un sólido en una reacción se da siempre por **peso**. Por ello, el comienzo de un experimento implica habitualmente la pesada cuidadosa de uno o más reactivos y, por supuesto, del producto final. La **precisión de la pesada** requerida depende de la escala de la reacción. Si la reacción se lleva a cabo con cantidades muy pequeñas (décimas o centésimas de gramo), la precisión en la pesada deberá ser mayor que si se lleva a cabo con gramos de sustancia de partida. En muchas de las reacciones que vamos a llevar a cabo en estas prácticas, una precisión de 0.01g es suficiente. Para ello, hay que emplear siempre una **balanza** que tenga la precisión requerida. Las disponibles en nuestro laboratorio tienen las precisiones adecuadas para nuestros propósitos.

Para poder llevar a cabo la pesada se debe utilizar algún tipo de **soporte** que contenga el compuesto a pesar. Es importante que el tamaño de este recipiente no tenga un peso mucho mayor que el del compuesto. Por ejemplo, si se necesita pesar 0,1 g de una sustancia, no se debería emplear un recipiente de 500 ml de capacidad, ya que ello introduciría un considerable error en la pesada. Por regla general, los reactivos de partida sólidos se pesarán utilizando un **vidrio de reloj** como soporte. Es muy importante evitar verter compuestos sobre el plato de la balanza, ya que, con el tiempo, provocan su deterioro. Si esto ocurre, se debe de **limpiar** cuanto antes.

Para transferir la sustancia desde el soporte de pesada hasta el recipiente donde se vaya a llevar a cabo la reacción, se debe de utilizar un **embudo para sólidos** y ayudarse de una **espátula** o cucharilla.

Líquidos

Se pueden medir líquidos por **peso** o por **volumen**, pero es más cómodo y fácil hacerlo por volumen. La principal excepción a esto son los líquidos que puedan ser productos de reacción y que hay que pesar para poder determinar el rendimiento de la reacción, debido a que normalmente se desconoce su densidad exacta (muchas veces no son productos completamente puros, y por ello la densidad que podamos encontrar en las tablas no es válida). En ese caso, se recurre habitualmente a su pesada.

Muchos procedimientos experimentales dan las cantidades de reactivos químicos líquidos en mililitros. Si la cantidad se da en gramos, es fácil calcular el volumen correspondiente si se conoce la densidad de ese líquido.

Se puede hacer uso de varios recipientes distintos para la medida de líquidos. La elección del material correspondiente depende de la precisión que se necesite en la medida. Para **medidas aproximadas**, como, por ejemplo, para medir la cantidad de **disolvente** para llevar a cabo una reacción, se pueden utilizar las escalas de un matraz **Erlenmeyer** o de un **vaso de precipitados**. En cambio, si se trata de medir una cantidad de reactivo o disolvente líquido con mayor **precisión**, será necesario utilizar **probetas** o **pipetas**, dependiendo de la cantidad a medir¹. Cuando haya que transferir una cantidad pequeña de un líquido de un matraz a otro, se puede utilizar una pipeta Pasteur (o cuentagotas).

Cuando se trasvasen líquidos desde probetas a matraces, se debe de emplear un **embudo para líquidos** para evitar derramamientos.

¹ **Nota:** Las botellas que contienen los ácidos sulfúrico, clorhídrico, y acético, y anhídrido acético, guardadas en la vitrina, van provistas de **dosificadores** que permiten medir los volúmenes a utilizar con la misma precisión que éstas y una manipulación más segura de estos reactivos.

La técnica de reflujo

Las **reacciones orgánicas** deben de llevarse siempre a cabo utilizando **montajes** adecuados a las características de la reacción de que se trate. Los montajes para las síntesis orgánicas varían mucho en complejidad, desde un simple tubo de ensayo hasta un montaje que suponga agitación, atmósfera inerte, adición, termómetro y refrigerante. En la mayoría de casos, las reacciones orgánicas se llevan a cabo en **matraces de fondo redondo** de vidrio con **juntas** estándar **esmeriladas**, que permiten el acoplamiento prácticamente perfecto de varias piezas. Cualquiera que sea el montaje, **debe de estar adecuadamente sujeto con pinzas** a un soporte estable para evitar que se pueda volcar o desmontar mientras se está llevando a cabo la reacción.

Dado que la **velocidad** de una reacción química **aumenta con la temperatura**, muchas reacciones orgánicas se llevan a cabo a temperaturas mayores que la del ambiente, de forma que puedan completarse en un intervalo de tiempo adecuado. El modo más común de llevar a cabo reacciones orgánicas a temperaturas elevadas consiste en utilizar un **disolvente a ebullición** en un montaje en el que el vapor del disolvente **condense** en un **refrigerante** colocado sobre el matraz de reacción, de manera que vuelva a la mezcla de reacción. Este procedimiento recibe el nombre de **técnica de reflujo** (**Figura 1**). La **temperatura** de reacción es muy próxima al **punto de ebullición del disolvente** escogido, por lo que se mantiene **razonablemente constante** durante todo el transcurso de la reacción mientras tenga lugar la ebullición. En los montajes en que se utiliza la técnica de reflujo, la fuente de calor para el matraz de reacción es habitualmente una **manta calefactora**.

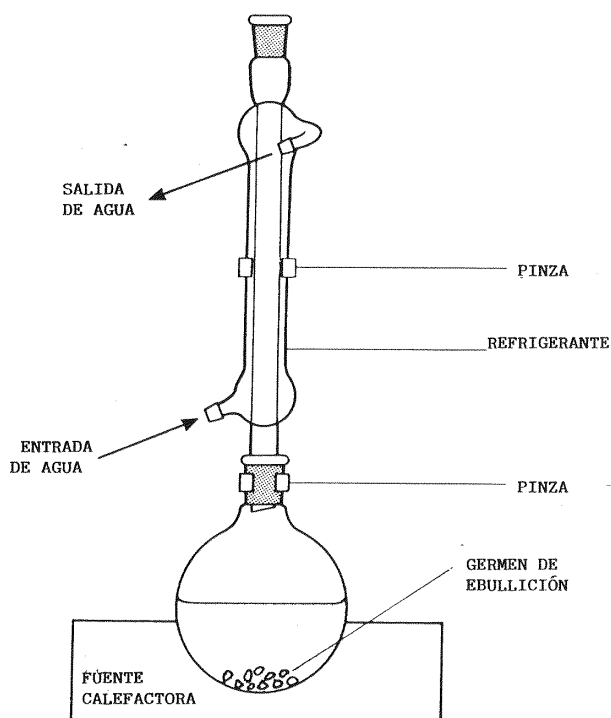


Figura 1. Montaje de reflujo

En este caso, **siempre** se debe de añadir **plato poroso antes de comenzar a calentar**. El plato poroso es un sólido que actúa como germen de ebullición. Debe de añadirse cuando la disolución está fría; si se añade cuando el líquido está muy caliente, se corre el peligro de que la mezcla esté sobrecalentada y

tenga lugar una ebullición violenta, produciéndose la proyección de parte del líquido fuera del montaje, con el consiguiente peligro.

En general, se puede poner el regulador de potencia al 50% hasta que empiece a producirse la ebullición del disolvente, procediendo entonces a rebajar la potencia gradualmente hasta que el disolvente hierva suavemente, refluendo sin brusquedad.

También puede utilizarse una **placa calefactora** como fuente de calor. Este dispositivo lleva incorporado un sistema de agitación magnética, lo que permite que el plato poroso se sustituya por un pequeño **imán** que se introduce en el interior del matraz de reacción.

Aislamiento del producto de la reacción

Cuando la reacción ha terminado, hay que aislar el producto deseado de la mezcla que lo contiene. Nos referimos al procedimiento de aislamiento del producto como **elaboración de la mezcla producto (o crudo) de la reacción**. En él no se incluye la purificación, que se deberá llevar a cabo después, si resulta necesaria.

El método para la elaboración de la mezcla tiene en cuenta las **propiedades del producto** que ha de ser aislado.

En algunos casos, el producto de reacción es un **sólido precipitado** en la mezcla de reacción. En estos casos, se procede a su separación por **filtración** (ver más adelante).

Cuando el producto es **líquido** podría separarse de la mezcla mediante **destilación** (ver más adelante), si las características de la mezcla lo permite.

Si el producto, sólido o líquido, está disuelto en la mezcla, podría aislarse mediante **extracción**.

Extracción

La **extracción** es una **técnica** que consiste en la **transferencia** de una sustancia o soluto **desde un disolvente a otro insoluble** con el primero.

Cuando una disolución de una sustancia A en un disolvente (disolvente 1) se agita con un segundo disolvente (disolvente 2) con el cual es inmisible, la sustancia A se distribuye entre ambos. Cuando los dos disolventes se separan de nuevo en dos fases líquidas, se alcanza una situación de **equilibrio** en la que la **relación de las concentraciones** del soluto en cada fase es **constante**. Este valor constante K, llamado **coeficiente** de distribución o **de partición**, viene dado por la expresión $K = [A]_1 / [A]_2$, donde $[A]_1$ y $[A]_2$ son las concentraciones en el equilibrio de la sustancia A en los disolventes 1 y 2, respectivamente. El coeficiente de distribución K tiene un valor constante para cada sustancia considerada, y depende de la naturaleza de los disolventes utilizados en cada caso.

La transferencia total de un soluto a un disolvente no es posible, a menos que K sea muy elevado, por lo que generalmente se necesitan **varias extracciones** para transferir la mayoría del soluto del disolvente 1 al disolvente 2. Para extraer un soluto de una disolución, siempre es mejor emplear varias porciones pequeñas del segundo disolvente que llevar a cabo una única extracción con volumen mayor del mismo.

En general, las **sustancias poco polares** tenderán a distribuirse **hacia disolventes menos polares** (disolventes orgánicos), mientras que las **sustancias polares** tenderán a permanecer en **disolventes más polares** (agua).

A veces, para la elaboración de la mezcla producto o crudo de la reacción se le adiciona agua, y se utiliza un disolvente orgánico insoluble en agua para separar el producto del resto de componentes. La mayoría de los compuestos orgánicos son mucho más solubles en disolventes orgánicos como dietiléter (llamado habitualmente éter), acetato de etilo o diclorometano, que en agua. Por ello, la extracción con disolventes orgánicos permite separar estos compuestos del agua y de otras sustancias existentes en la mezcla de reacción que sean solubles en agua.

Igualmente, se pueden llevar a cabo **lavados** con agua de disoluciones orgánicas para eliminar sustancias polares, tales como restos de sales inorgánicas, ácidos o bases fuertes, o sustancias orgánicas polares de bajo peso molecular como alcoholes, ácidos carboxílicos o aminas.

La **extracción** se lleva cabo en un **embudo de decantación (Figura 2)**. Mediante extracciones múltiples (habitualmente tres), seguidas de un **lavado** de la fase orgánica, se puede aislar el producto de reacción de una disolución.

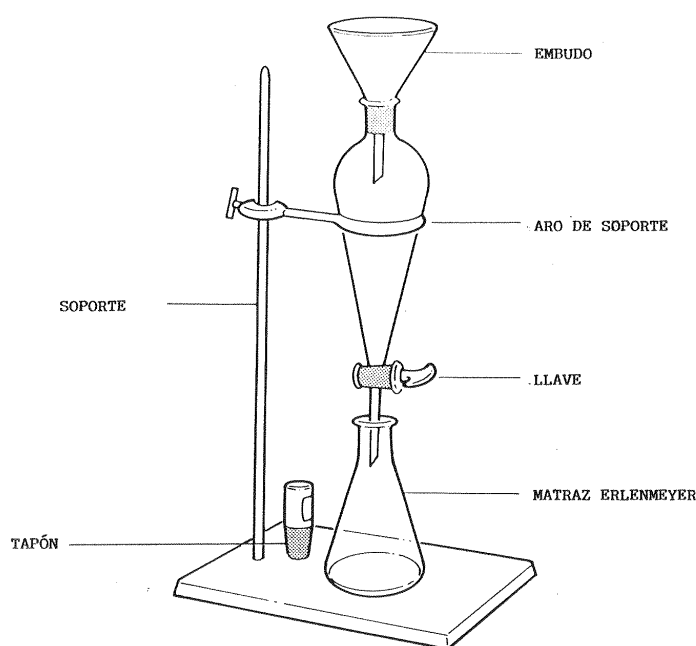


Figura 2: Montaje para una extracción

Procedimiento

- El embudo de decantación hay que mantenerlo **dentro de un aro** con pinza para evitar que se vuelque o su contenido se derrame.
- Se debe de colocar **siempre** un **matraz** Erlenmeyer o un vaso de precipitados **bajo el embudo** antes de transferir el líquido dentro. Con ello se evita que el líquido se derrame si al transferirlo al embudo nos hemos olvidado de cerrar la llave.
- Se debe de utilizar un **embudo para líquidos** para introducir la mezcla en el embudo de decantación, así se evitará el derramamiento del líquido.
- Con carácter general, **no** se debe de llenar el embudo de decantación **más de dos tercios de su capacidad** total; en caso contrario, la agitación y la extracción resultarán poco eficaces.

Para llevar a cabo una extracción correcta es necesario que **la fase orgánica y la fase acuosa se mezclen eficientemente**. Esto se consigue **agitando** el embudo de decantación. Después de añadir los líquidos al embudo de decantación, y antes de cerrarlo, suele ser una buena idea el hacerlo girar suavemente (sin invertirlo) para que las fases se mezclen ligeramente. Esta técnica está particularmente recomendada cuando se trata de neutralizar un ácido con disolución acuosa de bicarbonato, ya que se forma CO_2 y, si se agita directamente, se puede originar una sobrepresión dentro del embudo, con la consiguiente expulsión del tapón y el derrame de líquido.

Para agitar el embudo hay que ponerlo en posición invertida, apoyado en la palma de una mano, mientras que con la otra mano se controla la llave. Hay que abrir la llave de vez en cuando con el embudo invertido, con la finalidad de eliminar la presión que se pueda ir formando en el interior (**Figura 3**). Cuando se abra la llave para eliminar la presión, es importante **no apuntar hacia ningún compañero**, ya que existe el riesgo de que salga líquido proyectado.

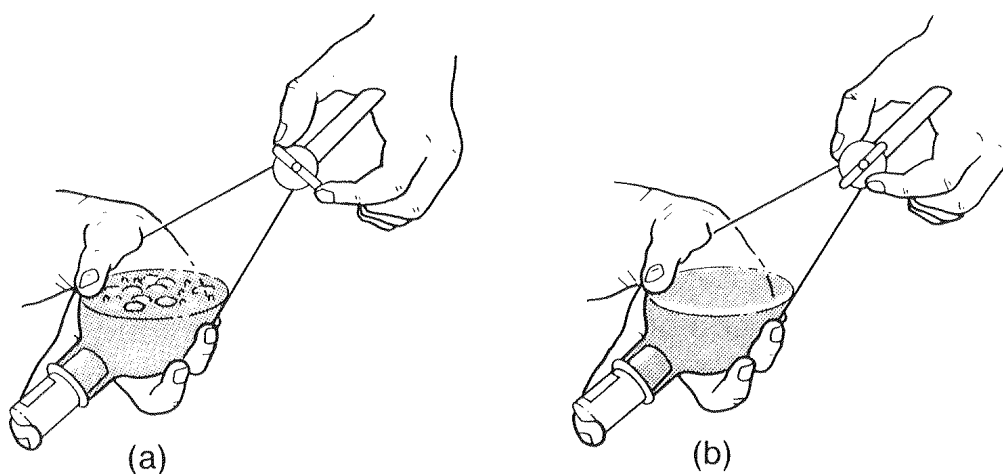


Figura 3: Manera de sujetar el embudo de decantación y abrir la llave para eliminar la presión interna.

Se agita durante 10-20 segundos. **No es recomendable agitarlo demasiado vigorosamente**, dado que es posible que se formen **emulsiones** y, en muchas ocasiones, éstas no son fáciles de eliminar. Una vez se ha agitado el embudo, se procede a colocarlo en su soporte, se le retira el tapón y se espera hasta que se produzca la separación de las fases. Este proceso es más o menos lento. Cuando se han separado nítidamente las fases, se procede a la **decantación (Figura 4)**. Para ello, hay que abrir cuidadosamente la llave, de manera que el líquido más denso salga completamente. Se cierra entonces la llave. Para sacar el líquido menos denso, lo adecuado es hacerlo por la parte superior, para evitar que se mezcle con las últimas gotas del más denso.

En la **decantación** hay que conocer las **densidades de las fases** a separar. Si se emplea un disolvente orgánico más denso que el agua (por ejemplo, diclorometano o cloroformo), la fase inferior será la orgánica. En cambio, si se utiliza un disolvente orgánico menos denso que el agua, como éter o acetato de etilo, la fase orgánica será la superior. Si no se sabe cuál es la fase orgánica, se puede añadir una gota de agua y observar con qué fase se junta. Esa fase será la acuosa.

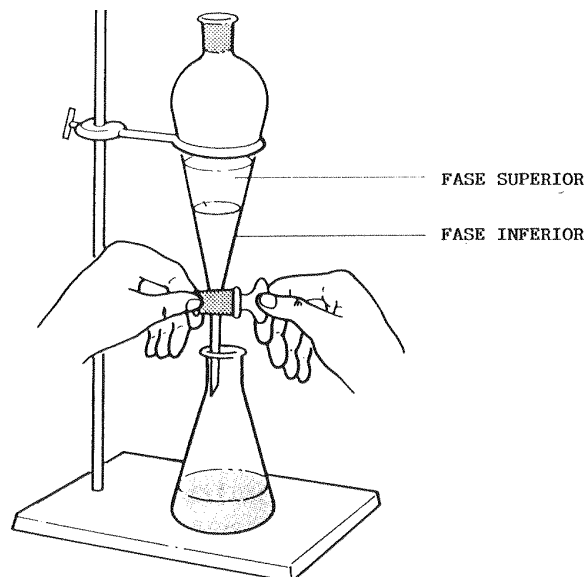


Figura 4: Decantación

Si apareciesen **emulsiones**, se puede intentar algunas de las siguientes soluciones:

- Dejar reposar el embudo de decantación, haciéndolo girar suavemente de vez en cuando.
- Añadir un poco de disolución saturada de cloruro sódico.
- Añadir una pocas gotas de etanol a la emulsión.
- Filtrar la emulsión a vacío, para eliminar algún sólido en suspensión.
- Transferir la emulsión a un matraz Erlenmeyer, y dejarla reposar toda la noche...

Habitualmente, alguna de estas técnicas funcionará, pero ante todo *hay que tener paciencia*.

Secado de la disolución

Tras la **extracción**, el producto deseado está disuelto en un disolvente orgánico. Dado que **la disolución orgánica** se ha extraído o lavado con una disolución acuosa, **contendrá agua**. Aunque la cantidad de agua contenida en la disolución se puede reducir por lavados con una disolución saturada de cloruro sódico en agua, las últimas trazas de agua se han de eliminar mediante el tratamiento con un **agente desecante** adecuado. Los agentes desecantes más comunes son **sales inorgánicas anhidras** (CaCl_2 , Na_2SO_4 o MgSO_4) que toman agua fácilmente para hidratarse de forma espontánea. Al final del proceso de secado, se elimina la sal parcialmente hidratada mediante una filtración por gravedad.

Procedimiento de secado:

Al final de la extracción, se vierte la fase orgánica en un matraz Erlenmeyer, *evitando que pase agua de la fase acuosa*, que haría más difícil el secado. Se añade entonces un poco del agente desecante (aproximadamente media espátula) y se agita suavemente el matraz. Si el agente desecante queda pegado a las paredes del matraz, se añade un poco más. Se deja el matraz en reposo, agitándolo ocasionalmente. Cuando la disolución está transparente, se procede a eliminar el agente desecante mediante una filtración por gravedad, empleando un filtro de pliegues (ver más adelante) para acelerar el proceso.

El disolvente se elimina evaporándolo de la disolución, lo que permitirá **aislar el producto** de reacción, dando por terminada la fase de **elaboración de la mezcla producto**, previa a la **purificación**.

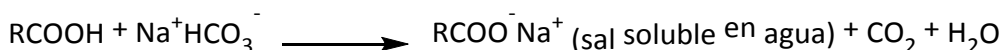
La utilidad de la técnica de extracción puede ampliarse mediante la utilización de **disoluciones acuosas ácidas o básicas**.

La **extracción con ácidos diluidos**, habitualmente ácido clorhídrico al 5 o 10%, tiene como principal objetivo la **eliminación de impurezas básicas**. Las bases son convertidas en sus sales catiónicas correspondientes por el ácido empleado en la extracción. Por ejemplo, si existe alguna amina (compuesto básico) presente en el medio de reacción, se transformará en la sal de amonio al tratarla con un ácido fuerte como HCl:



Las **sales** son normalmente **más solubles en agua** que en el disolvente orgánico con el que se lleva a cabo la extracción, por lo que las bases se eliminan de esta forma de la disolución orgánica. Esta operación suele ir seguida de un **lavado** con agua o una disolución al 5% de bicarbonato sódico (hasta pH aproximadamente neutro), con la finalidad de eliminar cualquier traza de HCl que hubiese podido quedar en la fase orgánica.

Por su parte, la **extracción con bases diluidas** (habitualmente bicarbonato sódico al 5%) se utiliza con la finalidad de **eliminar impurezas ácidas** de la fase orgánica, tales como ácidos orgánicos, en forma de sus sales aniónicas correspondientes:

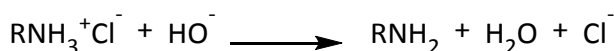


Las sales resultantes son solubles en agua a causa de su alta polaridad y, como resultado, las impurezas ácidas pasan de la fase orgánica a la fase acuosa. Habitualmente, se lleva a cabo un **lavado** adicional con agua para eliminar las trazas de disolución acuosa de bicarbonato que hubiesen podido quedar en suspensión en la fase orgánica.

Posteriormente, si se desea, los **ácidos o bases** presentes en las sales en forma de sus bases o ácidos conjugados pueden **regenerarse neutralizando** las disoluciones que los contienen. Si un ácido ha sido extraído con bicarbonato sódico, se encontrará en la disolución en forma de carboxilato, y el ácido original puede regenerarse por acidificación, para ser separado posteriormente de la disolución.



De forma análoga, los compuestos básicos como las aminas, que se encuentran en forma de sal de amonio, pueden ser recuperados de la disolución ácida por neutralización con una base, seguida de extracción con un disolvente orgánico.



Filtración

La **filtración** es una técnica indispensable para **eliminar sólidos en suspensión** y para **separar un producto sólido precipitado de una fase líquida**.

Esta técnica se lleva a cabo haciendo pasar el líquido a través de una barrera porosa (habitualmente un papel de filtro). De esta manera, el sólido queda retenido en la barrera. En muchos casos la fuerza de la gravedad es suficiente para que el líquido pase a través de la barrera filtrante. Hablamos entonces de **filtración por gravedad**. En otros casos, sin embargo, el sólido es voluminoso, y la filtración por gravedad es demasiado lenta, por lo que se acelera el proceso utilizando la técnica de **filtración a vacío**.

Para la **elección del tipo de filtración** se suele aplicar la siguiente regla:

- Si se desea **el filtrado (líquido)**, se emplea la **filtración por gravedad**.

- Si se desea **el sólido**, se emplea la **filtración a vacío**.

Por ello, si lo que se desea es eliminar una pequeña cantidad de una sustancia insoluble en un líquido, se emplea la filtración por gravedad con un papel de filtro plegado, que la hace más rápida. Si lo que se desea es recoger el sólido de una cristalización, lo mejor es emplear la filtración a vacío.

Filtración por gravedad.

Esta técnica requiere un **embudo para líquidos**, un trozo de **papel de filtro**, y un **matraz Erlenmeyer** para recoger el filtrado.

El papel de filtro debe utilizarse plegado para acelerar la velocidad de filtración al aumentar la superficie de contacto. Para hacer un **filtro de pliegues**, se corta una pieza de papel circular, que se dobla primero por la mitad, y luego se van haciendo los pliegues según se indica en la **Figura 5**.

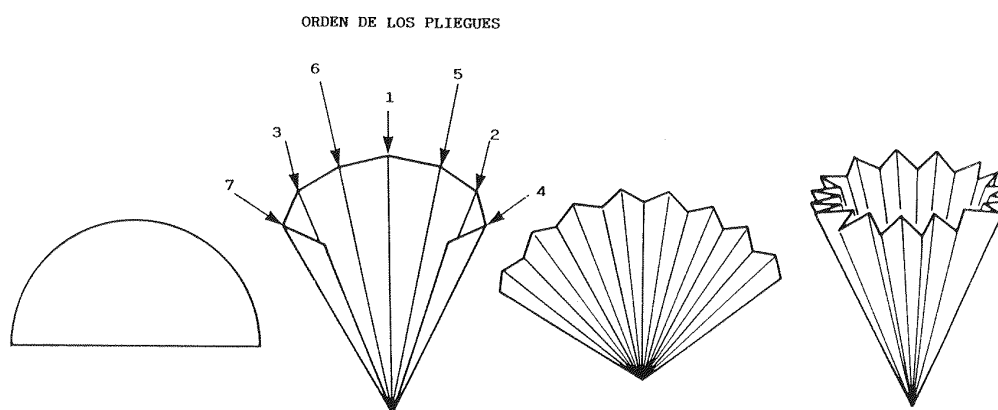


Figura 5: Método para hacer un filtro de pliegues.

El **papel de filtro** no debe de sobresalir del embudo.

El **embudo** con el filtro de debe de colocar siempre soportado **sobre un aro metálico** para evitar que se pueda volcar durante la filtración. La disolución a filtrar se vierte con precaución sobre el papel de filtro y se recoge el filtrado (**Figura 6**).

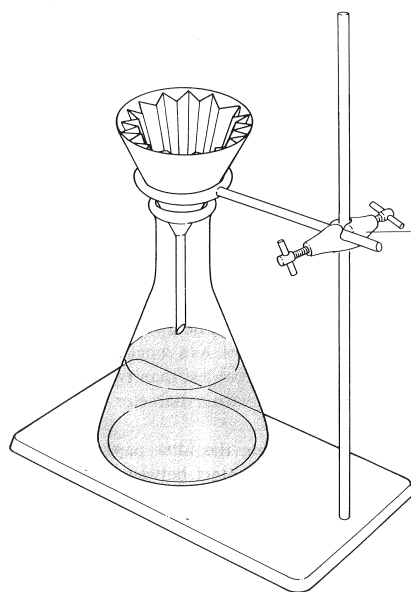


Figura 6: Filtración por gravedad

Filtración a vacío

La técnica consiste en la aplicación de un **pequeño vacío en el matraz receptor**, por lo que se emplea un recipiente de paredes gruesas con una salida lateral (**matraz Kitasatos**). Sobre él se coloca un embudo especial denominado **embudo Büchner**. El embudo Büchner está hecho de porcelana o plástico, y contiene un fondo plano perforado sobre el que se sitúa un **papel de filtro** cortado con el tamaño adecuado. No se debe utilizar nunca un papel de filtro de tamaño mayor que el necesario para cubrir los agujeros de la placa del embudo, ya que en ese caso la filtración no sería adecuada debido al paso de líquido sin filtrar entre los pliegues del papel.

Con la finalidad de asegurar un cierre adecuado entre el embudo y el matraz, se emplea un **adaptador de goma**.

El matraz debe de estar sujeto firmemente a un **soporte** para evitar que se pueda volcar (**Figura 7**). A través de la salida lateral, el matraz Kitasatos se conecta mediante una goma a un sistema que haga vacío (trompa de agua o bomba de vacío).

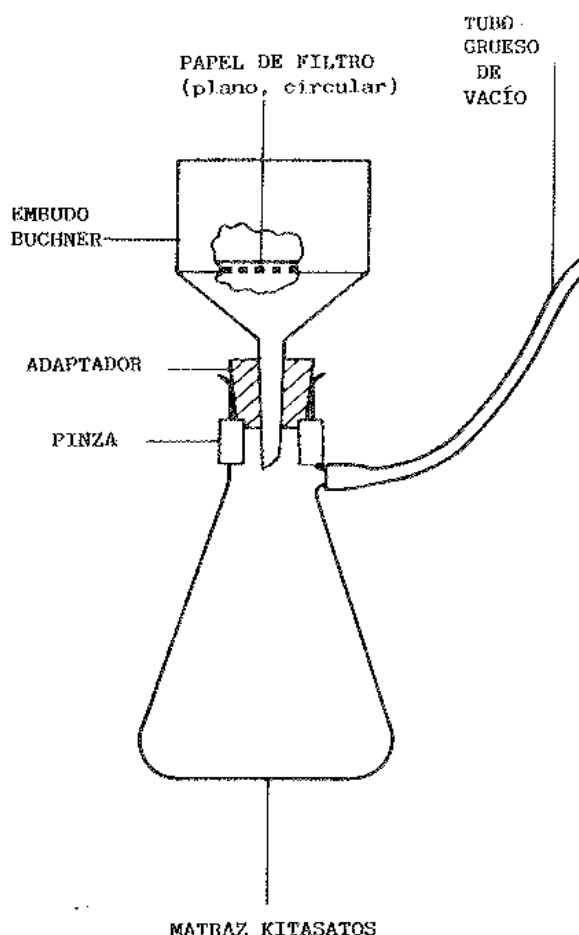


Figura 7. Filtración a vacío

Procedimiento para la **filtración a vacío**:

- Antes de comenzar la filtración, se **humedece el papel de filtro** con un poco del disolvente que se va a separar en la filtración, de manera que el papel de filtro quede pegado al embudo sobre los orificios de éste, tapándolos completamente.
- A continuación se **conecta el sistema de vacío**.
- Con precaución, se **vierte la mezcla** a filtrar sobre el papel de filtro.

- Cuando se haya filtrado todo el líquido, **se rompe el vacío** sacando con cuidado el embudo Büchner de su adaptador.
- El sólido se **lava** con pequeñas cantidades del **disolvente de cristalización frío**. No se deben lavar sólidos bajo succión fuerte, ya que el líquido pasaría demasiado rápidamente. Por ello, cuando haya que lavar un sólido después de haberlo filtrado, se emplearán porciones pequeñas del disolvente frío, *sin vacío*, y después se aplicará de nuevo el vacío para filtrar el disolvente. Generalmente se repite este procedimiento **varias veces**, procurando deshacer posibles terrones del producto (si se hubiesen formado) con una varilla, de manera que el lavado sea eficaz.

Una ventaja de la filtración a vacío es que si se continúa con el vacío durante unos minutos después de que haya finalizado el paso de líquido, el sólido quedará prácticamente seco.

Una vez que se haya completado la filtración, **se rompe el vacío** y se extrae el embudo.

Filtración en caliente

Es una variante de la **filtración por gravedad** que se suele utilizar en la fase de **cristalización** (ver más adelante) para eliminar **impurezas insolubles** en el disolvente caliente. En este caso, no se puede filtrar a vacío, ya que la presión reducida provocaría la ebullición del disolvente. Por ello, es necesario calentar tanto el embudo como el matraz colector, que suele ser un Erlenmeyer. Al añadir la disolución caliente, es conveniente utilizar algún tipo de protección para las manos, con el fin de evitar quemaduras.

Cristalización

La **cristalización** es la técnica más simple y efectiva para la **purificación de compuestos sólidos**.

El proceso de cristalización implica **cinco etapas** bien definidas: **disolución**, **filtración**, **formación de los cristales**, **recogida de los cristales** y **secado**. Después se determina la pureza de los cristales, y si se necesita que estén más puros, se les somete a una **recristalización**, que consiste en repetir el mismo proceso, pero, en este caso, a partir de un material mucho más puro.

En general, la **cristalización** consiste en **disolver** el sólido impuro en el **mínimo volumen** de un **disolvente caliente**, filtrando a continuación, si es necesario para eliminar las impurezas insolubles. La disolución resultante, saturada, juntamente con las impurezas solubles en el disolvente de cristalización, se **deja reposar** para que se vaya **enfriando lentamente**, con lo que se formarán cristales. La disolución remanente del proceso de cristalización recibe el nombre de **aguas madres**.

Fundamento de la cristalización

El proceso de cristalización es un **equilibrio entre las moléculas en disolución y las que se incorporan a los cristales**. Dado que la estructura cristalina está altamente ordenada, otras moléculas diferentes, como las impurezas, no se incluyen en la estructura cristalina y vuelven a la disolución. Por ello, sólo las moléculas del compuesto requerido se retienen en la superficie de la red cristalina y las impurezas quedan en las aguas madres.

Para que la cristalización tenga éxito debe producirse lentamente, y así pueda operar el equilibrio que excluye las moléculas de impurezas de la red cristalina. Si la disolución se enfría demasiado rápidamente, moléculas de impurezas quedarán atrapadas o incluidas en la red. La formación rápida de un material sólido de una disolución recibe el nombre de **precipitación**, y no tiene la misma efectividad que la cristalización como técnica de purificación.

Es importante hacer notar que la cristalización no siempre tiene lugar. Las sustancias que tengan una gran cantidad de impurezas, a menudo, no cristalizan. En ese caso es necesario emplear alguna técnica de purificación preliminar.

Disolución del sólido a cristalizar

Condiciones que debe de cumplir el **disolvente de cristalización**:

- La más importante es que el compuesto sea **muy soluble en el disolvente caliente y muy poco en el disolvente frío**.
- **No reaccionar** con el compuesto a cristalizar.
- Ser suficientemente **volátil** para que sea fácil de eliminar de los cristales.
- Tener un **punto de ebullición** inferior al punto de fusión del compuesto a cristalizar.
- Si más de uno reúnen estas características, se elegirá el menos tóxico y/o inflamable.

Cuando se trata de cristalizar compuestos conocidos, sabremos normalmente qué disolvente utilizar, dado que el procedimiento de la práctica lo especificará siempre. En otros casos, habrá que decidir cuál es el disolvente adecuado. La elección del disolvente no es un proceso siempre fácil, pero, en general, se suele seguir la regla de que "**semejante disuelve a semejante**". Por ello, para la cristalización de una sustancia poco polar podríamos intentar la cristalización con un disolvente poco polar, como hexano o tolueno. Se puede intentar cristalizar compuestos polares con disolventes polares, como etanol o agua. En cualquier caso, en estas prácticas, el disolvente adecuado para llevar a cabo las cristalizaciones se indicará en cada procedimiento experimental.

Si una sustancia no se puede cristalizar fácilmente con un único disolvente, se suele recurrir al empleo de una **mezcla de disolventes**. En este caso, se utilizan dos disolventes elegidos de manera que uno de ellos disuelva el compuesto fácilmente (el llamado "**buen disolvente**"), mientras que el otro no (el "**mal disolvente**"). Por ejemplo, muchos compuestos de polaridad moderada son solubles en éter, pero no en hexano, y por ello se puede utilizar una mezcla de estos dos disolventes en la cristalización de uno de estos compuestos. En principio se pueden utilizar dos métodos distintos en la cristalización de un compuesto de una mezcla de disolventes. En el primer método, se disuelve el sólido en la mínima cantidad del buen disolvente en caliente, y se añade entonces lentamente el mal disolvente caliente, hasta que la disolución comience a ponerse turbia, lo cual es indicio de que comienza a estar saturada. Se añade, a continuación, la mínima cantidad del buen disolvente para que desaparezca la turbidez; se filtra la disolución, si es necesario, y se deja cristalizar.

En el segundo método, mucho menos habitual, se suspende el sólido en una cantidad adecuada del mal disolvente en caliente, y entonces se añade el buen disolvente lentamente hasta que el sólido se disuelva, evitando añadir exceso del buen disolvente. Se filtra entonces la disolución, si es necesario, y se deja reposar. Mezclas típicas que funcionan bien en algunos casos son hexano-éter, diclorometano-hexano, éter-acetona y etanol-agua.

El uso de una mezcla de disolventes favorece la formación de aceites en lugar de la cristalización, por lo que habitualmente se prefiere cristalizar de un único disolvente si es posible.

Filtración de la disolución

Una vez se ha disuelto el compuesto impuro en un disolvente caliente, la disolución puede ser filtrada **en caliente** (ver apartado de filtración) para eliminar **materiales insolubles en suspensión**, que pueden dificultar la cristalización.

Una vez filtrada la disolución caliente, **se tapa el matraz** Erlenmeyer para evitar contaminación con el polvo atmosférico y que se enfríe demasiado rápidamente. La velocidad de enfriamiento determina el tamaño de los cristales. El enfriamiento lento favorece la formación de cristales grandes. **No se debe agitar la disolución** (ni tampoco coger el matraz en que se produce la cristalización), para no impedir la formación de cristales grandes. En algunos casos, una vez que se ha enfriado la disolución hasta

temperatura ambiente, puede seguir enfriándose hasta 0 °C poniendo el matraz en un baño de hielo, lo que permite obtener la mayor cantidad posible de cristales.

Cuando la disolución ya está fría, se procede a **separar los cristales de las aguas madres**. Se suele emplear una **filtración a vacío** con este fin (ver apartado de filtración). Si se ha utilizado una mezcla de disolventes en la cristalización, se debe emplear una mezcla de esos disolventes en la misma proporción en los lavados.

Cuando los **cristales** ya han sido separados de las aguas madres, se procede a su **secado**. Aunque se pueden emplear varias técnicas con esta finalidad, suele ser suficiente envolverlos en papel de filtro y dejarlos en un lugar adecuado hasta la siguiente sesión de prácticas. **La determinación del punto de fusión se debe de llevar a cabo con los cristales perfectamente secos**. De lo contrario, la presencia de disolvente falsearía el resultado.

En algunos casos la disolución del compuesto orgánico está fuertemente coloreada, debido a la presencia de impurezas. Si al cristalizar el producto, las impurezas quedan en disolución, no hay ningún problema, pero es bastante frecuente que las **impurezas coloreadas** contaminen los **cristales** para dar un compuesto **coloreado, impuro**. Para evitar este inconveniente se puede utilizar una técnica que hace uso de la ventaja que proporciona el hecho de que esas impurezas sean adsorbidas fácilmente por un adsorbente como el **carbón activo**. Para eliminar el color de una disolución, se suele añadir una pequeña cantidad de carbón activo (alrededor del 2% del peso de la muestra a cristalizar) a la disolución caliente (pero no hirviendo) a decolorar. Si la disolución está a una temperatura cercana al punto de ebullición, la adición del carbón activo la puede hacer hervir, con el consiguiente peligro de pérdidas por derramamiento. Después de la adición se continúa calentando la disolución durante unos 5-10 minutos con agitación ocasional. En el transcurso de ese tiempo las impurezas se habrán adsorbido de forma prácticamente irreversible sobre la superficie del carbón activo, por lo que la simple **filtración en caliente** de la disolución suele dejar la disolución incolora. A veces es necesario emplear un papel de filtro doble para evitar que el carbón activo atraviese el filtro.

Qué hacer cuando no se forman cristales.

Cuando no se produce la cristalización a temperatura ambiente se puede emplear alguno de los siguientes métodos:

- **Añadir un cristal** del compuesto que se quiere cristalizar. Este cristal puede actuar como núcleo sobre el que otros cristales pueden crecer.
- **Rascar los bordes del matraz** con una varilla de vidrio. Este procedimiento genera micropartículas de cristal que pueden actuar como iniciadores de la cristalización.
- **Eliminar el disolvente** por evaporación, y **volver a cristalizar**. Esto es adecuado generalmente solo cuando el disolvente de cristalización es un compuesto orgánico de punto de ebullición no demasiado alto. Cuando se trata de cristalizaciones de agua, es difícil eliminarla por evaporación.
- Un último problema que puede aparecer es que el compuesto no forme cristales, sino que aparezca como un **aceite** en el fondo del matraz. Esto suele suceder cuando el compuesto está muy impuro, o bien cuando el disolvente de cristalización tiene un punto de ebullición superior al punto de fusión de la sustancia que se intenta cristalizar. Para evitar este problema, se puede **añadir un poco más de disolvente** después de redissolver el aceite calentando, o añadir más buen disolvente si se está utilizando una mezcla de disolventes. La cristalización de una disolución más diluida puede evitar la formación de aceites. Un enfriamiento más lento también puede ser una solución a este problema.

Si el producto no cristaliza de ninguna manera, lo más probable es que esté demasiado impuro. En este caso, lo más probable es que sólo se pueda cristalizar después de una purificación previa por algún otro método, como la cromatografía (ver más adelante).

Destilación

La destilación es una de las técnicas más útiles para la **purificación de compuestos orgánicos líquidos**. Esta técnica implica la **vaporización** de un compuesto orgánico mediante la aplicación de calor, seguida de la **condensación** del vapor para dar de nuevo un líquido, el destilado. Hay varias técnicas distintas para llevar a cabo una destilación. En este apartado haremos referencia a la más sencilla, que es la que se utiliza en estas prácticas: la **destilación simple**.

Aspectos teóricos

La presión del vapor de un compuesto, en equilibrio con la fase líquida, aumenta con la temperatura. **La temperatura a la que la presión del vapor se iguala a la presión sobre el líquido recibe el nombre de punto de ebullición**. Cuando un líquido razonablemente puro se somete a destilación, la presión de vapor de esa sustancia aumenta hasta que alcanza el punto de ebullición del líquido. En ese punto, las fases de vapor y líquida están en equilibrio, y la destilación tiene lugar a una temperatura razonablemente constante.

Sin embargo, la destilación se utiliza como técnica de purificación de un líquido impuro, por lo que estamos, en general, destilando una mezcla, no un líquido puro. Por ello, deberemos de tener en cuenta los principios que rigen la **destilación de mezclas de líquidos volátiles**.

Los principios que gobiernan la destilación de mezclas de líquidos miscibles están representados por dos leyes de la química-física: la ley de Dalton y la ley de Raoult.

En términos prácticos, se pueden separar de forma casi completa líquidos que difieran en sus puntos de ebullición en al menos 80 °C.

Algunas mezclas, en particular aquéllas en que uno de los componentes contiene un grupo hidroxilo, destilan con **puntos de ebullición constantes**, y con una **composición constante**. En este caso se habla de una **mezcla azeotrópica**. Este tipo de mezclas no se pueden separar por destilación.

Destilación simple

El montaje consiste en un **matraz esférico**, una **cabeza de destilación**, y un **refrigerante** al que se conecta una pieza adaptadora que permita el uso de un matraz esmerilado como colector del destilado, o bien un simple **codo de destilación**, recogiendo el **destilado** habitualmente en un **matraz Erlenmeyer (colector)**. La temperatura del destilado en cada instante se mide con un **termómetro**, cuyo bulbo se alinea con la salida del codo de destilación.

Puesto que habrá que determinar el peso de destilado obtenido, es necesario **tarar el matraz colector** antes de proceder a la destilación, con la finalidad de poder determinar cuánto destilado se ha obtenido por simple pesada del matraz que lo contiene. En la **Figura 8** se muestra el montaje empleado en una destilación simple.

El montaje ha de quedar bien sujeto con **pinzas**, colocadas en los lugares adecuados (ver Figura). Se debe de utilizar siempre un matraz de destilación cuyo volumen sea, al menos, 1,5 veces superior al volumen de líquido a destilar, con el fin de evitar que, al producirse la ebullición del líquido, éste salte directamente al refrigerante y contamine el destilado.

Se debe de utilizar un **embudo para líquidos** para transferir la mezcla a destilar al matraz de destilación. Se le añade, a continuación, el **germen de ebullición** ("plato poroso"), se coloca el termómetro y se calienta el matraz de destilación con una fuente calefactora (habitualmente una manta calefactora con un regulador de potencia). En general, se puede situar el regulador al 50% de potencia hasta que comience la destilación, bajándolo después para que la destilación tenga lugar a un ritmo adecuado.

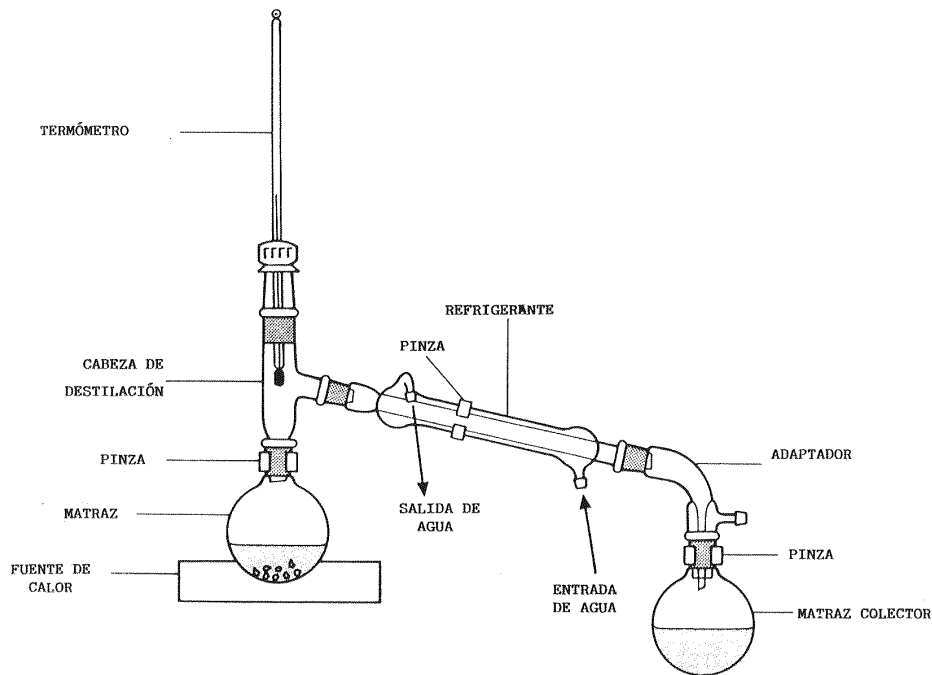


Figura 8: Montaje para una destilación simple.

Si el **líquido es relativamente puro**, el principio de la destilación contendrá las impurezas de bajo punto de ebullición. Esta fracción, que recibe el nombre de **cabeza de destilación**, se recoge mientras la temperatura del vapor todavía sigue subiendo. Cuando la temperatura se estabiliza, se cambia el matraz de recogida (estará destilando el compuesto puro) y se continúa hasta que la mayor parte del líquido haya destilado. Las impurezas de elevado punto de ebullición quedarán en el matraz de destilación. **No se debe de dejar seco el matraz de destilación**: la destilación a sequedad es potencialmente peligrosa, ya que el calentamiento a temperaturas elevadas a que se somete al residuo puede resultar en una reacción de descomposición violenta (¡explosión!).

Si la destilación se utiliza para **separar dos componentes con puntos de ebullición claramente diferentes**, hay que vigilar el termómetro para poder detectar cambios de temperatura significativos en el vapor. Mientras esté destilando el componente **más volátil**, la temperatura permanecerá constante; cuando haya terminado, la temperatura empezará a subir, y entonces se debe cambiar el matraz colector. Se recoge el destilado hasta que la temperatura se estabilice de nuevo. Esa fracción intermedia contiene una **mezcla** de ambos componentes, pero debe de ser una parte pequeña del volumen total. Cuando vuelve a estabilizarse la temperatura, se recoge una tercera fracción en un nuevo matraz colector. Esa tercera fracción consistirá básicamente en el componente **menos volátil**. Para poder llevar a cabo el cálculo de cuánta masa hay en cada fracción, hay que haber tarado previamente los matraces recolectores. Los resultados de una destilación simple como la descrita pueden presentarse en una tabla como la siguiente:

Cantidad de muestra a destilar: 15.0 g		
	Punto de ebullición (°C)	Peso (g)
Cabeza de destilación	45-88	0.5
Componente A	88-90	5.0
Fracción de mezcla A+B	90-180	1.0
Componente B	180-183	7.5
Residuo	—	aprox. 1

Criterios de pureza: punto de fusión y cromatografía

La gran mayoría de los compuestos orgánicos que manejamos habitualmente en el laboratorio son sólidos o líquidos, y las propiedades físicas de esas sustancias relacionadas con esos estados (punto de fusión, punto de ebullición, índice de refracción...) son las que se utilizan más frecuentemente como indicadores de su pureza.

Punto de fusión

El punto de fusión de una sustancia puede dar una idea de su grado de pureza. Se suele considerar que un intervalo corto de fusión (<2° C) entre la primera aparición de gotas de líquido en la muestra que funde y la última traza de sólido constituye una evidencia de que una sustancia está pura.

De forma análoga, aunque un intervalo amplio de fusión puede indicar que la sustancia no está pura, hay algunas sustancias que se descomponen al fundir, generando impurezas que amplían el intervalo de fusión. El oscurecimiento de la sustancia o el desprendimiento de un gas pueden ser un indicio de que el compuesto se está descomponiendo al fundir. También puede ocurrir que, si el compuesto ha ocluido disolvente de cristalización, éste se disuelva al calentar, sin estar fundiendo realmente. Por ello, se debe evitar la presencia de disolvente de cristalización al medir el intervalo de fusión: **los cristales deben de estar perfectamente secos.**

El método más simple para la determinación de puntos de fusión consiste en introducir una cantidad muy pequeña del compuesto en un **tubo capilar**. Se coloca entonces el tubo en un baño provisto de un instrumento que permita determinar la temperatura del baño. Al aumentarla lentamente, se podrá observar las temperaturas del comienzo y del final de la fusión.

Suele ser práctica habitual aumentar la temperatura del baño rápidamente hasta unos 20° C por debajo del punto de fusión, y programarla, después, a **unos 2° C por minuto** a partir de ese momento. Si no tenemos idea de cuál va a ser el rango de temperatura en que puede fundir el compuesto, se puede llevar a cabo una *determinación rápida preliminar*, que nos permitirá averiguar ese rango, para después repetirlo más lentamente.

Tan pronto como se ha llevado a cabo la determinación del intervalo de fusión, el aparato se deja enfriar y el tubo capilar se tira al contenedor habilitado para ello.

Cromatografía

La cromatografía es una técnica que permite **visualizar** y **separar los componentes de una mezcla** debido a dos efectos: la retención de los componentes por una **fase estacionaria** y el efecto que ejerce sobre estos mismos componentes de la mezcla una **fase móvil**.

Dependiendo de la naturaleza de la fase móvil y de la fase estacionaria, hay muchos tipos de cromatografía. Nosotros utilizaremos la **cromatografía de capa fina** (CCF) para caracterizar a los productos separados comparándolos con patrones.

La CCF es una **técnica rápida y efectiva**. Se utiliza comúnmente para **seguir el desarrollo de una reacción**, para **analizar el número aproximado de componentes de una muestra**, y por su valor como **criterio de pureza**.

La **polaridad** es la base de esta técnica. La **fase estacionaria** suele ser de naturaleza **polar**, generalmente se suelen usar alúmina o sílice, depositadas como una lámina delgada sobre un soporte de aluminio. Dado que los compuestos a separar presentarán diferentes polaridades, quedarán más retenidos por la fase estacionaria los más polares y, la elección del disolvente en función de su polaridad, hará que los compuestos sean arrastrados más rápido o más despacio, o incluso quedar completamente retenidos en la fase estacionaria.

A continuación se enumera una lista de menor a mayor **polaridad de los disolventes** más comúnmente usados que se utilizan como fases móviles:

- Hexano (menos polar)
- Tolueno
- Diclorometano
- Cloroformo
- Dietiléter
- Acetato de etilo
- Acetona
- 1-Propanol
- Etanol
- Metanol
- Agua (más polar)

La elección de la fase móvil dependerá de la polaridad de los compuestos que haya que separar, siendo frecuente el empleo de mezclas de los disolventes incluidos en la lista anterior.

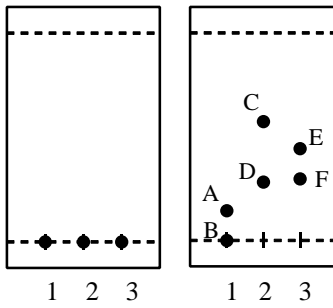
Para un análisis por CCF, en primer lugar se inocula en la placa, con la ayuda de un capilar, la disolución problema previamente diluida, a una distancia de 0,5 a 1 cm aproximadamente del borde inferior de la placa. La operación se repite tantas veces como muestras se deban depositar en la placa (ver dibujos más adelante).

A continuación se introduce la placa en la cubeta que contiene la fase móvil, teniendo en cuenta que el nivel de disolvente presente en la cubeta no debe de llegar en ningún caso al límite inferior de la marca dejada por la muestra depositada.

Por último, se deja que la fase móvil ascienda por la placa por capilaridad, sin que llegue hasta el final; a continuación, se saca de la cubeta, dejándola secar.

Si los compuestos son coloreados se apreciarán a simple vista; en caso contrario, hay que utilizar un sistema de revelado, que puede ser físico (luz UV) o químico (un reactivo que permita formar derivados coloreados). Al observar la placa se puede comprobar la separación entre las manchas y la validez del disolvente utilizado.

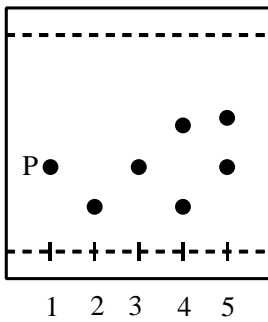
A continuación se muestran ejemplos simulados para comprender mejor la información que se puede deducir de una placa de cromatografía:



En la placa de la izquierda se han depositado tres mezclas, que contienen dos productos cada una, en los puntos señalados como 1-3, respectivamente. La placa se ha introducido en la cubeta con un eluyente y, tras sacarla y secarla, se pueden distinguir los componentes de las mezclas.

Se puede observar que, con el eluyente empleado, el componente B de la mezcla 1 no ha ascendido y el componente A "ha subido" muy poco.

Por el contrario, los dos componentes de las mezclas 2 y 3 se han separado perfectamente.



Este segundo ejemplo corresponde a una cromatografía para saber si una serie de muestras contienen un compuesto patrón (P), tras haber hecho pasar la fase móvil. Suponiendo que en el punto 1 se había depositado el patrón y en los puntos 2-5 se habían depositado las muestras problema, se puede concluir que:

- La muestra 2 no contiene compuesto patrón, sino otro más polar
- La muestra 3 sí que parece corresponder al compuesto patrón puro
- La muestra depositada en 4 corresponde a una mezcla y no contiene el compuesto patrón.
- La muestra depositada en 5 sí que parece contener el compuesto patrón pero no está puro porque contiene además otro compuesto menos polar: es una mezcla.