

3.5 RECRISTALIZACIÓN

Objetivos: Que el estudiante

- Conozca los fundamentos y procedimientos básicos de la técnica de recristalización.
- Determine las condiciones necesarias para llevar a cabo la recristalización de un compuesto desconocido.

Material que el estudiante debe traer:

- Papel filtro.
- Tijeras
- Espátula pequeña
- Tela de alambre con asbestos

Descripción: La acetanilida se purificará empleando agua y carbón activado para eliminar impurezas y obtener cristales. Se emplearán las técnicas de recristalización y filtración por gravedad, tanto para purificar la acetanilida, como para purificar un compuesto desconocido.

Fundamento teórico: Un compuesto que es un sólido a temperatura ambiente, generalmente se aísla y purifica por cristalización. Un sólido puede estar presente en una disolución como un producto crudo de una reacción, o bien en una fracción proveniente de una extracción. La sustancia puede ser recuperada por evaporación del disolvente de la disolución (concentración) en forma de un residuo seco, como se hizo en la extracción de la cafeína del té, o bien puede obtenerse por precipitación, pero en estos casos, no habrá purificación de la sustancia.

Los procedimientos para el aislamiento y purificación de compuestos orgánicos sólidos, entonces, darán inicio con un producto crudo, que será una cantidad de sólido y seguirá la siguiente **secuencia de pasos:**

- Filtración
- Lavado del producto crudo
- Recristalización, que incluye: redisolución del sólido en un solvente caliente, decolorización, filtrado de la solución caliente, y enfriamiento lento para inducir la cristalización
- Aislamiento y lavado de los cristales purificados
- Secado y almacenamiento del producto

Frecuentemente, en los procesos de cristalización o recristalización, el compuesto de interés se separa por medio de un **proceso selectivo** de formación de cristales, en el cual las impurezas se retienen en el líquido madre (filtrado).

La recristalización depende principalmente de las relaciones de solubilidad entre la muestra (soluto) y el disolvente. Con unas pocas excepciones, la **solubilidad** de un compuesto en cualquier disolvente, se incrementa marcadamente con la temperatura, a menudo sobre un rango de temperatura de 40° a 50° C. La solubilidad de un sólido orgánico en un disolvente orgánico, se incrementa muy rápidamente cuando la temperatura se aproxima al punto de fusión del sólido, puesto que los líquidos orgánicos semejantes son generalmente miscibles en todas proporciones. Cuando un compuesto sólido tiene una adecuada solubilidad en un disolvente caliente, el sólido puede ser cristalizado completamente por enfriamiento de la disolución.

La solubilidad de un sólido orgánico es función de la relativa polaridad del disolvente y del soluto, y también de la energía de la red cristalina que debe romperse. Hay una regla empírica que relaciona estos factores y que, simplemente, dice "**semejante se disuelve en semejante**", por tanto, un compuesto deberá ser soluble en disolventes que tengan una naturaleza (estructura) similar. Compuestos en los que hay presentes grupos funcionales capaces de formar puentes de hidrógeno (-OH, -NH, -COOH, -CONH-) son generalmente más solubles en solventes hidroxílicos, como el agua o los alcoholes, que en solventes poco polares como benceno y hexano. Ahora bien, también debe tomarse en cuenta el **tamaño de la cadena carbonada** a la cual está unido el grupo funcional, ya que si ésta es muy grande, el compuesto tendrá más carácter de hidrocarburo y será más soluble en benceno, por ejemplo, que en agua.

Para que un disolvente sea apropiado para el proceso de recristalización, debe cumplir con los siguientes **requisitos**:

- La solubilidad del soluto de interés debe ser alta en el solvente caliente y baja cuando el solvente está a temperatura ambiente (frío).
- Las impurezas deberán mostrar una alta solubilidad en el solvente frío y ser poco solubles o insolubles en el solvente caliente.
- No debe reaccionar con el soluto.
- Debe ser lo suficientemente volátil como para que se pueda eliminar fácilmente del sólido purificado, por simple evaporación.
- Debe dar lugar a la formación de cristales bien formados.

Los **disolventes más usados** en recristalización son¹: metanol (65° C), etanol (78° C), acetato de etilo (77° C), cloroformo (61° C), éter etílico (35° C), benceno (80° C) y n-hexano (69° C).

A veces un compuesto orgánico se disuelve ya sea mucho o muy poco en cualquiera de los solventes disponibles. En estos casos, puede ser de utilidad el ensayar con **mezclas (pares) de solventes**. Para ello, el sólido se disuelve

¹ Los números entre paréntesis corresponden a los puntos de ebullición.

inicialmente en el solvente en el cual es más soluble y luego se añade lentamente el segundo solvente del par, en el que el soluto es menos soluble, justo hasta antes de que la cristalización se inicie (generalmente esto está indicado por la aparición de turbiedad). Durante todo el proceso, la temperatura de la mezcla se mantiene bastante alta, cercana al punto de ebullición. Al enfriar, se logra la formación de cristales.

Los pares de solventes más usados son: alcohol-agua, benceno-ligroína (éter de petróleo), ácido acético-agua, éter etílico-alcohol, éter etílico-ligroína.

Muchas veces la solución del compuesto a recrystalizar, tiene una apariencia turbia (por impurezas solubles) o coloreada, por lo que se necesita de un proceso para **eliminar estas impurezas y clarificar y decolorar la solución**. Para ello se utiliza normalmente carbón activado. La función importante del carbón como agente decolorante, depende de su habilidad para adsorber partículas finamente dispersas, como suspensiones coloidales. La turbidez o coloración café, grisácea, etc., frecuentemente indica suspensiones coloidales y si no se eliminan, interferirán con el proceso de cristalización.

El carbón activado adsorberá las impurezas presentes, pero debe usarse en **pequeñas cantidades** (generalmente menos de 20 mg por gramo de compuesto seco a recrystalizar) ya que también adsorberá parte del compuesto de interés, si la superficie del carbón no se satura de las impurezas. La adición de carbón activado no siempre es necesaria, sobre todo, si no hay impurezas coloreadas que eliminar.

El hecho de tener que añadir carbón activado para decolorar, y la necesidad de un enfriamiento lento de la solución, hace necesario usar la técnica de **filtración por gravedad** cuando se lleva a cabo el proceso de recrystalización, ya que en la técnica de filtración a presión reducida, el carbón tiende a pasar por el filtro y además, el cambio de presión hace que la solución se enfríe bruscamente, causando que el compuesto cristalice en la placa del embudo Buchner usado, lo que causa pérdida de producto y dificulta la limpieza del equipo, sobre todo cuando los embudos son de porcelana, además de que el producto que cristaliza en el matraz de filtración no tendrá un tamaño ni forma adecuado de cristales. Para la filtración por gravedad, puede usarse papel filtro doblado en la manera tradicional, o **papel filtro doblado en pliegues** (Ver Figura 3.1) y se recomienda **no emplear** embudos de vástago largo.

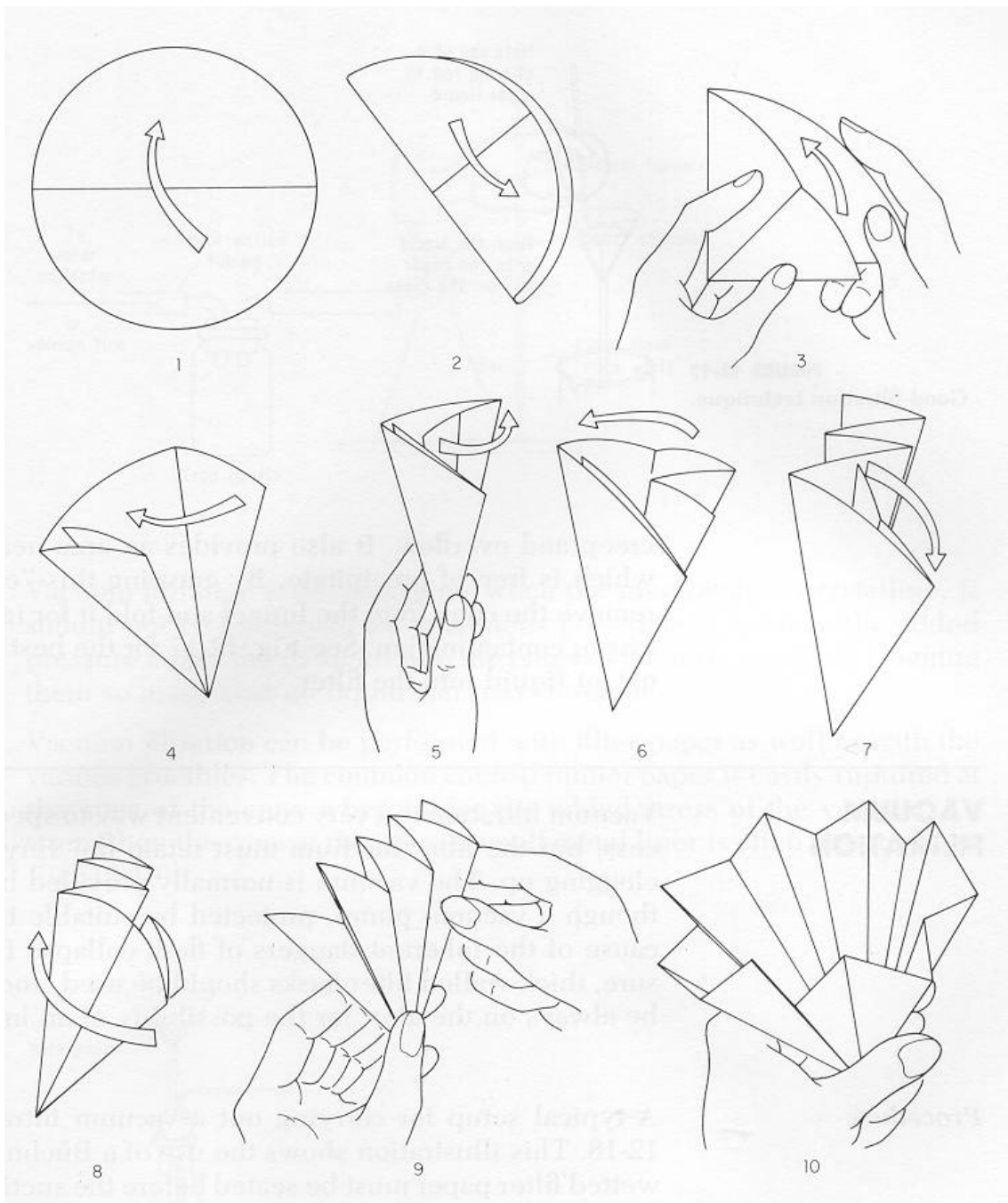


Figura 3.1: Preparación de un filtro de pliegues

Puesto que interesa que la filtración elimine el carbón activado que se haya añadido a la solución, así como las impurezas insolubles, pero no remueva el compuesto de interés, es indispensable que la solución a filtrar se mantenga **caliente** durante este proceso, por lo cual debe añadirse en pequeñas porciones al embudo, para evitar que se enfríe allí y como resultado, perdamos el compuesto de interés, que quedaría atrapado en el filtro.

Una vez obtenido el filtrado, que algunas veces se denomina "**aguas madres**" porque dará origen al sólido, es necesario esperar a que cristalice el compuesto y este es un paso importante, ya que nos interesa obtener un buen número de cristales, bien formados y de buen tamaño.

El **número y tamaño de los cristales** está en dependencia directa con los primeros cristales que se formen, que van a actuar como núcleos para la posterior cristalización del material que se halla en disolución. Por ello, es muy importante que no se agite el recipiente y que el **enfriamiento de la solución sea lento**. Un enfriamiento brusco, causará la formación de muchos núcleos de cristalización y los cristales obtenidos serán pequeños y mal formados.

El tamaño del cristal más deseable, depende del compuesto particular bajo investigación y de la dificultad de la purificación. Cristales muy pequeños, como polvo, presentan mucha superficie y hacen difícil la filtración y el secado. Cristales muy grandes, a menos que se les quiera hacer crecer en condiciones controladas, generalmente contiene ocluido aguas madres, que no pueden eliminarse al lavar los cristales, lo que dificulta el secado de los mismos, ya que las aguas madres están atrapadas en los intersticios de la masa cristalina, además al evaporarse el solvente, las impurezas que contenía quedan en la superficie de los cristales.

Ocasionalmente, una solución no depositará cristales al enfriarse, aunque esté sobresaturada. La presencia de un coloide protector, quizá una sustancia viscosa, causa este problema en la mayoría de los casos. Cuando esto sucede, se puede **inducir la cristalización** de diferentes maneras:

- Agregar unos cristales del compuesto, esto se conoce como sembrado de la solución. A veces debe combinarse este proceso con el enfriamiento de la solución a -10° C.
- Raspar las paredes del recipiente que contiene la solución, de manera que la superficie del recipiente actúe como núcleo de cristalización.
- Reconcentrar la solución, en el caso de que no hubiera sobresaturación.

Una vez formados los cristales del compuesto deseado, el proceso de recristalización deberá terminar con el **aislamiento de los cristales**. Este proceso puede hacerse eficazmente mediante una **filtración a presión reducida** (Ver Figura 3.2). Una vez transferido todo el contenido del matraz de cristalización al embudo Buchner, debe cerrarse la llave que conecta con el sistema de vacío y se lavarán los cristales con pequeñas porciones de solvente frío, para eliminar las impurezas solubles que pudieran haber quedado adheridas a la superficie de los cristales, luego se puede dejar abierta la llave del sistema de vacío, lo que permite eliminar una buena cantidad de solvente y facilitar el posterior secado de los cristales. Los cristales ya filtrados, se colocarán en una desecadora.

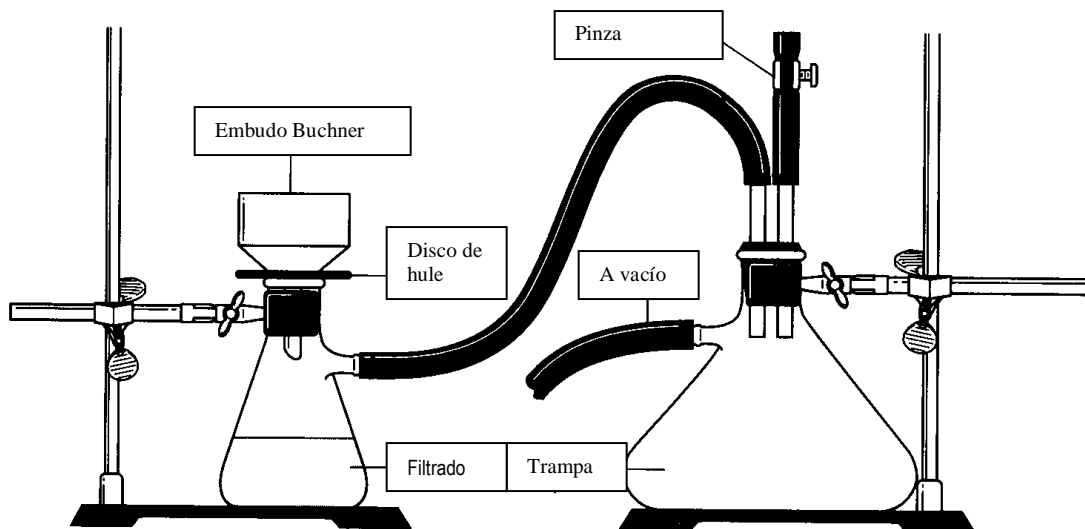


Figura 3.2: Equipo para filtración al vacío con trampa para vapores. La trampa puede omitirse si el líquido a filtrar no es muy volátil.

Cuestionario

1. ¿Qué factores afectan la solubilidad de una sustancia en un solvente dado?
2. ¿Qué diferencia existe entre adsorción y absorción?
3. Además del carbón activado, ¿qué otras sustancias pueden emplearse como agentes clarificantes en los procesos de recristalización?
4. La solubilidad de un compuesto orgánico A en agua, a diferentes temperaturas es:

Temperatura ° C	Solubilidad g/100 mL
0	1.5
40	3.0
50	6.5
60	11.0
80	17.0

- Grafique la solubilidad (g/100 mL) vrs. Temperatura.
- Suponga que tiene 0.5 g de A en 5 mL de agua a 80° C, ¿se disolverá la sustancia A?
- Si tiene una solución de 1.0 g de A en 10 mL de agua a 80° C, y se deja enfriar lentamente, ¿a qué temperatura aparecerán los cristales de A?

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

RECRISTALIZACIÓN DE ACETANILIDA

1. Pese la cantidad de acetanilida impura que le indique su instructor y colóquela en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

2. Agregue 25 mL de agua y lleve a ebullición; observe si se forma una fase aceitosa.
3. Al observar la fase aceitosa, agregue más agua en pequeñas porciones (3 a 5 mL) hasta lograr la desaparición del aceite. Cuide de mantener la mezcla a ebullición luego de cada adición de agua. Añada 3 mL de agua en exceso, después de lograr la desaparición del aceite y lleve a ebullición.
4. Retire el mechero y deje que la solución se enfríe ligeramente y añada una pizca de carbón activado. **PRECAUCIÓN:** en algunos casos, al añadir el carbón la solución puede volver a ebullición, así que agite la solución al añadir el carbón.
5. Lleve a ebullición la solución por 2 minutos. Mientras tanto, prepare el equipo para filtración por gravedad.²

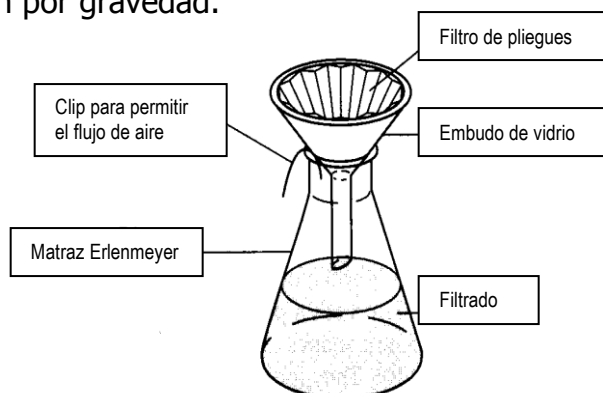


Figura 3.3: Equipo para filtración por gravedad

6. Filtre por gravedad, en pequeñas porciones, cuidando de mantener caliente la solución. Si el carbón activado pasara al filtrado, caliente éste y vuelva a filtrar. Reciba el filtrado en un vaso de precipitados limpio y seco.



Figura 3.4: Técnica correcta para filtración por gravedad

7. Deje enfriar el filtrado (aguas madres) a temperatura ambiente. Si no se producen cristales, induzca la cristalización.

² Siga las indicaciones del instructor respecto a como preparar el papel filtro. Vea también la Figura 2.

8. Filtre al vacío y lave los cristales obtenidos, usando para ello un papel filtro previamente tarado. Envuelva en papel filtro y etiquete e identifique estos cristales como primera cosecha y colóquelos en la desecadora.

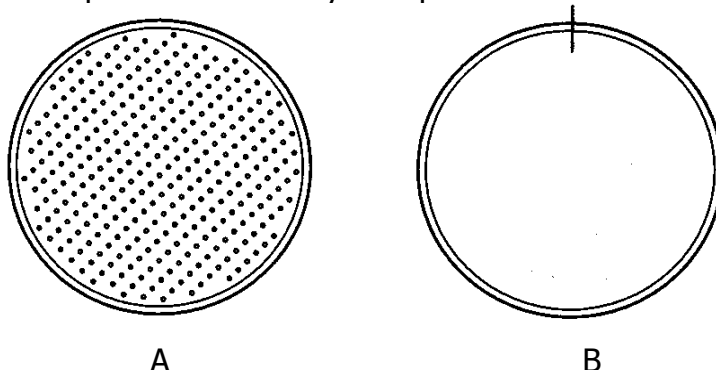


Figura 3.5: El papel filtro en un embudo Buchner debe cubrir la placa perforada (A), pero debe quedar plano sobre la misma, sin exceso en los bordes (B).

9. Transfiera el filtrado obtenido en el paso anterior a un vaso de precipitados limpio y concentre las aguas madres hasta la mitad de su volumen y deje enfriar a temperatura ambiente, para obtener una segunda cosecha de cristales.
10. Repita el paso No. 8, etiquetando los cristales como segunda cosecha.
11. Pese los cristales obtenidos de ambas cosechas, pero no los mezcle, para obtener el % de rendimiento del proceso de recristalización y guárdelos en su gaveta para determinar su punto de fusión.

RECRISTALIZACIÓN DE UN COMPUESTO DESCONOCIDO

1. Lleve a cabo pruebas para seleccionar el solvente adecuado, entre los que el instructor le proporcionará. Haga estas pruebas en tubos de ensayo, ya que solamente necesitará 1 o 2 mL de solvente.
2. Una vez seleccionado el solvente más adecuado, proceda como en la recristalización de la acetanilida.

Referencias

- Shriner R. Et. Al Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos. México, Limusa. 1988. Pág. 81 a 122.
- Jacobs T. Et Al Laboratory Practice of Organic Chemistry. New York, MacMillan. 1974. 463 pp.
- Pavia D. Et Al Organic Laboratory Techniques. 2nd. Ed. New York, Saunders. 1987. 675 pp.