

PRÁCTICA 1

RECRISTALIZACIÓN:
OBTENCIÓN DE ACETANILIDA
Y ÁCIDO BENZOICO.
MEDIDA DE PUNTOS DE FUSIÓN

1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

La cristalización es el método más utilizado para la purificación de sólidos. En general, la cristalización se basa en la diferencia de solubilidad de un compuesto en un determinado disolvente en frío y en caliente. El método consiste en disolver el compuesto en la mínima cantidad del disolvente en caliente, filtrar para eliminar todas las impurezas insolubles (si las hubiera), y dejar enfriar para que se produzca la cristalización. Para terminar, los cristales se separan por filtración y se dejan secar. La cristalización es un proceso en equilibrio, y por tanto debe ser lento, para que las partículas extrañas sean excluidas del cristal que se forma y se obtenga finalmente el compuesto puro.

- **Elección del disolvente.** El primer problema que se plantea al purificar un sólido por recristalización es la elección del disolvente adecuado. *El disolvente ideal será aquel en que el soluto sea insoluble en frío y soluble en caliente.* Por otro lado, las impurezas deben ser insolubles en él, o bien muy solubles de forma que, una vez disueltas, no precipiten de nuevo al enfriarse la disolución. En el caso de que haya varios disolventes que cumplan estas condiciones se han de tener en cuenta otros criterios para elegir el disolvente más adecuado. Por ejemplo, debe ser volátil para que pueda ser fácilmente eliminado de los cristales una vez formados; debe ser barato y a ser posible, no inflamable y poco tóxico. Para la elección del disolvente adecuado debe tomarse un poco de producto a recristalizar y ensayar la solubilidad del mismo en varios disolventes, primero en frío y a continuación en caliente, teniendo en cuenta que la solubilidad aumenta al calentar. Lógicamente si el producto resultara soluble en frío ya no sería necesario probar su solubilidad en caliente.

Para la elección del disolvente adecuado para llevar a cabo una recristalización es útil tener en cuenta que, por lo general, *semejante disuelve a semejante*. Esto quiere decir que los compuestos polares se disuelven en agua (también polar), mientras que los compuestos no polares no se disuelven apreciablemente en agua (por ejemplo: hidrocarburos o derivados halogenados), a menos que puedan asociarse con moléculas de agua

a través de enlaces de hidrógeno (por ejemplo: aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y amidas de bajo peso molecular). La mayoría de los compuestos orgánicos que carecen de hidrógenos capaces de formar enlaces de hidrógeno, se disuelven fácilmente en disolventes poco polares como el éter etílico o el benceno. Los disolventes hidroxílicos como el metanol, etanol y el ácido acético presentan un poder disolvente intermedio entre el agua y el éter. Son buenos disolventes para compuestos con varios grupos polares. El cloroformo y el tetracloruro de carbono también son excelentes disolventes para compuestos no asociados, aunque debido a su alto contenido en cloro son relativamente caros y tóxicos. Por último, la acetona posee un poder disolvente mucho mayor que el etanol, aunque su comportamiento es muy parecido

- **Preparación de la disolución.** El objetivo es disolver el soluto en la mínima cantidad de disolvente a su temperatura de ebullición. Para ello, el compuesto que se va a cristalizar se coloca en un matraz Erlenmeyer (NOTA 1) de tamaño adecuado, se añade una pequeña cantidad (unos mililitros) del disolvente, un trocito de plato poroso (NOTA 2) y se calienta la mezcla hasta ebullición con el dispositivo adecuado (sobre un baño de agua o calentando el Erlenmeyer directamente sobre una rejilla o sobre una placa calefactora). Si el sólido se disuelve totalmente indica que se ha utilizado demasiada cantidad de disolvente y es conveniente eliminar parte del mismo por evaporación (dejando que la mezcla esté a ebullición hasta que disminuya apreciablemente el volumen). Si al añadir unos mililitros de disolvente no se disuelve todo el producto se debe añadir otra pequeña cantidad de disolvente (manteniendo la mezcla a ebullición) hasta que finalmente todo el producto se disuelva. En algunas ocasiones las impurezas que contiene el sólido hacen que la disolución esté fuertemente coloreada. En esos casos el color se puede eliminar añadiendo una pequeña cantidad de carbón activo (es necesario dejar enfriar la disolución unos grados por debajo de su punto de ebullición antes de añadir el carbón activo) e hirviendo la mezcla durante unos minutos. El carbón activo adsorbe las impurezas y decolora la disolución. Por lo general basta con añadir una punta de espátula de carbón activo, ya que mayores cantidades de éste pueden adsorber también el producto a purificar y disminuir así el rendimiento de la recristalización. También en ocasiones pueden quedar sin disolver algunas impurezas que se eliminarán al realizar la filtración en caliente.

- **Filtración de la disolución caliente:** *Filtración de las impurezas insolubles.* La disolución caliente se debe filtrar para eliminar las impurezas insolubles y el carbón activo (si es que lo hemos añadido). El método más habitual para eliminar estas impurezas insolubles es por medio de

una filtración a través de un filtro de pliegues sobre un embudo de vidrio de “forma alemana”. La filtración debe ser lo más rápida posible para evitar que el producto cristalice en el embudo. Una forma de evitar que esto ocurra es calentando previamente el embudo de vidrio. Si aún así se observa la formación de precipitado en el embudo al realizar la filtración es conveniente añadir un ligero exceso de disolvente que puede eliminarse posteriormente por evaporación.

- **Enfriamiento:** *Cristalización del producto.* A continuación se dejará enfriar la disolución para que se produzca la cristalización del producto. Es preferible que los cristales que se formen sean de tamaño medio, ya que los cristales demasiado pequeños suelen incluir gran cantidad de impurezas, mientras que los cristales demasiado grandes pueden incluir gran cantidad de disolvente. Por lo general, en el caso de los compuestos orgánicos lo mejor es dejar que el enfriamiento de la disolución sea lento. Por ello, una vez filtrada la disolución, la mezcla se deja en reposo en un Erlenmeyer tapado (para evitar la evaporación del disolvente) hasta que la cristalización sea completa.

- **Separación de los cristales.** Los cristales, una vez formados, deben ser separados de las aguas madres (NOTA 3) que los contienen. Para la separación de los cristales se realiza una filtración a vacío (a una presión menor a la atmosférica) empleando un embudo Büchner acoplado a un kitasato. Una vez separados se deben lavar (en el mismo embudo de filtración) con el mismo disolvente en el que se ha realizado la recristalización y se dejan secar los cristales en el mismo Büchner manteniendo la succión.

- **Secado de los cristales.** Por último, los cristales obtenidos deben quedar libres del disolvente adherido. Para ello se recurre a un secado con papel de filtro, o en un desecador a vacío.

1.1. Recristalización en mezclas de disolventes

En algunos casos no es posible encontrar un disolvente adecuado para recristalizar una determinada sustancia. Entonces se pueden utilizar, habitualmente con buen resultado, una mezcla de dos disolventes. Para elegir el par de disolventes más adecuado para efectuar la recristalización hay que tener en cuenta, en primer lugar, que ambos disolventes deben ser miscibles entre sí en todas las proporciones (por ejemplo: etanol-agua, éter-acetona, benceno-hexano, etc.). En segundo lugar, el compuesto que se desea recristalizar debe ser soluble en uno de los disolventes en frío, e insoluble en el otro disolvente tanto en frío como en caliente.

El procedimiento para llevar a cabo la recrystalización en una mezcla de disolventes es el siguiente: el producto se disuelve en la mínima cantidad del disolvente en que es muy soluble a su temperatura de ebullición, y entonces se añade, gota a gota, el otro disolvente, en el que la sustancia es insoluble. Al añadir este disolvente gota a gota se observará que con cada gota aparece una ligera turbidez. Se debe seguir añadiendo disolvente hasta que la turbidez sea persistente. En ese momento se añaden cuidadosamente unas gotas del otro disolvente para eliminar la turbidez de la disolución y se procede a continuación de la forma habitual (filtración de las impurezas insolubles, cristalización del producto, separación y secado de los cristales).

NOTAS

1. Es mucho más adecuado utilizar un Erlenmeyer que un vaso de precipitados porque se maneja con mayor facilidad y además la pérdida de disolvente por evaporación o ebullición es mucho menor.
2. El plato poroso se añade siempre que una disolución se va a llevar a ebullición ya que actúa como núcleo para la ebullición del disolvente y ésta se produce suavemente y no a “saltos”.
3. Las aguas madres es la disolución que queda después de haber filtrado el sólido precipitado.

2. OBJETIVOS

El objetivo de esta práctica consiste en la purificación de la acetanilida por recrystalización de agua. Así se obtendrá acetanilida pura a partir de una muestra impurificada con carbón activo.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de la práctica se necesitarán los siguientes materiales y reactivos:

MATERIAL:

- Mechero Bunsen
- 2 Erlenmeyers de 50mL
- Trípode
- Rejilla

- Probeta 100mL
- Embudo de vidrio
- Papel de filtro
- Vidrio de reloj
- Büchner
- Kitasato

REACTIVOS:

- Acetanilida impura
- Agua destilada

3.1. Recristalización de la acetanilida

En un Erlenmeyer de 50mL se deposita 1g de acetanilida impura y se disuelve en la mínima cantidad de agua a ebullición (el producto puede contener impurezas sólidas insolubles, pero si se forma un aceite oscuro es señal de que queda acetanilida sin disolver). Todavía a ebullición se añaden unos mililitros más de agua y la disolución caliente se filtra a un Erlenmeyer de 50mL a través de un embudo de vidrio con un filtro de pliegues. A continuación se tapa el Erlenmeyer y se deja reposar a temperatura ambiente. Cuando la disolución esté completamente fría se habrán formado los cristales de acetanilida pura. Los cristales se filtran a vacío por medio de un Büchner y un kitasato y se lavan en el mismo Büchner con dos porciones de agua fría manteniendo siempre la succión. Se debe utilizar un filtro “plano” que cubra perfectamente los orificios de la superficie del Büchner. La acetanilida se deja secar en el embudo a vacío el mayor tiempo posible y finalmente se deposita en un trozo de papel de filtro presionando con más papel de filtro para que se termine de secar.

Finalmente se pesa la acetanilida obtenida para calcular el rendimiento de la recristalización.

4. CUESTIONES

1. En la purificación de un sólido por recristalización en un disolvente, ¿qué es aconsejable, enfriar la disolución rápida o lentamente? Explíquese.

2. ¿Qué ventajas presenta el agua como disolvente para una recristalización?
3. ¿Por qué es importante reducir al mínimo la evaporación durante la filtración de una disolución caliente?
4. ¿Por qué no se utiliza una filtración a vacío (que es mucho más rápida) para eliminar las impurezas insolubles en la filtración en caliente, durante una recristalización? ¿Por qué se utiliza, sin embargo, este tipo de filtración en el aislamiento de los cristales, cuando ya se ha dejado enfriar la disolución a temperatura ambiente?
5. Explicar cómo se podrían purificar los siguientes compuestos:

		Solubilidad					
		Agua		Etanol		Éter	
	Punto de fusión (°C)	F	C	F	C	F	C
<i>Ácido p-nitrobenzoico</i>	241	-	+	+	+	+	+
<i>p-Toluidina</i>	45	-	-	+	+	+	+

1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Los aldehídos son un tipo de compuestos caracterizados por contener un grupo carbonilo unido a un hidrógeno y a un grupo alquilo o arilo. La electronegatividad del carbono y del oxígeno (en la escala de Pauling) es de 2,5 y 3,5 respectivamente. Debido a esta gran diferencia de electronegatividad, el grupo carbonilo se halla fuertemente polarizado. La polaridad del grupo carbonilo influye sobre las propiedades de solubilidad de las moléculas que lo contienen, siendo destacable la solubilidad de estos compuestos en disolventes próticos debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo carbonilo del aldehído y los protones del disolvente. Si los grupos enlazados al grupo carbonilo no son muy grandes, la molécula puede ser soluble en agua. En general, esto es así para aldehídos y cetonas de bajo peso molecular.

Por otro lado, el olor de un compuesto es siempre consecuencia de su estructura global. Es una creencia general que los receptores olfativos tienen formas definidas. Algunas moléculas con grupos funcionales y reactividad distintas pueden tener un olor parecido, debido a que su forma es muy similar. En el caso del benzaldehído, este es un compuesto que se caracteriza por su olor a almendras amargas. Dos aldehídos cuyos nombres indican su olor son el cinamaldehído y la vainillina o 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído. El primero huele a canela, siendo uno de los componentes de esta especia, mientras el segundo, como su nombre indica, huele a vainilla, con un olor tan intenso que casi resulta repulsivo.

Los aldehídos pueden oxidarse fácilmente dando lugar a ácidos orgánicos que pueden ser considerados como derivados del ácido carbónico en el cual uno de los grupos OH es reemplazado por un grupo orgánico:



Ác. Carbónico



Ác. Carboxílico

Los ácidos carboxílicos son mucho más estables que el ácido carbónico y pierden dióxido de carbono sólo mediante fuerte calentamiento

(unos 250° C). Poseen un cierto carácter ácido, dependiendo el pKa de la estructura global de cada compuesto.

La palabra castellana ácido procede del latín *acidus*, que significa picante o agrio. Del origen de esta denominación podemos anticipar que las sustancias ácidas probablemente tendrán olor picante y sabor agrio, hechos confirmados por la experiencia cotidiana con el vinagre. Aunque muchos ácidos tienen nombres que proporcionan indicaciones de su estructura o de sus propiedades, en muchos no es así; el ácido benzoico, por ejemplo, se denomina así debido a que se aisló en una secuencia de reacciones que partían de compuestos que se hallan en la planta llamada benzoé. Este compuesto se utiliza como aditivo alimentario con el código E 210.

2. OBJETIVOS

En la presente práctica se llevará a cabo la transformación química del benzaldehído a ácido benzoico:

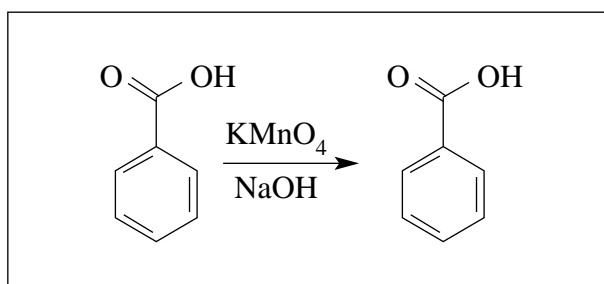
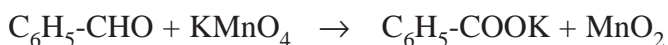


Figura 1. Síntesis del Ácido Benzoico

La oxidación del benzaldehído se realizará empleando como oxidante un reactivo inorgánico: el KMnO_4 en medio básico. Como resultado obtendremos la sal alcalina del ácido benzoico y MnO_2 , forma reducida del permanganato potásico.



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de la práctica se necesitaran los siguientes materiales y reactivos:

MATERIAL:

- 2 Erlenmeyers de 100 mL
- Vaso de precipitado de 500mL
- Vaso de precipitado de 100 mL
- Embudo cónico pequeño
- Pipeta de 10 mL
- Probeta de 25 mL o de 50 mL
- Termómetro
- Soporte
- Pinza

REACTIVOS:

- Benzaldehído
- Permanganato potásico
- Hidróxido sódico en lentejas
- Ácido clorhídrico concentrado
- Etanol

PROCEDIMIENTO:

Se pesan aproximadamente 5g de NaOH y se disuelven en 50ml de agua en un Erlenmeyer. *Advertencia: al disolver NaOH en agua, se genera una gran cantidad de calor; por tanto, esta disolución debe hacerse con precaución, y enfriando el matraz si fuera preciso.*

Igualmente se pesan aproximadamente 8g de KMnO_4 y se añade una punta de espátula a la disolución de NaOH, junto con 5mL de benzaldehído. La mezcla de reacción toma inicialmente color púrpura (debido al permanganato potásico) y lentamente pasa primero a verde y finalmente aparece un precipitado de color marrón (MnO_2).

El Erlenmeyer se calienta al baño maría a 70°C y con agitación. Debido a que el permanganato potásico es un oxidante fuerte y puede reaccionar violentamente con el benzaldehído, debe añadirse lentamente a la mezcla de reacción. El procedimiento a seguir es el siguiente: se añade una pequeña porción de permanganato, el color púrpura inicial desaparece poco a poco,

pasando a verde y finalmente a marrón, indicando que se ha consumido todo el permanganato. Entonces se añade una nueva porción y así sucesivamente (tener en cuenta que el KMnO_4 se añade en exceso con respecto al benzaldehído). El período a lo largo del que se debe añadir el KMnO_4 **no debe durar menos de una hora**. Se debe procurar disolver el KMnO_4 que quede adherido a las paredes, añadiendo incluso un poco más de agua para “rebañar” las paredes (el volumen total **no debe superar los 75mL**).

Tras añadir la última porción de KMnO_4 , se mantendrá el matraz, a la misma temperatura de 70°C , durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, tras el que probablemente persistirá el color del permanganato, se procederá a destruir el exceso del mismo. Para eliminarlo se añaden **poco a poco y dentro del baño**, unos 5 a 20mL de alcohol etílico hasta que todo el permanganato quede reducido, lo que se manifiesta por el cambio de color (se agitará durante aproximadamente 15 minutos). Se filtra a vacío y *en caliente* la mezcla a través de un Büchner. En el filtro quedará MnO_2 sólido que será desechado y en el filtrado transparente estará disuelto el ácido benzoico bajo la forma de benzoato potásico. El líquido filtrado se traspasa a un vaso de precipitados de 500mL. Para aislar el ácido benzoico se acidula poco a poco con HCl concentrado hasta acidez, añadiendo luego un ligero exceso de ácido (unos 5mL). Se filtra el precipitado y se lava con un poco de agua fría. El sólido obtenido se recrystaliza de agua siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de la acetanilida.

NOTAS

- Cuando se dice *filtrar en caliente*, hay que tener en cuenta que antes de pasar el líquido caliente a filtrar, hay que calentar el filtro, pasando un poco de agua caliente por el mismo.
- El ácido benzoico se disuelve parcialmente en agua, por lo que este paso hay que realizarlo cuidadosamente para no perder rendimiento.

Temperaturas ($^\circ\text{C}$)	0	20	50	75
Solubilidad (g/L)	1,7	2,9	9,5	22,0

4. CUESTIONES

1. ¿Por qué tenemos que añadir HCl concentrado en la última etapa de la reacción? Escribir el proceso que tiene lugar.
2. ¿A qué se deben los cambios de color en la reacción? Escribir la reacción o reacciones que tienen lugar.

1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

El punto de fusión de un sólido cristalino se define como la temperatura a la que el sólido se transforma en líquido a la presión atmosférica.

En una sustancia pura el cambio de estado (de sólido a líquido) es generalmente muy rápido y la temperatura a la que se produce es muy característica, no afectándose prácticamente por un cambio de presión. Por esas razones, el punto de fusión es una constante muy utilizada en la identificación de sólidos. Por otro lado, debido a que el punto de fusión se altera sensiblemente por la presencia de impurezas, constituye un criterio de pureza. El intervalo de temperatura de fusión de una sustancia pura es siempre pequeño, aproximadamente de 1°C. Las impurezas, incluida la humedad que pueda llevar el compuesto si no está perfectamente seco, rebajan siempre el punto de fusión y aumentan el intervalo de temperatura a la cual se produce la fusión.

Preparación de la muestra. En un capilar de vidrio cerrado por uno de sus extremos se introduce una pequeña muestra del sólido perfectamente seca y finamente dividida. Si fuese necesario se deberá pulverizar el sólido sobre un trozo de papel de filtro con una espátula. Se invierte el tubo capilar y se toma una pequeña cantidad de sólido con el extremo abierto presionando sobre éste. Entonces se le da la vuelta al capilar y se baja el sólido al fondo del mismo golpeando el tubo suavemente sobre la mesa. Se repite la operación hasta que toda la muestra se deposite en el fondo y llene aproximadamente 0,5mm del tubo capilar. Una mayor cantidad de producto a fundir puede inducir a errores en la determinación del punto de fusión.

Aparatos y procedimiento. Existen dos tipos de aparatos para la determinación de puntos de fusión: el Thiele y aparatos de calefacción eléctricos (llamados bloques de puntos de fusión). El *aparato Thiele* consiste en un tubo de vidrio, que contiene un líquido de elevado punto de ebullición (normalmente aceite de silicona), donde se introduce el termómetro y el capilar que contiene el sólido cuyo punto de fusión se desea determinar. La forma del aparato permite que al calentarlo se formen

corrientes de convección que aseguran que la calefacción sea uniforme. El capilar dentro del Thiele debe colocarse lo más cerca posible del bulbo del termómetro. La calefacción se realiza con un mechero Bunsen y debe realizarse muy lentamente de forma que la temperatura del baño se eleve uniformemente y no más rápidamente de 2°C por minuto. Para ello es mejor sujetar el mechero con la mano y con una llama muy suave moverlo continuamente a lo largo del tubo lateral.

Los *aparatos de calefacción eléctricos o “bloques”* de puntos de fusión son más cómodos de manejar. Suelen estar equipados de un mando que permite controlar la velocidad de calefacción y una lente que permite observar la muestra con más facilidad. Existen muchos modelos en el mercado, pero independientemente del modelo que se use, la calefacción en las proximidades del punto de fusión debe ser lo más lenta posible.

Para la determinación correcta del punto de fusión debe anotarse el intervalo de temperatura desde el momento en que la muestra se reblandece y se separa de las paredes del capilar hasta que se transforma totalmente en un líquido transparente. Algunas sustancias descomponen antes de alcanzar su punto de fusión, lo que se pone de manifiesto por un ennegrecimiento o cambio de color. En ese caso deberá anotarse también dicha temperatura.

2. OBJETIVOS

Se va a llevar a cabo la determinación del punto de fusión de diferentes compuestos orgánicos puros y de un compuesto problema con el objetivo de aprender, por un lado, a determinar la temperatura de fusión de un compuesto orgánico y, por otro, de lograr identificar un sólido desconocido dado su punto de fusión.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de la práctica se necesitarán los siguientes materiales y reactivos:

MATERIAL:

- Thiele
- Bloque de Puntos de Fusión

REACTIVOS:

- Ácido Benzoico
- Urea
- Acetanilida
- Ácido Salicílico

PROCEDIMIENTO:

Se monta un aparato para la determinación de puntos de fusión (Thiele). En el tapón utilizado para sujetar el termómetro se hace un pequeño corte longitudinal, de tal forma que toda la columna termométrica quede visible, y se añade después aceite de silicona hasta un nivel justamente por encima del brazo lateral.

Se toman unas pequeñas muestras de ácido benzoico, ácido salicílico y acetanilida. Si fuese necesario se pulverizan éstas sobre un papel de filtro con una espátula. Se introduce después una pequeña cantidad en un capilar tal y como se explicó anteriormente.

Se comienza la calefacción, al principio rápidamente, hasta llegar a unos 10°C por debajo del punto de fusión de la muestra, y después, lentamente, de forma que la temperatura se eleve a una velocidad no superior a 2°C por minuto. Se observa y anota el intervalo del punto de fusión, desde el momento en que la muestra se reblandece y se separa de las paredes del capilar hasta que se ha transformado en un líquido transparente.

Se repite el mismo procedimiento para la muestra problema obteniendo su punto de fusión. Por comparación con los resultados obtenidos podremos determinar de qué compuesto se trata.

4. CUESTIONES

1. Uno de los errores más habituales en la determinación del punto de fusión de una sustancia es el calentamiento demasiado rápido. En ese caso, ¿cómo debe ser el punto de fusión observado con respecto al real?
2. Si se tienen dos tubos A y B que contienen sustancias con puntos de fusión aproximadamente iguales, ¿cómo puede saberse si se trata del mismo compuesto o de compuestos diferentes?