

Técnicas de Cristalización.

Tipos de cristalización. Cristalización por evaporación del disolvente, por adición de otro disolvente, por variación de la temperatura y por sublimación; separación de cristales, lavado y secado.

Cristalización: elección del disolvente, procedimiento experimental.
Cristalización con mezclas de disolventes.

INTRODUCCION:

Entre los métodos más eficaces y fácilmente accesibles de purificación de sustancias, se encuentra la cristalización. La ordenación geométrica en el espacio de los componentes de un cristal sólido, no tolera la presencia de sustancias extrañas, que hayan quedado disueltas como impurezas. Por ello los compuestos cristalinos sólidos pueden alcanzar un elevado grado de pureza.

Se cristaliza:

- a) Por Fusión. Así el azufre fundido en un crisol, dejado enfriar y rompiendo la costra, al verter el contenido, aparecen en las paredes agujas cristalinas.
- b) Por Disolución. En sustancias cuya solubilidad varía con la temperatura.
- c) Por Sublimación. En sustancias que pasan directamente del estado sólido al de vapor por calentamiento.

1.- CRISTALIZACION POR DISOLUCION

Para realizar una cristalización por disolución se prepara una disolución sobresaturada del compuesto a purificar. Basándonos en el hecho de que los sólidos son más solubles en caliente que en frío, se va añadiendo el soluto al disolvente en caliente, hasta que dicha disolución alcance la saturación (es decir, la disolución no admite más soluto sin precipitar). Si se filtra en caliente obtenemos de esta manera una disolución saturada, cuyo enfriamiento produce la cristalización del compuesto.

Con enfriamiento rápido, los cristales son pequeños y retienen menos impurezas. El enfriamiento lento da lugar a cristales de bello aspecto. Incluso puede lograrse un único cristal mediante la adición, como cebo, de un cristalito bien formado, de la misma especie química, o por lo menos isomorfo.

Puede estimarse la cantidad de disolvente que se precisa teniendo en cuenta los datos de solubilidad para cada sustancia, dados en el Handbook. Se procederá como sigue:

- a) Pulverizar, en el mortero, el producto sólido, lo más finamente posible.
- b) Pesar 5 gramos de compuesto sólido, y disolverlo en la mínima cantidad posible de disolvente (en este caso agua), añadiendo gradualmente cantidades sucesivas de dicho disolvente hasta total disolución. Es importante evitar un exceso innecesario de disolvente a fin de que la disolución resultante esté saturada. En caso de haber añadido ligero exceso de disolvente, este puede eliminarse por evaporación.
- c) Se filtra en caliente con un embudo al que se adapta el papel de filtro, recogiendo el filtrado sobre el cristizador.

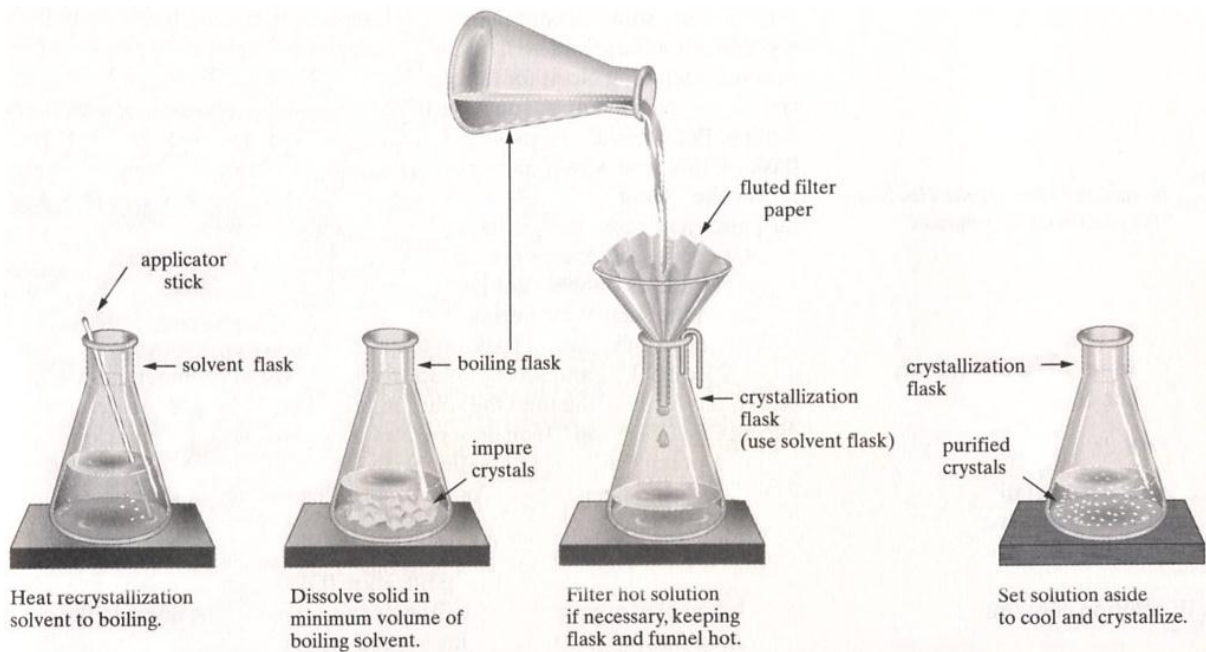


Figura 1

Para cerciorarse que una disolución ha alcanzado suficiente concentración en orden a cristalizar, se introduce una varilla en la disolución caliente, sacada fuera, se deja enfriar al aire; si aparecen costras de masa sólida se pasa a la siguiente etapa; de lo contrario, se ha de concentrar más.

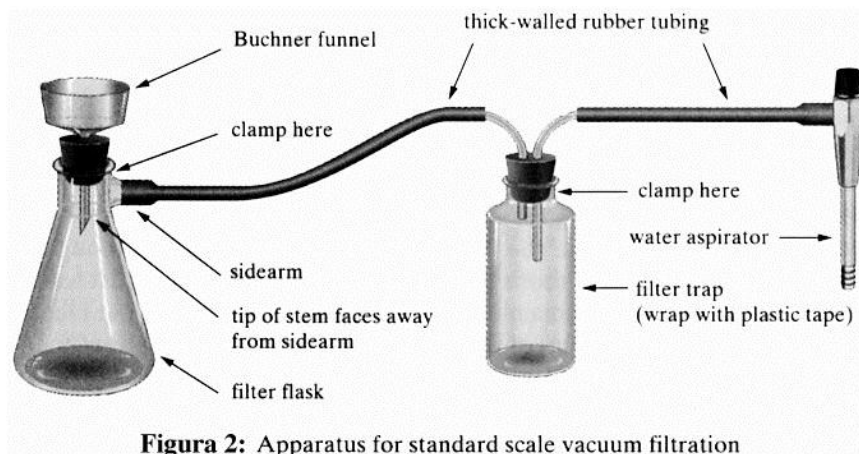


Figura 2: Apparatus for standard scale vacuum filtration

- d) Se deja en reposo (tiempo y reposo son los dos requisitos esenciales para una buena cristalización).
- e) Se separan los cristales y escurren por succión a la trompa en embudo Buchner (como se indica en el esquema mostrado para la precipitación, en el Tema de Precipitación). Se lavan con disolvente frío y se escurren de nuevo. **Cuidado con el lavado de los cristales.**
- f) Se desecan los cristales sobre papel de filtro, presionando para que suelten los líquidos madres retenidos, o bien pueden ser introducidos en un desecador.

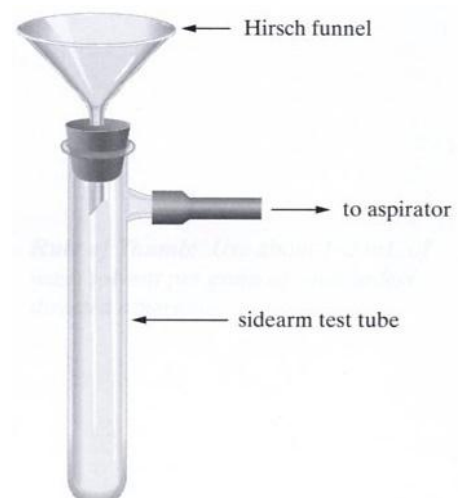


Figura 3: Apparatus for small-scale vacuum filtration with sidearm test tube

Relación de compuestos que han de ser cristalizados por este método.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
KNO_3	(Demasiado soluble)

2.- CRISTALIZACION POR ENFRIAMIENTO: Acido Bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$

El ácido ortobórico, $\text{B}(\text{OH})_3$, es el producto final usual de la hidrólisis de compuestos de Boro, y es usualmente obtenido por acidificación de soluciones acuosas de Bórax.

Se ponen 15 gramos de Bórax en un vaso de precipitados y se añade 20 gramos de agua y 10 gramos HCl del 35 %. Se calienta a ebullición durante unos minutos (probar si al final la disolución presenta pH ácido) y se filtra rápidamente en caliente y con succión. El filtrado se transfiere a un vaso antes de que cristalice en el quitasato.

En este caso, la rapidez de proceso de filtrado en caliente resulta vital, dado que el producto comienza a cristalizar tan pronto como se inicia el proceso de enfriamiento. Incluso resulta indispensable realizar la filtración con un filtro y embudo previamente calentados, o de lo contrario cristaliza en el propio filtro.

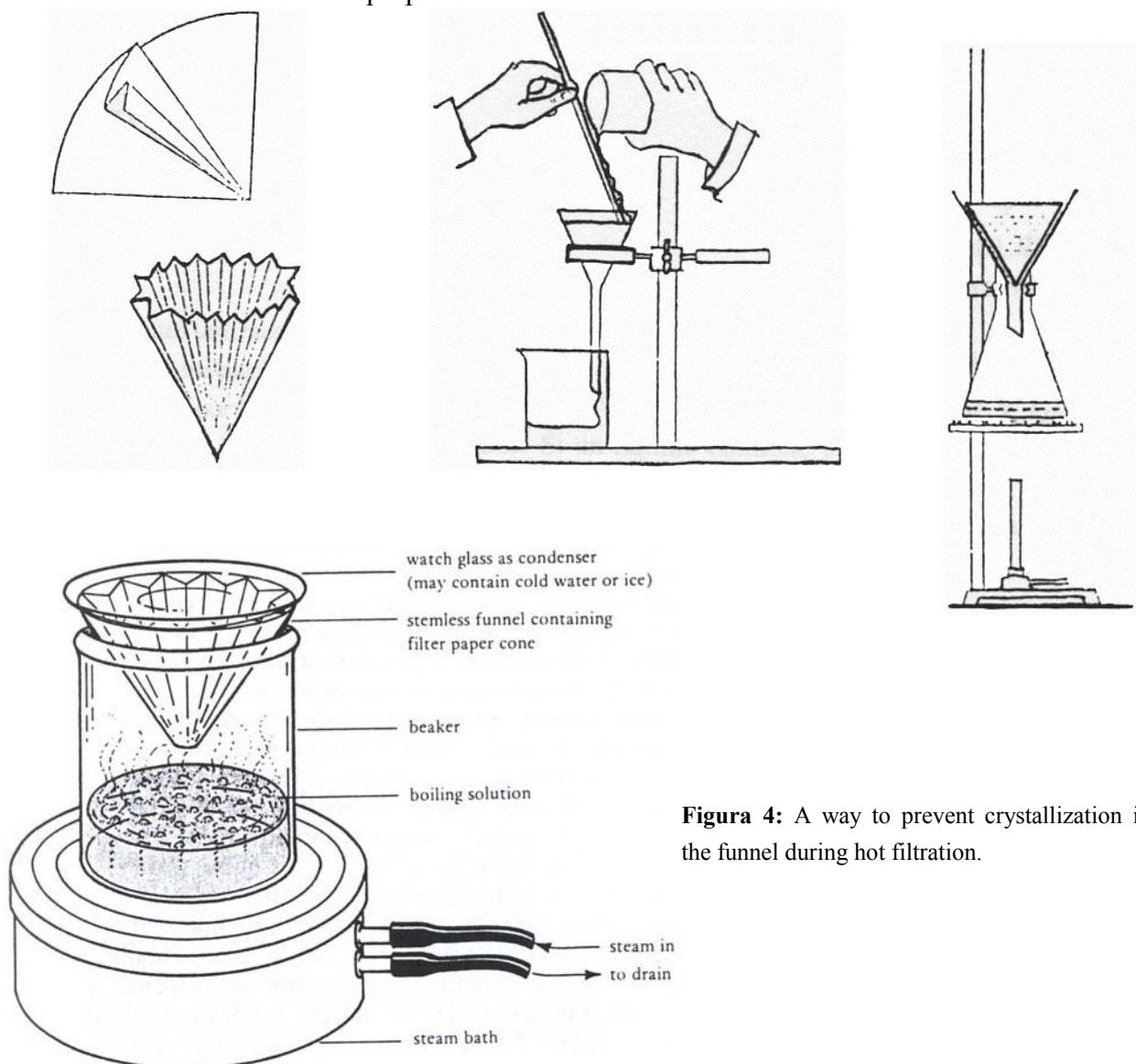
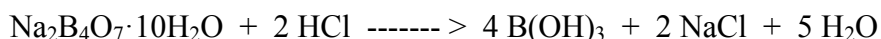


Figura 4: A way to prevent crystallization in the funnel during hot filtration.

La disolución se enfría exteriormente con hielo y se filtra el precipitado cristalino. Los cristales se lavan con agua lo más fría posible y se secan por succión a vacío.

Se forman cristales blancos con forma de escamas transparentes.



3.- CRISTALIZACION POR EFECTO ION COMUN:

En este caso se procede a inducir la cristalización rápida de una sustancia soluble en el disolvente utilizado (en este caso agua), utilizando el efecto del ión común. Para ello se prepara una disolución saturada de NaCl en medio acuoso tal y como se ha indicado anteriormente, y a 10-15 ml de dicha disolución se le añade un volumen igual de HCl concentrado (35 %). De modo inmediato se aprecia la formación de cristales de NaCl, debido a que el Cl⁻ introducido interviene en el producto de solubilidad del NaCl disminuyendo la solubilidad del mismo, “*efecto ión común*”. No confundir los conceptos de “*Solubilidad*” y “*Producto de Solubilidad*”.

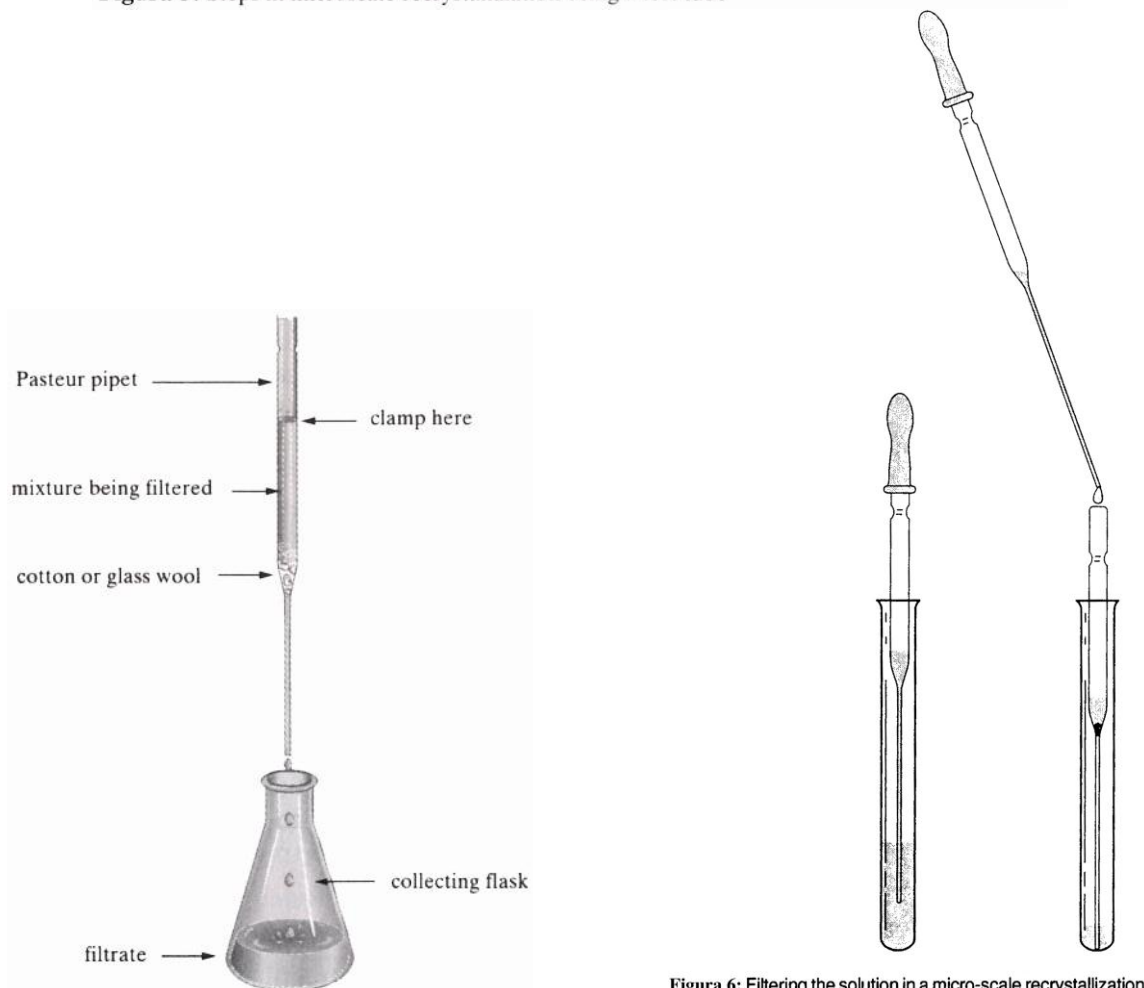
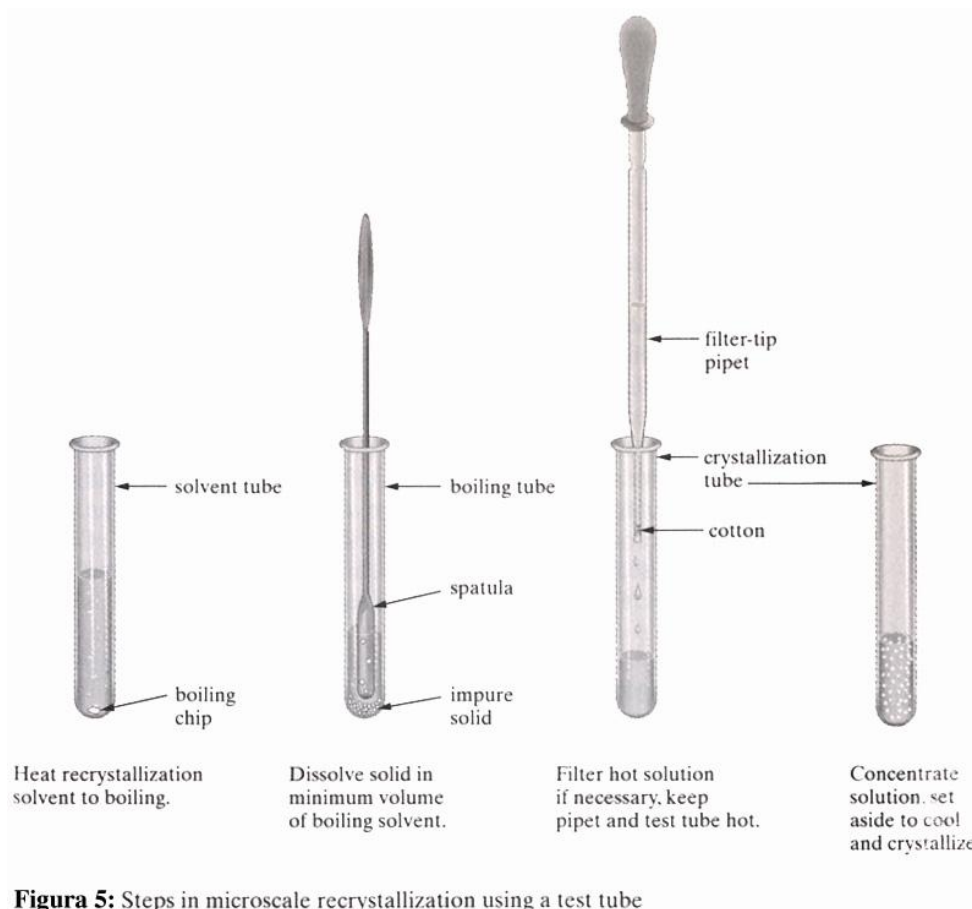
4.- CRISTALIZACION POR EFECTO DEL DISOLVENTE:

En este caso se procede a inducir la cristalización rápida de una sustancia soluble en el disolvente utilizado (en este caso agua), variando la polaridad del disolvente. Para ello se prepara una disolución saturada de NaCl en medio acuoso tal y como se ha indicado anteriormente, y a 10-15 ml de dicha disolución se le añaden 20-25 ml de EtOH. La menor polaridad del disolvente introducido (EtOH frente al agua) tiene como consecuencia una disminución de la solubilidad de las especies iónicas disueltas (NaCl), y como consecuencia de ello su inmediata cristalización.

5.- CRISTALIZACION POR DIFUSION LIQUIDO-LIQUIDO:

La cristalización por difusión líquido-líquido es realmente una variante “*ralentizada*” de la cristalización por efecto del disolvente. Dicha ralentización tiene como consecuencia la formación de un menor número de cristales que por el contrario adquieren un mayor tamaño. Esto resulta de suma importancia cuando la finalidad no es únicamente la purificación de un compuesto sino su caracterización mediante, por ejemplo, difracción de Rayos-X, caracterización que se lleva a cabo sobre un monocristal con unos requerimientos de tamaño mínimos.

En este caso se prepara una disolución saturada de NaCl en medio acuoso tal y como se ha indicado anteriormente. En este tipo particular de cristalización, la “*limpieza*” de la disolución a utilizar resulta clave para obtener cristales que no sólo han de ser puros, sino además de calidad adecuada y libres de imperfecciones. Para ello la disolución ha de ser filtrada para eliminar cualquier posible resto de sólido en suspensión. Lo habitual es realizar una microfiltración utilizando para ello una pipeta Pasteur con un trozo de algodón en la zona tronco-cónica (en su defecto papel celulósico) y donde la succión a vacío es sustituida por un “*empuje manual*” mediante perilla de goma.



Una vez realizada la filtración se procede a añadir el segundo disolvente, en este caso Etanol, que debe ser miscible con el primero y de menor densidad para que permanezca en la parte superior.



La adición se realiza con la ayuda de una pipeta Pasteur, muy lentamente, de modo tal que lo que se obtiene es “*aparentemente*” dos fases. Los disolventes son totalmente miscibles, por lo que si no se hace con **sumo cuidado** sólo se obtiene un fase y una cristalización por efecto del disolvente.

Si la adición del Etanol se ha hecho correctamente se obtendrán dos fases separadas por una interfase que puede tener un aspecto más o menos turbio, similar al mostrado en la Figura 7.

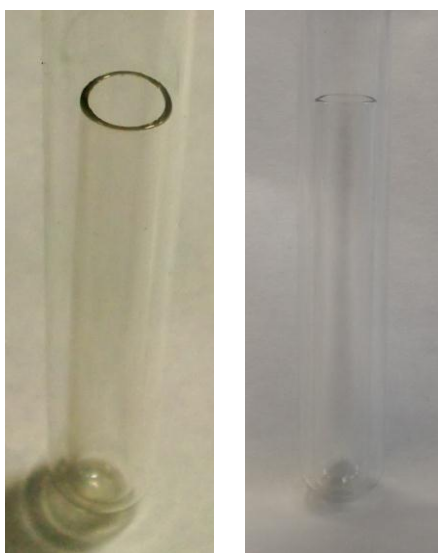
En muchos casos puede hacerse una tercera fase intermedia, formada por agua como disolvente, sin soluto, con lo que dicha fase se sitúa por encima de la disolución acuosa con el soluto que se desea cristalizar (NaCl), pero por debajo del disolvente que actúa como agente de cristalización (en este caso Etanol)

Figura 7

Se cierra el sistema que queda completamente aislado del exterior. El conjunto se deja reposar uno o más días hasta que el Etanol difunda en el seno del agua (cristalización por difusión) provocando la cristalización del NaCl.

6.- CRISTALIZACION POR DIFUSION LIQUIDO-VAPOR:

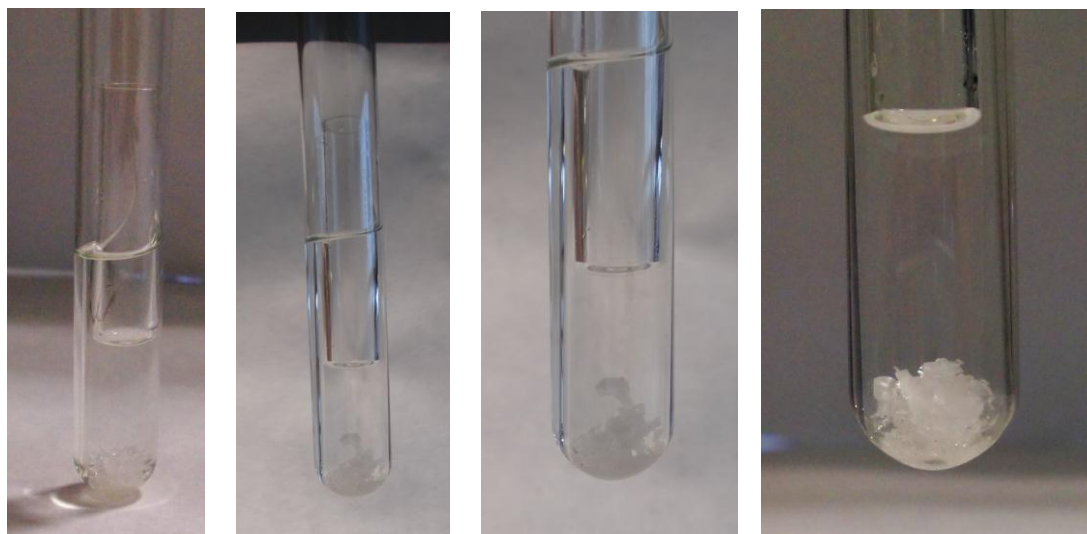
La cristalización por difusión líquido-vapor es realmente una variante aún más “*ralentizada*” de la cristalización por difusión líquido-líquido. En este caso ambas disoluciones se encuentran físicamente separadas. Para ello se utiliza un sistema formado por dos tubos, uno pequeño introducido dentro de otro mayor. El pequeño se carga hasta la mitad o un tercio de altura con la disolución saturada de NaCl en medio acuoso, preparada y filtrada tal y como se ha indicado anteriormente, incluida la microfiltración.



Este tubo pequeño se introduce en el interior del grande (puede quedar “*flotando*”), lleno del disolvente “*precipitante*”, en este caso Etanol, cuidando que no se mezclen ambos disolventes, y cerrando el sistema que queda completamente aislado del exterior.

Al igual que en el caso anterior se produce la difusión del etanol, a la atmósfera interior del sistema en primer lugar, y seguidamente desde esta a la fase acuosa. Se trata de un proceso en el que la difusión se produce de un modo más lento, y que resulta muy útil para obtener cristales de calidad adecuada de productos que presentan una gran querencia a formar muchos cristales pequeños, cuando lo que se necesitan son pocos y grandes. El proceso puede llevar, en ocasiones, varios días o semanas, dependiendo de los disolventes utilizados.

Se le puede ayudar a difundir si se deja cerca de alguna fuente de calor moderado para que el alcohol se evapore y difunda más deprisa, y con la disolución acuosa de sal bien saturada.



7.- CRISTALIZACION POR SUBLIMACION: Yodo, I₂

Cierto número de sustancias sólidas, tanto inorgánicas como orgánicas, tienen la propiedad de alcanzar por calentamiento directamente el estado de vapor, sin pasar previamente por el estado líquido intermedio. Condensados los vapores se obtiene un sólido cristalino. Este fenómeno se conoce como “*Sublimación*”.

Esta propiedad se aprovecha para purificar sustancias sólidas, dado que las impurezas, al no sublimar, pueden quedar perfectamente retenidas.

Entre las sustancias que “*subliman*” se encuentran el yodo, el naftaleno, el alcanfor, el ácido benzoico, el ácido salicílico, las quinonas, ...

Se han de evitar sobrecalentamientos que destruirían las sustancias.

En este caso, se va a sublimar medio gramo de Yodo (500 mg). Una vez pesada la sustancia se la pone en el vaso y se procede a calentarlo muy suavemente, bien en placa calefactora (suavemente) o bien en baño de agua. Con este tipo de baño, el ascenso de la temperatura es necesariamente lento, pudiendo por ello controlarse perfectamente. Un termómetro, introducido en el agua, servirá de indicación de la temperatura alcanzada a fin de evitar sobrecalentamientos. El vaso se cubre con un matraz lleno de agua fría (o útil similar a los efectos), que actúa como refrigerante.

Al calentar, se alcanza la temperatura de sublimación, punto que resulta fácilmente visible por el ascenso de los vapores morados de Yodo, vapores que condensan en la parte inferior fría del matraz.

Finalizado el proceso, se recogen los cristales puros adheridos al matraz, se pesan y calcula el rendimiento.

MATERIAL Y PRODUCTOS:

Mechero, trípode y tela metálica o placa calefactora.

Mortero, vidrio de reloj o zapatitos de pesada, vaso de precipitados, embudo, Schlenk, cristizador, tubos de ensayo grande y pequeño, varilla de vidrio, espátula, pipeta Pasteur, parafilm, termómetro y frasco lavador.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, HCl concentrado (35 %), NaCl, Etanol y Yodo.