

PRÁCTICA 6 PRECIPITACIÓN Y CRISTALIZACIÓN

OBJETIVOS

- Utilizar dos métodos de separación y de purificación comúnmente empleados en un laboratorio de Química.
- Conocer el fundamento físico-químico de esos métodos
- Aprender a purificar una sustancia mediante las técnicas de cristalización y posterior filtración a vacío.

FUNDAMENTO TEÓRICO

El valor de la máxima solubilidad de una sustancia en un determinado disolvente es un valor límite en unas condiciones de presión y temperatura dadas. Por tanto, y siempre que estemos en condiciones de equilibrio, cualquier proceso que tienda a aumentar la concentración de una disolución saturada (de sólido en líquido) provocará la aparición del exceso de sólido. Si el sólido se forma de un modo rápido, desordenado, en muchos puntos simultáneamente (“núcleos de cristalización”), y las partículas son, en consecuencia, de tamaño muy pequeño, hablaremos de un proceso de **precipitación**. Si, por el contrario, el sólido se forma de un modo lento, ordenado, en pocos núcleos, con la aparición de partículas poliédricas de tamaño apreciable (a veces a simple vista) de morfología característica (“cristales”), hablaremos de un proceso de **cristalización**.

La diferencia fundamental entre uno y otro proceso se encuentra en la velocidad con la que se llevan a cabo y en el grado de control que se ejerza sobre las variables que en él intervengan, más que en el grado de cristalinidad de las muestras obtenidas. Así, aunque la morfología altamente simétrica de un cristal sea una manifestación del orden interno del mismo (de su estructura), lo contrario no siempre es cierto. Por esto, puede suceder que un sólido precipitado no sea amorfo, sino cristalino, y que sean las condiciones de formación las que hayan determinado la aparición de muchos microcristales en lugar de unos pocos macrocristales. Otra diferencia importante es que la precipitación se limita a la formación en medio acuoso de sólidos iónicos poco solubles mediante alguna reacción química, mientras que la cristalización puede referirse a una gama más amplia de solutos (iónicos, covalentes,..), de disolventes (polares o apolares) y de procesos (físicos y químicos).

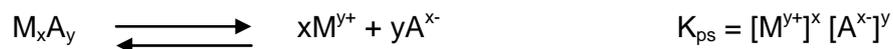
Ambos procesos se utilizan en química como métodos de purificación de sólidos necesitando ambos de técnicas de separación de la fase líquida (“aguas madres”), tales como la decantación, la filtración o la centrifugación.

Precipitación

Una reacción de precipitación es aquella en la que se forma una fase sólida en el seno de una disolución, usualmente de forma tan rápida que se forman multitud de cristales. Este tipo de reacciones se utilizan a menudo en el laboratorio de Química, con alguno de estas finalidades: separación del precipitado, identificación del precipitado (en análisis cualitativo) o determinación del precipitado (en análisis cuantitativo).

Las reacciones de precipitación suponen la formación de un electrolito sólido M_xA_y . Este electrolito se encuentra en equilibrio con sus iones, y la constante de equilibrio

correspondiente se denomina **producto de solubilidad**, K_{ps} , que como toda constante de equilibrio sólo depende de la temperatura:



El producto de las concentraciones de los iones, elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos, en una disolución no saturada o que no esté en equilibrio, se denomina **producto iónico** de la misma. En el caso de disoluciones saturadas, el producto de solubilidad y el producto iónico son iguales. Por ello, si el producto iónico de una disolución, por diversas causas, resulta ser mayor que K_{ps} , precipitará el exceso de soluto hasta que ambos productos se igualen, restableciéndose el equilibrio de saturación.

Por tanto, se produce precipitación cuando se mezclan dos reactivos que originan un tercero de solubilidad más baja. Sin embargo, la precipitación puede producirse por otras causas distintas, como una disminución de la solubilidad de la sustancia disuelta al descender la temperatura, o bien por eliminación del disolvente por precipitación.

Una vez producida la precipitación, es preciso separar el precipitado del líquido que resta sobre él (líquido sobrenadante). Para ello se pueden utilizar dos técnicas de separación, conocidas como **filtración** y **centrifugación**.

La **filtración** es una técnica que permite separar los sólidos presentes en una fase fluida en función de su tamaño de partícula, haciendo pasar ésta a través de un medio poroso (denominado **medio filtrante**) que permite separar dichos sólidos, y que se dispone sobre un dispositivo conocido como **soporte de filtración**, siendo el más elemental un **embudo de filtración**. La separación se realiza gracias a que los poros del medio filtrante son más pequeños que las partículas a separar, de forma que en el medio filtrante queda retenido el sólido que se desea separar del líquido que lo atraviesa, que se denomina **filtrado**. En la práctica corriente de un laboratorio de Química se emplean tres medios porosos: papel de filtro, placas filtrantes de material cerámico, y membranas de filtración. El paso del líquido a través del medio filtrante se consigue por acción de la gravedad, o bien aplicando vacío mediante una bomba por debajo del filtro, de forma que se facilite el paso del fluido a través del medio filtrante. En este caso, la técnica se denomina **filtración a vacío**, colocándose el medio filtrante sobre un embudo de porcelana agujereada, conocido como **embudo de Büchner**.

La filtración puede utilizarse para separar cualquier tipo de sólidos, con independencia de cuál sea su densidad con respecto a la del fluido. Es especialmente útil si se desea separar sólidos que se encuentran en pequeña cantidad y que producen turbidez, si se precisa realizar una determinación cuantitativa de un ión presente en disolución por precipitación con un reactivo, o si se desea utilizar una de las fases para una operación posterior.

En un laboratorio básico de Química es muy frecuente utilizar como medio filtrante **papel de filtro**, pudiendo distinguirse dos tipos de filtros:

- **filtros cónicos**, empleando como soporte de filtración un embudo cónico.
- **filtros planos**, utilizando como soporte de filtración un embudo de Büchner.

Los filtros cónicos pueden ser lisos o de pliegues. Los primeros se emplean si se desea utilizar posteriormente la fase sólida, mientras que los segundos se emplean cuando se desea utilizar posteriormente el filtrado. Unos y otros se pueden construir con facilidad en el laboratorio.

Para construir un filtro cónico liso (Figura 1) se parte de un círculo de papel cuyo radio sea, aproximadamente, $\frac{2}{3}$ de la longitud de la generatriz del cono del embudo. Este círculo se dobla por la mitad (a), y a continuación de nuevo por la mitad (b). Finalmente, se abre el lado que no se dobló (c) y se ajusta el papel a las paredes del embudo, humedeciéndolo. Estos filtros son los que se emplean para análisis gravimétrico por calcinación del precipitado, para lo que debe utilizarse papel libre de cenizas.

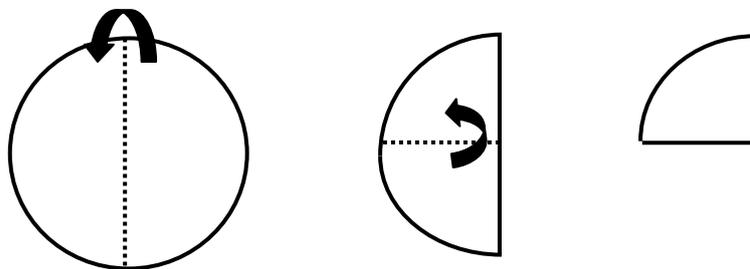


Figura 1.- Construcción de un filtro cónico liso

La construcción de un filtro cónico de pliegues es más laboriosa. En la figura 2 aparece un esquema de ella.

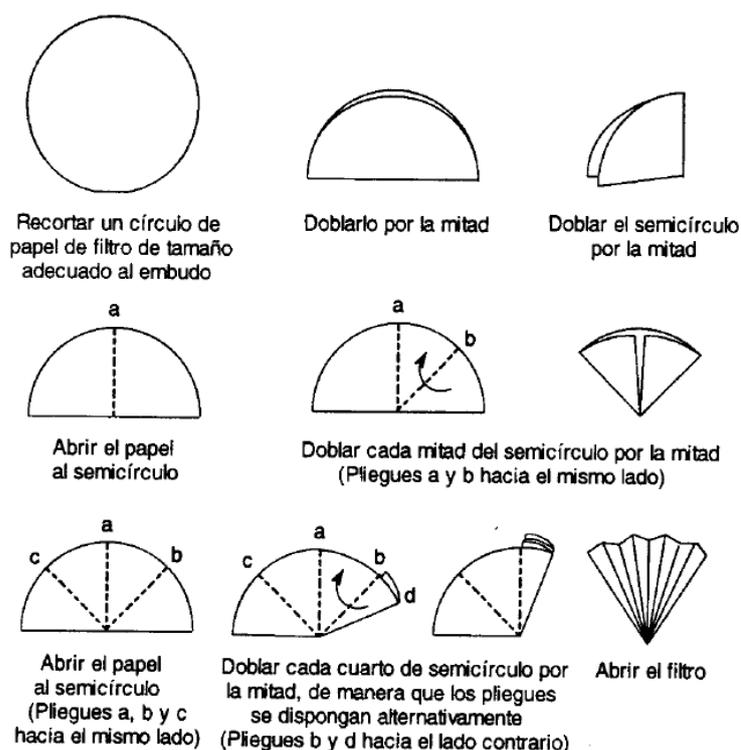


Figura 2. Construcción de un filtro de pliegues

La **centrifugación** es una técnica que permite separar los sólidos presentes en una fase fluida gracias a la acción de la fuerza centrífuga, para lo cual es necesario que el precipitado sea más denso que el fluido. Para separar sólidos por centrifugación, es necesario utilizar un aparato denominado **centrífuga** o **centrifugadora**, que consta de un motor capaz de hacer girar a alta velocidad una pieza llamada **rotor**, que se coloca en el eje del motor, y en el que existen una serie de senos en los que se pueden colocar unos tubos de vidrio o de plástico denominados **tubos de centrífuga**. Para centrifugar una muestra, se

coloca en un tubo de centrífuga el líquido en cuyo seno está el sólido que se desea separar, y en otro tubo gemelo se coloca agua, de forma que ambos tubos tengan igual masa, colocándose uno y otro tubo en senos del rotor diametralmente opuestos. Al finalizar la centrifugación, aparecerá el sólido que se desea separar en el fondo del tubo (**precipitado**), quedando sobre él el fluido, que recibe el nombre genérico de **sobrenadante**. Este puede sacarse del tubo por simple decantación, si el precipitado es suficientemente consistente, o con ayuda de una pipeta o de un cuentagotas en cuyo extremo se coloca un trozo de algodón, de no serlo. La centrifugación se utiliza a menudo si el precipitado es abundante, si con facilidad colmata los filtros, o si es preciso recuperar tanto la fase sólida como la fase líquida para operaciones posteriores.

Cristalización

La idea de realizar la purificación de una sustancia sólida por disolución y posterior cristalización se basa en el hecho de que las impurezas insolubles que acompañan a un sólido podrán eliminarse en una primera filtración. La primera etapa para conseguir la cristalización de una sustancia, a partir de una disolución, es lograr la sobresaturación de dicha disolución. A continuación, y dado que la sobresaturación es un estado metaestable, el paso siguiente es provocar la aparición del exceso de sólido bajo la forma de cristales, lo que puede conseguirse mediante un descenso de la temperatura debido a la variación que, habitualmente, experimenta la solubilidad con la misma. Como se ha visto en la práctica 2, la mayoría de los sólidos son más solubles en un disolvente en caliente que en frío. Por ello, el sólido que se vaya a purificar se disuelve en el disolvente caliente (generalmente a ebullición), de modo que la disolución esté prácticamente saturada, y la mezcla resultante se filtra en caliente para eliminar todas las impurezas insolubles. A continuación, se deja enfriar la disolución filtrada para que se produzca la cristalización y al enfriarse el líquido filtrado se alcanza muy pronto la saturación, con lo que desde ese momento hasta que se alcance la temperatura final se separará el exceso de sólido correspondiente a la diferencia de solubilidad.

En el caso ideal, toda la sustancia deseada debe separarse en forma cristalina, y todas las impurezas solubles deben quedar disueltas en las aguas madres. Finalmente, el sólido obtenido se separa por filtración y se seca.

En ocasiones este procedimiento de purificación de un sólido mediante una recristalización sencilla con un solo disolvente falla. En esos casos se utiliza una recristalización del sólido en una mezcla de dos disolventes miscibles.

Cristalización sencilla

El aspecto más importante para conseguir una purificación adecuada de un compuesto por cristalización es la **elección del disolvente**. El estudio detallado de la relación existente entre la estructura y capacidad de disolución de un disolvente determinado para un compuesto en particular es algo complejo. No obstante, se pueden establecer algunas generalizaciones que resultan muy útiles para elegir adecuadamente el disolvente en función de la naturaleza del compuesto que se vaya a purificar. Estas generalizaciones están basadas en un axioma importante: **semejante disuelve a semejante**.

Los compuestos no iónicos no se disuelven apreciablemente en agua, a menos que sus moléculas se ionicen en disolución acuosa o puedan asociarse con moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno. Por este motivo, los hidrocarburos y sus derivados halogenados son prácticamente insolubles en agua, pero los compuestos que tengan grupos funcionales heteroatómicos (tales como los grupos OH -alcoholes-, CHO -aldehídos-, CO -

etonas-, CO_2H – ácidos carboxílicos-, CONH_2 -amidas- y NH_2 -aminas-) que puedan formar puentes de hidrógeno con el agua pueden ser solubles en este disolvente.

Cristalización en mezcla de disolventes

Con frecuencia se encuentran sustancias que son demasiado solubles en un disolvente, incluso en frío, y demasiado poco solubles en otros disolventes, aún en caliente. Cuando se presente esta circunstancia no se puede utilizar la cristalización sencilla para purificar tales compuestos. En estos casos se pueden utilizar, frecuentemente con buen resultado, pares de disolventes que sean miscibles entre sí, tales como metanol-agua, etanol-agua, acetato de etilo-etanol, acetato de etilo-hexano, éter-acetona, etc.

La metodología a seguir para conseguir la purificación del sólido con una mezcla de disolventes es la siguiente: se disuelve el sólido a purificar en el disolvente en caliente en el que sea muy soluble, utilizando la cantidad mínima de disolvente y, a continuación, se va añadiendo gota a gota y caliente, el disolvente en el que el sólido era muy poco soluble, hasta que aparezca una tenue turbidez persistente que no desaparece al agitar la muestra; a continuación, se añaden unas gotas adicionales del primer disolvente para eliminar la turbidez, se filtra si hubiera impurezas insolubles, y se deja enfriar la mezcla hasta que se produzca la cristalización del sólido.

Criterios de elección de los disolventes

a) Coeficiente de temperatura

El disolvente ideal para una recristalización lo más perfecta posible debe poseer un coeficiente de temperatura elevado para la sustancia que se vaya a purificar, es decir, debe disolver una gran cantidad de la misma a su temperatura de ebullición, y sólo una pequeña cantidad a la temperatura ambiente o ligeramente por debajo de la misma. De este modo se recuperará la mayor parte del sólido en la cristalización. Por el contrario, tiene que presentar un bajo coeficiente de temperatura frente a las impurezas, para que éstas no se disuelvan al calentar a reflujo el sólido a purificar y se puedan separar fácilmente de éste mediante una simple filtración en caliente.

b) Reactividad, inflamabilidad y toxicidad

El disolvente no debe reaccionar con el compuesto que se pretenda purificar, y su utilización no debe ser peligrosa, es decir, se elegirá un disolvente que no sea tóxico y que además sea poco o no inflamable frente a otro que sea inflamable. Por tanto, debe evitarse el empleo de benceno (muy tóxico) o de éter dietílico (muy inflamable).

Punto de fusión

El **punto de fusión normal** de un sólido es la temperatura a la que éste pasa de estado sólido a estado líquido, a la presión de 1 atm. Este cambio de estado se produce debido a que el aumento de energía que tiene lugar al elevarse la temperatura hace que las moléculas del sólido rompan las fuerzas intermoleculares que las mantienen unidas, aumentando la movilidad de las mismas, pasando finalmente a estado líquido.

El punto de fusión es una constante física característica de cada compuesto, por lo que su determinación es un dato importante en la caracterización de una sustancia, aunque hay que tener en cuenta que compuestos diferentes pueden tener el mismo punto de fusión.

Por otra parte, el punto de fusión de un sólido se ve afectado de manera sensible por las **impurezas**: la presencia de éstas en un sólido hace que disminuya su punto de fusión, salvo que se trate de impurezas insolubles en el sólido fundido. Por tanto, un criterio de pureza de un sólido es comparar su punto de fusión bibliográfico con el obtenido en el

laboratorio. Si el valor experimental es inferior al bibliográfico, significa que la sustancia contiene impurezas. La presencia de impurezas también hace aumentar el intervalo de temperatura al que la sustancia funde.

MATERIAL Y REACTIVOS

1^{er} ensayo. Precipitación de sulfato de bario y separación del precipitado por centrifugación

Material

Centrífuga	2 Vasos de precipitados de 50 mL
Tubos de centrífuga	Cuentagotas
Tubos de ensayo	Gradilla
Pipetas de 10 mL y de 5 mL	Balanza precisión 0.01g

Reactivos

BaCl₂ 0,2 M
H₂SO₄ 0,2 M

2^o ensayo: Cristalización de ácido salicílico

Material

Tubo de ensayo	Placa calefactora.
Vidrio de reloj	Bomba de membrana
Embudo Büchner	Matraz kitasato (250 mL)
Embudo cónico	Erlenmeyers (250 mL)
Soporte metálico	Pinza, aro metálico y 2 nueces

Reactivos

Ácido salicílico
Cloruro sódico

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1^{er} Ensayo. Precipitación de sulfato de bario y separación del precipitado por centrifugación

En un tubo de ensayo se añaden 5 mL de BaCl₂ 0,2 M y 5 mL de H₂SO₄ 0,2 M. Agitar fuertemente. A continuación, dividir el contenido del tubo en dos partes. Una de ellas se coloca en un tubo de centrífuga, mientras que la otra permanece en el tubo de ensayo, que se coloca en la gradilla para que se produzca la sedimentación.

El tubo de centrífuga con la muestra se pesa en una balanza, con precisión de 0,01 g, colocándolo en un vaso de precipitados tarado, y anotando su masa. A continuación, se pesa otro tubo de centrífuga (en un vaso de precipitados tarado), en el que previamente se ha colocado agua destilada hasta una altura algo inferior a la del tubo de centrífuga con la muestra, y se equilibra su masa con la del primer tubo añadiendo agua destilada gota a gota con ayuda de un cuentagotas. Una vez equilibrados los tubos, se colocan en el rotor de la centrífuga en posiciones opuestas. A continuación, se cierra la tapa de la centrífuga y se procede a centrifugar durante 1 minuto a 2000 rpm.

Una vez realizada la centrifugación, se procede a comparar la separación de las fases sólida y líquida en el tubo sometido a centrifugación y en aquel en que se ha producido sedimentación del precipitado.

Precauciones de seguridad

Los sobrenadantes obtenidos se eliminarán como disoluciones ácidas de metales en el recipiente dispuesto para ello. Los precipitados se resuspenderán en agua destilada y se eliminarán como disoluciones ácidas de metales en el recipiente adecuado.

2º Ensayo. Cristalización de ácido salicílico

Se coloca 1 g de una muestra de ácido salicílico impurificado con cloruro sódico, finamente dividido, en un erlenmeyer de 100 mL. A continuación, se añaden 10 mL de agua destilada, tratando de disolver en frío y, de no ser posible, en caliente, utilizando una placa calefactora. De no producirse la disolución en caliente, enfriar el erlenmeyer, y añadir otros 10 mL de agua. Tratar de disolver en frío, y de no ser posible, en caliente. Si no se produjera la disolución en caliente, se volvería a enfriar el erlenmeyer y se añadirían otros 10 mL de agua. La operación se repetirá tantas veces como sea necesario hasta la disolución completa del sólido en caliente.

Una vez disuelto el sólido en caliente, se han de eliminar las impurezas que sean insolubles en el disolvente empleado para la recristalización. Para ello, la disolución caliente resultante de la operación anterior se debe filtrar de tal modo que no cristalice parcialmente el sólido disuelto ni en el papel de filtro ni en el embudo. Para conseguir esto se lleva a cabo una filtración rápida con un mínimo de evaporación en un embudo previamente calentado y provisto de un filtro de pliegues (figura 3). El embudo y el papel de filtro se calientan colocando el embudo con el papel de filtro encima de un erlenmeyer en que se está calentando a ebullición agua destilada, con objeto de que se bañen bien con el vapor del disolvente en evaporación.

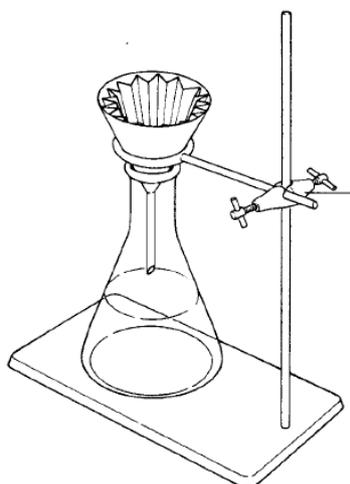


Figura 3. Filtración con un filtro de pliegues

La disolución caliente, una vez filtrada, debe enfriarse, de modo que cristalice la máxima cantidad de sustancia deseada con un mínimo de impurezas. Para ello se deja que la disolución se enfríe lentamente a temperatura ambiente, tapando el erlenmeyer para evitar la evaporación del disolvente. Si el compuesto tarda en cristalizar, se puede añadir durante el enfriamiento un pequeño cristal del compuesto para sembrar la disolución y

provocar la precipitación. La mezcla se debe dejar en reposo hasta que la cristalización sea completa.

A continuación, es preciso aislar los cristales formados, separándolos de las impurezas solubles en el disolvente empleado en la recristalización y secándolos en la mayor medida posible. Para conseguir esto se procede a una filtración mediante succión con una trompa de agua o una bomba de membrana al que se conecta un kitasato provisto con un embudo Büchner (figura 4). El papel de filtro debe cubrir todos los orificios de la superficie del Büchner, pero su diámetro debe ser ligeramente inferior al de la placa del Büchner; ya que al colocarlo debe quedar completamente liso y sin arrugas para que no pueda pasar nada de sólido por sus bordes. Esto se consigue fácilmente humedeciendo el papel con unas gotas del disolvente y haciendo succión con la trompa de agua.

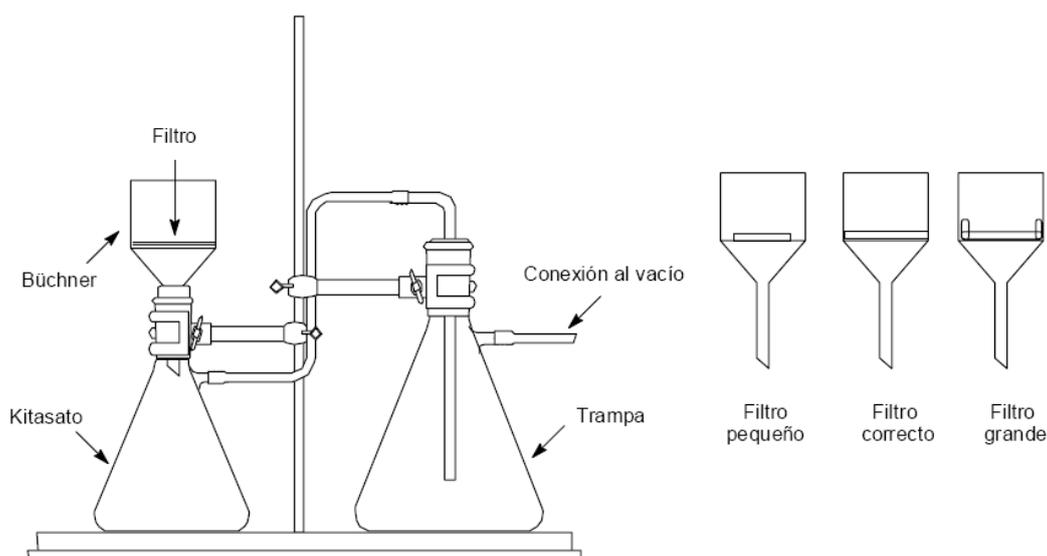


Figura 4. Filtración a vacío con Büchner y kitasato.

RESULTADOS Y CUESTIONES

1. Escribir y ajustar la reacción molecular que se produce en el primer ensayo, y escribir la expresión del producto de solubilidad del sólido precipitado.
2. ¿Cómo se determinaría si ha precipitado por completo el ión bario presente en la disolución de partida utilizada en el ensayo de filtración?
3. ¿Qué hay que tener en cuenta a la hora de elegir el tipo de filtración que se va a realizar (por gravedad o a presión reducida)?
4. ¿Se podrían separar por recristalización dos sólidos de igual punto de fusión?
5. Teniendo en cuenta las solubilidades de **A** y **B** recogidas en la tabla, indicar qué disolvente se elegiría para recristalizar una muestra sólida compuesta por 8,5 g de **A** y 1,5 g de **B** con el objeto de purificar el componente mayoritario.

Disolvente	Solubilidad de A (g/100 mL)		Solubilidad de B (g/100 mL)	
	En frío	En caliente	En frío	En caliente
Éter etílico	5	15	0,5	2
n-propanol	1	10	1	10

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso Rodrigo, M. *Técnicas Básicas en el Laboratorio de Química*. Capítulo V.4. Ed. Universidad de Valladolid, 1996.
- Brown, T. L.; Brown, T. E.; LeMay, Jr., H. E.; Escalona y García, H. J.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R.; Escalona y García, R. *Química: La ciencia central*. 9ª ed. Cap. 13. Ed. Pearson Educación, 2004.
- Grases Freixedas, F.; Costa Bauzá, A.; Söhnel, O. *Cristalización en disolución: Conceptos básicos*. Ed. Reverté, 2000.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G. *Química General*. 8ª ed. Capítulo 19. Ed. Prentice Hall, 2003.