



**Métodos  
Experimentales  
en Química Orgánica**

**Óscar G. Marambio  
Patricio F. Acuña  
Guadalupe del C. Pizarro**



EDICIONES UNIVERSIDAD  
TECNOLÓGICA METROPOLITANA



# «Métodos Experimentales en Química Orgánica»

Oscar G. Marambio  
Patricio F. Acuña  
Guadalupe del Carmen Pizarro

© **UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA METROPOLITANA**

Casilla 9845 Santiago de Chile  
Derechos Reservados  
Inscripción N° 158.157  
I.S.B.N.: 978-956-7359-57-8  
Santiago de Chile, Abril de 2007

- **DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN**  
Programa de Comunicación y Cultura
- **REPRESENTANTE LEGAL**  
Miguel Ángel Avendaño Berríos
- **EDICIONES**  
Universidad Tecnológica Metropolitana  
Distribución y ventas: [www.utem.cl/ediciones/index.html](http://www.utem.cl/ediciones/index.html)
- **DIRECCIÓN DE COMUNICACIÓN Y CULTURA**  
CONSEJO EDITORIAL  
PRESIDENTE: Luis Mella Ramos  
Héctor Gómez Fuentes  
Patricio Olivares Iribarren  
Ana Gavilanes Bravo  
Hugo Omar Inostroza Sáez

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL EN CUALQUIER FORMA Y POR CUALQUIER MEDIO.  
LAS IDEAS Y OPINIONES CONTENIDAS EN ESTE LIBRO SON DE RESPONSABILIDAD EXCLUSIVA DE LOS AUTORES Y NO EXPRESAN NECESARIAMENTE EL PUNTO DE VISTA DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA METROPOLITANA.



UTEM

UNIVERSIDAD  
TECNOLÓGICA  
METROPOLITANA

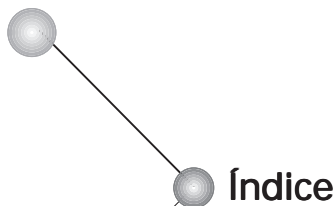
# «Métodos Experimentales en Química Orgánica»

Oscar G. Marambio  
Patricio F. Acuña  
Guadalupe del Carmen Pizarro



EDICIONES UNIVERSIDAD  
TECNOLÓGICA METROPOLITANA





● Prólogo	11
● 1.0 Introducción	13
● 2.0 Normas Generales para el Trabajo de Laboratorios	17
2.1 Antes de Inicial el Trabajo Experimental	18
2.2 Durante en Trabajo Experimental	18
2.3 Finalizado el Trabajo Experimental	19
● 3.0 Análisis Elemental Cualitativo	21
3.1 Antecedentes Teóricos	21
3.1.1 Identificación de Carbono e Hidrógeno	22
3.1.2 Fusión con Sodio	22
3.1.3 Identificación de Azufre	23
3.1.4 Identificación de Nitrógeno	23
3.1.5 Identificación de Halógenos	23
3.2 Parte experimental: Experimento E 1	25
3.2.1 Objetivo	25
3.2.3 Procedimiento Experimental	25
A]Determinación de Carbono e Hidrógeno	25
B]Reacción de Fusión con Sodio	26
C]Determinación de Azufre	26
D]Determinación de Nitrógeno	27
E]Determinación de Halógenos	27

F]Determinación de Cloruro en Presencia de Bromuro y Yoduro	27
G]Determinación de Yoduro y Bromuro en Presencia de Cloruro	28
3.3 Cuestionario	28
● <b>4.0 Purificación de Compuestos Orgánicos Sólidos</b>	<b>29</b>
4.1 Antecedentes Teóricos	29
4.1.1 Cristalización	29
4.1.2 Separación de las Impurezas en la Recristalización	32
4.1.3 Sublimación	33
4.2 Parte Experimental: Experimento E 2	33
4.2.1 Objetivo	34
4.2.2 Procedimiento Experimental	34
A]Elección de un Disolvente	34
B]Separación de Impurezas y Purificación por Recristalización	36
4.3 Cuestionario	36
● <b>5.0 Calibración de un Termómetro</b>	<b>37</b>
5.1 Antecedentes Teóricos	37
5.1.1 Calibración del Termómetro	37
5.1.2 Constantes Físicas	38
5.1.3 Punto de Fusión y Ebullición	39
5.2 Parte Experimental: Experimento E 3	40
5.2.1 Objetivos	40
5.2.2 Procedimiento Experimental	40
A] Calibración en el Equilibrio hielo – agua a 0°C	40
B] Calibración en el Equilibrio Sólido – Líquido	41
5.3 Cuestionario	44
● <b>6.0 Purificación de Líquidos por Destilación</b>	<b>45</b>
6.1 Antecedentes Teóricos	45
6.1.1 Constantes Físicas	45
6.1.2 Punto de Ebullición	45

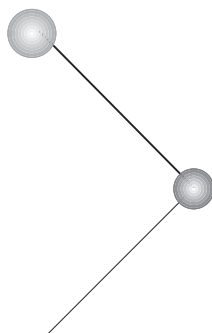


6.1.3	Punto de Ebullición y Estructura	45
6.1.4	Destilación	47
6.1.5	Mezclas Azeotrópicas	50
6.1.6	Métodos de Destilación	52
A]	Método de Destilación Simple	52
B]	Método de Destilación Fraccionada	53
C]	Método de Destilación por Arrastre de Vapor	55
D]	Método de Destilación a Presión Reducida	57
6.2	Parte Experimental: Experimento E 4	58
6.2.1	Objetivos	58
6.2.2	Procedimiento Experimental	59
A]	Destilación Simple	59
B]	Destilación Fraccionada	60
C]	Determinación del Punto de Ebullición	60
6.3	Cuestionario	61
● 7.0	<b>Métodos de extracción y Agentes Desecantes</b>	<b>63</b>
7.1	Antecedentes Teóricos	63
7.1.1	Extracción Discontinua	64
7.1.2	Coeficiente de Reparto	65
7.1.3	Extracción Ácido - Base	66
7.1.4	Extracción Continua	68
7.1.5	Agentes Desecantes	69
A]	Secado Mecánico	70
B]	Secado Químico	70
C]	Agentes Desecantes Químicos no reversibles	70
D]	Formación de Hidratos en el Proceso de Secado	72
7.2	Parte Experimental: Experimento E 5	75
7.2.1	Objetivo	75
7.2.2	Procedimiento Experimental	76
A]	Separación de Eugenol por Extracción Discontinua	76
B]	Separación de Cafeína por Extracción Discontinua	77
C]	Separación de Carotenos por Extracción Continua	78
D]	Separación de Limoneno por Extracción Continua	78
7.3	Cuestionario	81

● <b>8.0</b>	<b>Análisis cromatográfico</b>	<b>83</b>
8.1	Antecedentes Teóricos	83
8.1.1	Clasificación de los Métodos Cromatográficos	83
	A] Cromatografía de Adsorción	83
	B] Cromatografía de Partición	84
	C] Cromatografía de Intercambio Iónico	85
	D] Cromatografía de Exclusión	85
8.1.2	Cromatografía en Columna	86
8.1.3	Cromatografía en Papel	87
8.1.4	Constante de Corrimiento (R <sub>f</sub> )	89
8.1.5	Cromatografía Múltiple	89
8.1.6	Cromatografía Descendente	90
8.1.7	Cromatografía Bidimensional	90
8.1.8	Cromatografía Circular Horizontal	90
8.1.9	Cromatografía en Capa Fina	90
8.2	Parte Experimental: Experimento E 6	92
8.2.1	Objetivo	92
8.2.2	Procedimiento Experimental	92
	A] Separación e Identificación por Cromatografía en Capa Fina	92
	B] Separación e Identificación por Cromatografía en Columna	94
8.3	Cuestionario	95
● <b>9.0</b>	<b>Reacciones de los Hidrocarburos</b>	<b>97</b>
9.1	Antecedentes Teóricos	97
9.1.1	Alcanos y Cicloalcanos: Reacciones y Reactividad	97
9.1.2	Mecanismos de Halogenación vía Radicales Libres de los Alcanos	98
9.1.3	Alquenos: Reacciones y Reactividad	100
	A] Teoría General de las Reacciones de los Alquenos	100
	B] Adición de Ácido Sulfúrico (reactivo no simétrico) a los Alquenos	102
	C] Hidratación: Adición de agua (reactivo no simétrico) a los Alquenos	103

D] Halogenación: Adición de halógenos (reactivo simétrico) a los Alquenos	103
E] Formación de Halohidrinas: Adición de los Ácidos Hipohalosos (reactivo no simétrico) a los Alquenos	105
F] Reacción de los Alquenos con Agentes Oxidantes: Oxihidrilación cis y Prueba de Bayer	105
G] Ozonólisis: Disociación de los Dobles Enlaces Carbono-Carbono	106
9.1.4 Alquinos: Reacciones y Reactividad	107
A] Reacciones de Alquinos Terminales: Sales Metálicas pesadas	108
B] Adición de Halógenos a los Alquinos	109
C] Reacciones de Ruptura del Enlace Triple	109
9.2 Parte Experimental: Experimento E 8	110
9.2.1 Objetivo	110
9.2.2 Procedimiento Experimental	110
A] Síntesis de Metano	110
B] Reactividad de los Alcanos	111
C] Síntesis de Etileno (eteno)	112
D] Síntesis de Acetileno (etino)	113
E] Síntesis de Ozonido	113
9.3 Cuestionario	114
● <b>10.0 Interconversión de Isómeros Geométricos</b>	<b>117</b>
10.1 Antecedentes Teóricos	117
10.2 Parte Experimental: Experimento E 8	120
10.2.1 Objetivo	120
10.2.2 Procedimiento Experimental	120
● <b>11.0 Bibliografía</b>	<b>121</b>





## Prólogo

Tomar la decisión de escribir un texto experimental de química orgánica que sea de utilidad para nuestros alumnos, es una tarea fascinante, ya que debemos resumir toda nuestra experiencia en algunas páginas, sin dejar de ser rigurosos en los principios básicos que debemos explicar, pero con la mayor claridad posible para el lector.

El propósito de este texto es ayudar al alumno a estudiar los métodos y sus principios teóricos fundamentales, para conseguir un adiestramiento en las técnicas de laboratorio y de manipulación del material básico de uso habitual en química orgánica. Con ellos el estudiante conseguirá dominar diversos procedimientos para la síntesis y caracterización básica de compuestos orgánicos, que le permitirán enfrentar con éxito sus actividades de aprendizaje en sistemas más complejos.

La secuencia de experimentos que presentamos en el texto, la hemos ordenado de tal manera de iniciar al estudiante con una identificación del contenido de las sustancias orgánicas a través del análisis elemental cualitativo de sus elementos representativos, tales como, carbono, hidrógeno, halógenos, nitrógeno y azufre. Luego presentamos el manejo experimental de sustancias orgánicas sólidas, experimentando la recristalización basada en sus solubilidades para su purificación, la que es comprobada con la determinación del punto de fusión como herramienta de caracterización. Asimismo, se logran establecer las diferencias obtenidas en su medición asociados a impurezas y al uso

de termómetros no calibrados. Continuamos con las sustancias orgánicas líquidas, describiendo su separación y purificación por destilación, que son comprobadas con la determinación del punto de ebullición como herramienta de caracterización, estableciendo las correcciones a la presión atmosférica de trabajo. Proseguimos con la separación de las sustancias orgánicas tanto en estado sólido como líquido desde matrices naturales, como semillas, frutos, cáscaras y hojas; y para complementar, su caracterización con el análisis cromatográfico utilizando una serie de reveladores específicos y generales. Finalmente presentamos un experimento de interconversión de isómeros geométricos que permitirá al estudiante aplicar los métodos aprendidos con anterioridad.

Deseamos finalmente agradecer al grupo de química orgánica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y del Medio Ambiente de la Universidad Tecnológica Metropolitana de Chile, por su paciencia y esfuerzo en la validación de los diseños experimentales. Agradecemos en especial a los profesores Verónica Paredes, Rubén Gaona, Manuel Morales, Osvaldo Cifuentes, Marjori Mendieta y Jorge Muñoz. Por supuesto, agradezco la gran motivación por aprender esta ciencia, a mis alumnos que han cursado las asignaturas de química orgánica en mis clases teóricas y experimentales.

Dr. Oscar G. Marambio

## 1.0 Introducción

La química orgánica experimental es otra materia de estudio de esta fascinante ciencia que es la química. Enfrentarnos a ella y ser capaces de comprender sus principios y fundamentos moleculares es una tarea ardua, porque se deben aprender nuevas técnicas de trabajo experimental que están presentes en esta ciencia. Para lograr estos objetivos los profesores especialistas en estas materias podemos ayudarlos y acompañarlos en este proceso.

Para iniciar nuestro estudio es necesario dar una definición aproximada de la química orgánica: «Es el estudio de la materia, que en su composición molecular contiene átomos carbono, tanto en sus propiedades físico-química como en la disposición espacial de sus átomos para predecir su reactividad». Esta definición, aunque parece simple, genera un sinnúmero de nuevos conocimientos los cuales debemos experimentar y llegar a dominar. Además, esta definición abarca aquellas sustancias químicas que contienen carbono y otros átomos como por ejemplo hidrógeno, nitrógeno, azufre, halógenos y algunos metales.

Los primeros intentos de estudiar experimentalmente las sustancias orgánicas fueron las derivadas de fuentes naturales y organismos vivos, que se realizaron en los comienzos del siglo XIX. En adelante se conocieron el etanol y el ácido acético que se obtuvieron de la fermentación de jugos de fruta o de granos; la quinina se aisló de la

corteza del árbol de la quina, y se sabía que era un medicamento efectivo para curar el paludismo; la urea se obtuvo de la orina humana. También se llegó a conocer las grasas, los aceites y los compuestos derivados del petróleo provenientes de los restos fósiles de los que habían sido seres vivientes. Dado que las sustancias orgánicas parecían estar estrechamente ligadas a los procesos vitales, no se tenía esperanza de prepararlos en el laboratorio, afirmándose entonces que para formarlos se necesitaba una fuerza vital. Si bien esta teoría vitalista fue aceptada por muchos científicos de la época, no fue de modo alguno universal, ya que con la elaboración de jabón y ácidos grasos a partir de grasas de animales (Michel Chevreul, 1786 – 1889) y con la posterior síntesis de la urea a partir de una sal inorgánica (cianato de amonio) por Friedrich Wöhler (1800 – 1882), esta teoría dejó de serlo y dio paso al desarrollo de esta ciencia.

Las teorías originadas dieron paso al conocimiento experimental para la elaboración de nuevos materiales, tales como medicamentos, colorantes, polímeros, plásticos, aditivos para alimentos, adhesivos, plaguicidas, y un sinnúmero de otras sustancias, que se obtienen todas en el laboratorio y todos son compuestos orgánicos. Todo esto ha llevado a que el ser humano tenga una mejor calidad de vida. Sin embargo, se ha originado un nuevo huésped en el ciclo biológico, que lo llamaremos «huésped *tecnológico*», que será una paradoja de difícil solución para los futuros científicos de nuestro planeta. Para entender este hecho es importante conocer en forma sucinta los ciclos que gobiernan nuestra existencia. Los ciclos biológicos son procesos esenciales para promover el funcionamiento de la existencia y la depuración en la naturaleza. Los ciclos biológicos a los que nos referimos son: el de nutrición, el de oxígeno, del dióxido de carbono, del nitrógeno, del azufre, del fósforo y del agua. Frente a ellos y como consecuencia del desarrollo tecnológico, el hombre creó el «huésped *tecnológico*». Su relación con los ciclos biológicos es trascendental, porque su efecto es alterar o sobrecargar algunos de ellos, impidiendo que actúen naturalmente para purificar el medio ambiente, lo que se traduce en notorios casos de deterioro ambiental y deja de manifiesto la fragilidad de la naturaleza. El «huésped *tecnológico*» lleva implícito



la utilización humana de la energía y la tecnología, lo cual está estrechamente vinculado a los ciclos biológicos o de «*sostén de la vida*». Lamentablemente, esta relación, aunque estrecha, no está muy reconocida. La situación objetiva es la siguiente: el ser humano procesa las materias primas provenientes de fuentes naturales (ciclos biológicos) en beneficio propio, para obtener de ella los bienes deseados. Durante el proceso de manufacturación y resultado de las transformaciones de estas materias primas, se generan desechos y residuos, que son sólo parcialmente reutilizados, mientras que los no utilizados tienden a acumularse. A pesar de que es posible la reutilización de tales desechos, esta se realiza escasamente. Los principales obstáculos son la abundancia de las materias primas y el costo extra del proceso mismo de reciclamiento de residuos. De esta manera, ambos factores confluyen al agotamiento progresivo de los recursos naturales y a la acumulación de desechos «contaminación».

La química orgánica que se ha desarrollado a partir de los ciclos biológicos, tiene un nuevo desafío para los químicos, que es encontrar y retardar lo más posible el agotamiento de nuestro recursos naturales, la fuente principal de vida para todos los que habitamos nuestra tierra. Es de trascendental importancia que los estudiantes que se inician en este fascinante campo de la química orgánica, y que lograrán dominar los fundamentos teóricos y experimentales, sepan aplicar los mecanismos de mitigación de las devastadoras consecuencias que conlleva tener el conocimiento de las transformaciones orgánicas, que en definitiva es un arma poderosa para solucionar los problemas ambientales y transformar el «huésped tecnológico» en un verdadero ciclo tecnológico.

Para iniciar este aprendizaje, es importante identificar o reconocer una sustancia orgánica, aprendiendo algunas diferencias simples entre un compuesto orgánico de uno inorgánico:

- Los compuestos orgánicos son combustibles, con pocas excepciones notables (por ejemplo, el tetracloruro de carbono,  $\text{CCl}_4$ ), en tanto que los inorgánicos no lo son. De hecho, esta propiedad puede

emplearse como un método experimental sencillo para determinar si un compuesto es orgánico o inorgánico. La prueba de la flama consiste en colocar una pequeña parte de un compuesto desconocido en la punta de una espátula y ponerla en una flama de un mechero. Si el compuesto se enciende fácilmente sin dejar residuos, es muy probable que sea orgánico. Si el compuesto sólo se enciende parcialmente y deja un residuo, puede ser la sal de un compuesto orgánico. Si la muestra no es afectada por el calor, es posible que sea inorgánica.

- La gran mayoría de los compuestos orgánicos son gases, líquidos o sólidos que funden a temperaturas menores de 400°C; la excepción son los polímeros. Esto contrasta con los compuestos inorgánicos, que a menudo son de naturaleza iónica y son sólidos que funden a temperaturas muy altas. La mayoría de los compuestos orgánicos no son solubles en agua, a menos que tengan grupos polares, tales como los grupos hidroxilos, -OH, o grupos carboxilos, -COOH, vinculados a ellos; en tanto que un mayor porcentaje de los compuestos inorgánicos son solubles en agua debido a su carácter iónico.



## 2.0 Normas generales para trabajar en los laboratorios

Para llevar a cabo cualquier trabajo experimental en el laboratorio se requiere gran perseverancia, esfuerzo, y seguir ciertas normas de conducta que la experiencia aconseja. No practicar estas normas significa perder muchas horas de trabajo y malograr tareas dignas de éxito.

En este curso se pretende dar formación básica en el trabajo de laboratorio y hacer especial hincapié en exigencias que permiten conseguir este propósito. Usted ingresa a un mundo artificial donde se usan reactivos de alta concentración y pureza, difíciles de encontrar en el mundo cotidiano. La mayoría de estas sustancias son extremadamente activas, venenosas y corrosivas, dañinas a corto y/o largo plazo, y que pueden ingresar al organismo por vías dérmicas, digestivas y/o pulmonares.

Los accidentes más frecuentes en los laboratorios de química son quemaduras, explosiones, incendios y envenenamientos, y sus causas pueden deberse a la adquisición de hábitos incorrectos o a ignorancia de la peligrosidad del trabajo que se realiza. De usted depende entonces su seguridad e integridad y la de los que le rodean.

Para llevar a cabo cualquier trabajo práctico en el laboratorio, es indispensable que el alumno conozca ciertas **normas generales**, normas de prevención y de seguridad, que debe observar y someterse a ellas.

## ● 2.1 Antes de iniciar el trabajo experimental

Antes de iniciar el trabajo experimental usted deberá seguir las siguientes normas:

- El lugar de trabajo debe permanecer siempre limpio y ordenado (mesón y piso).
- Apague y guarde los equipos electrónicos tales como teléfonos celulares, reproductores de música y de vídeo portátiles, juegos electrónicos, PC portátiles, etc.
- Examine cuidadosamente el material, instrumentos y equipos de laboratorio, y cerciórese de su correcto funcionamiento, como también de los enchufes eléctricos, llaves de agua y gas.
- Escuche atentamente las instrucciones de su profesor.
- Abróchese el delantal, póngase las antiparras de seguridad, amárrese el pelo si lo usa largo y utilice zapatos cerrados.
- Retire de sus manos objetos metálicos, tales como anillos y pulseras.
- Observe sus alrededores y ubique los extintores, duchas de seguridad y las salidas de escape. Asegúrese que las puertas de escape estén sin seguro y sin llave.

## ● 2.2 Durante el trabajo experimental

Durante el trabajo experimental usted deberá seguir las siguientes normas:

- Dedíquese a realizar los experimentos que se han indicado. Los experimentos no contemplados en la guía de trabajo, no están autorizados. No actúe por iniciativa propia.
- Está estrictamente prohibido en el transcurso del trabajo experimental: Fumar, comer, correr, y las actividades que distraigan la atención de sus compañeros.
- Comenzar el trabajo experimental sólo con la autorización del profesor; siga sus instrucciones, no se arriesgue, si no sabe pregunte.
- Los experimentos que usted realiza pueden tener riesgos fortuitos, por lo que no se siente frente a los reactores en que está ocurriendo

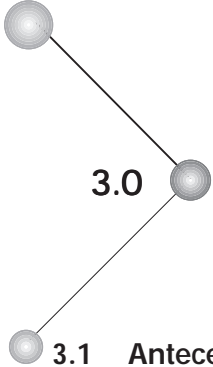
la reacción química y no le dé la espalda.

- Todos los reactivos químicos son venenosos, no los pruebe, toque ni huela.
- Transvase los reactivos líquidos bajo campana de extracción de gases a un vaso de precipitado, y mida el volumen que utilizará en una probeta de volumen adecuado; utilice guantes tipo quirúrgicos. En caso de usar una pipeta es necesario que utilice una propipeta.
- Transvase los reactivos sólidos en un ambiente ventilado desde el envase a un vidrio reloj para medir la cantidad que utilizará.
- Para suministrar calor a las reacciones químicas siempre utilice una manta calefactora, el uso de mechero puede provocar inflamación e incendio de la sustancia orgánica.
- La evaporación o concentración de soluciones orgánicas se debe realizar en condensadores y colectores (destilación simple o bien en evaporador rotatorio); nunca evapore o caliente sustancias orgánicas en sistemas cerrados.
- Las conexiones de mangueras a aparatos de vidrio deben realizarse cuidadosamente, lubricando con agua, sin intentar torsionar o doblar el vidrio. La conexión debe realizarla en forma horizontal, no la fuerce, para evitar roturas y quebraduras del vidrio, lo que puede producir laceraciones y cortaduras profundas.
- En caso que la reacción química produzca emanaciones de vapores desde el reactor hacia el medio circundante, se debe adaptar un sistema de absorción de gases.
- En caso de utilizar sustancias metálicas, tales como Na, K, Ca,  $\text{AlCl}_3$ , etc., no las ponga en contacto con agua, ya que producen explosiones, fuego metálico y emanaciones de gases peligrosos de difícil extinción.
- En caso de sufrir u observar cualquier accidente (cortadura, quemadura, derrame de reactivos, etc.) deberá informar inmediatamente al profesor responsable y de esta forma activar los mecanismos planificados para mitigar el accidente.

### ● 2.3 Finalizado el trabajo experimental

Finalizado el trabajo experimental usted deberá seguir las siguientes normas:

- Desconecte las conexiones eléctricas (enchufes) y enfríe los sistemas de reacción antes de desarmarlos.
- Clasifique los residuos en ácidos, bases, neutros, orgánicos, halogenados, nitrogenados y sólidos. Luego cada uno de ellos debe ser depositado en recipientes debidamente clasificados.
- Lave el material de vidrio prolijamente y ordene sus materiales tal como usted los encontró en el inicio de su trabajo. Solicite autorización para retirarse.



## 3.0 Análisis elemental cualitativo

### 3.1 Antecedentes teóricos

La identificación preliminar de un compuesto orgánico desconocido comienza por conocer sus propiedades físicas, tales como: punto de fusión, punto de ebullición, índice de refracción, densidad, solubilidad y análisis elemental cualitativo. Posteriormente el análisis elemental cuantitativo nos entregará su *fórmula empírica*, y tras la determinación aproximada de su masa molar, su *fórmula molecular*.

Actualmente, además de conocer sus constantes físicas y análisis elemental cualitativo, se realizan las determinaciones de los espectros de Infrarrojo (FT-IR), de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y Espectrometría de Masa (EM) para su identificación.

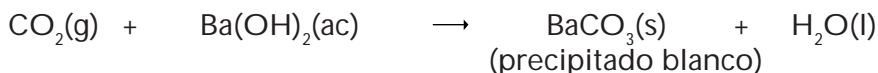
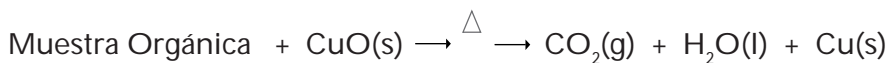
Para comenzar el estudio de una muestra orgánica, diseñados para jóvenes que se inician en este fascinante campo, hemos planteado una serie de experimentos con las reacciones químicas que permitirán al estudiante familiarizarse en la identificación y determinación de los elementos químicos presentes en las sustancias orgánicas.

Los elementos más comunes encontrados en muestras orgánicas, además de carbono (C) e hidrógeno (H), son: oxígeno (O), nitrógeno (N), azufre (S), y halógenos (X: F, Cl, Br, I), siendo bastante menor la presencia de fósforo (P).

Los elementos químicos presentes en las sustancias orgánicas se encuentran enlazados en forma covalente, y para poder identificarlos es necesario convertirlos, a través de reacciones químicas, en productos iónicos de fácil identificación. Para ello comenzaremos con:

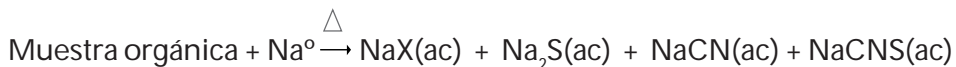
### 3.1.1 Identificación de carbono e hidrógeno:

Se realizará a través de la reacción de una muestra orgánica con óxido cúprico (óxido de cobre II). Este método se puede hacer cuantitativo, y fue desarrollado por J. Liebig en 1831; con algunas modificaciones aún se utiliza. Los productos son  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , que permiten identificar carbono e hidrógeno respectivamente. Las reacciones involucradas son:



### 3.1.2 Fusión con sodio

Para el reconocimiento de azufre, nitrógeno y halógenos (X: Cl, Br, I) es necesario someter la sustancia orgánica a una vigorosa reacción, que permita romper los enlaces covalentes y dejar libres los elementos que se desean estudiar. Para ello se realiza una fusión con sodio (Método de Laissagne), que permite transformar los elementos al estado iónico. En la ecuación de la reacción general se escriben estos iones en la forma de sales sódicas inorgánicas, tal como se muestra a continuación:

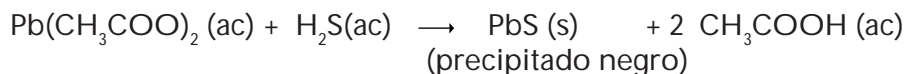
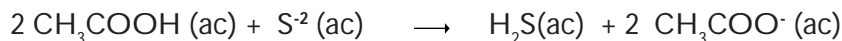


Las sales sódicas formadas se presentan en esta ecuación química en solución acuosa (ac) y son incoloras. Por lo tanto su identificación se realizará por precipitación de sus aniones, formando con diferentes reactivos productos coloreados, los cuales se presentan a continuación:



### 3.1.3 Identificación de azufre:

El ión sulfuro  $S^{2-}$  se identifica acidificando la solución (proveniente de la fusión con sodio) con ácido acético ( $CH_3COOH$ ) para formar ácido sulfhídrico, el cual forma un precipitado negro en la reacción con acetato de plomo, según se muestra en las siguientes ecuaciones de reacción química:

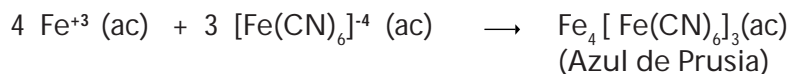


Una reacción alternativa es la reacción del ión sulfuro con nitroprusiato de sodio:



### 3.1.4 Identificación de nitrógeno:

El nitrógeno, que luego de la fusión se encuentra como ión cianuro ( $CN^-$ ), es identificado a través de las siguientes reacciones:

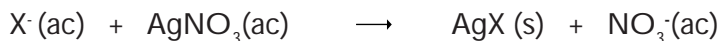


Cuando la muestra orgánica contiene azufre, puede formarse el ión sulfocianuro, que con el ión férrico ( $Fe^{+3}$ ), da un producto de coloración roja debido al  $Fe(SCN)_3$ .

### 3.1.5 Identificación de halógenos (X: Cl, Br, I):

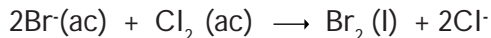
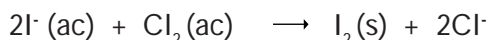
En el presente experimento identificaremos la presencia del ión cloruro ( $Cl^-$ ), ión bromuro ( $Br^-$ ), e ión yoduro ( $I^-$ ). Para ello debemos eliminar las

especies químicas que actúan como interferentes en esta reacción, tales como los iones  $\text{CN}^-$  y  $\text{S}^{2-}$ , y los eliminaremos como gases de HCN (ácido cianhídrico) y  $\text{H}_2\text{S}$  (ácido sulfhídrico). Luego la reacción general procede de acuerdo con la siguiente reacción química:



Los precipitados de halogenuros de plata, son distintos de acuerdo al halógeno presente: el cloruro de plata es blanco y soluble en solución de amoníaco; el bromuro de plata es amarillento y algo soluble en solución de amoníaco y el yoduro de plata es amarillo e insoluble en solución de amoníaco.

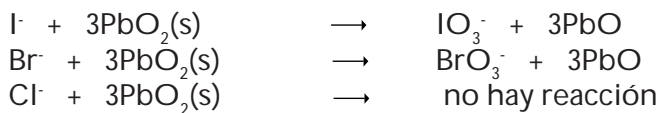
Para la identificación de los iones  $\text{I}^-$  y  $\text{Br}^-$  en presencia del ión  $\text{Cl}^-$  (nota: si existe  $\text{H}_2\text{S}$  es necesario eliminarlo) se debe realizar la oxidación de los iones  $\text{I}^-$  y  $\text{Br}^-$  con agua de cloro. La reacción es:



La presencia de ambas especies químicas se reconoce por la coloración violeta del  $\text{I}_2$  y el color pardo amarillo del  $\text{Br}_2$  cuando se disuelven en  $\text{CCl}_4$ . La oxidación con agua de cloro debe ser controlada ya que un exceso de agua de cloro en la reacción provocará la oxidación del yodo ( $\text{I}_2$ ) a ión yodato ( $\text{IO}_3^-$ ). Esta oxidación del yodo permitirá la identificación de bromo ( $\text{Br}_2$ ) en la extracción líquido-líquido con tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), se debe considerar que el bromo también sufre la oxidación a bromato por la acción del agua de cloro.



Para la identificación de cloro en presencia de ión yoduro e ión bromuro, se deben eliminar estos interferentes por oxidación con  $\text{PbO}_2(\text{s})$  en medio ácido.



## ● 3.2 Parte Experimental: Experimento E 1

### 3.2.1 Objetivo

- Identificar por métodos químicos la presencia de los principales elementos químicos presentes en una muestra orgánica.

### 3.2.2 Procedimiento Experimental

#### A] Determinación de carbono e hidrógeno:

- En un tubo de ensayo Pyrex mezcle 0.5 g (o una punta de espátula) del compuesto orgánico seco y molido con aproximadamente 1.0 g de óxido cúprico anhidro (molido).
- Tape el tubo de ensayo con un tapón provisto de un tubo de desprendimiento y sumérjalo en una solución incolora de hidróxido de bario (agua de barita).
- [Nota: también puede utilizar una solución de hidróxido de calcio].
- Caliente gradualmente el tubo de ensayo con llama directa. Los gases producidos en la combustión pasan por el tubo de desprendimiento a la solución. La presencia de un precipitado blanco ( $\text{BaCO}_3$ ) evidencia la presencia de carbono.
- La identificación de hidrógeno se determina por la condensación de pequeñas gotas de agua en las paredes frías del tubo de ensayo y en el tubo de desprendimiento.
- Una vez que termine el burbujeo, **primero** saque el tubo de desprendimiento de la solución y **luego** deje de calentar, de lo contrario se produce una reabsorción de la solución de hidróxido, lo que producirá la ruptura del tubo de ensayo.

## B] Reacción de fusión con sodio:

- Corte con una espátula un pequeño trozo de sodio metálico (4x4 mm) (CUIDADO: nunca se toma directamente con los dedos, ni se debe poner en contacto con agua, y al almacenarlo, manténgase sumergido en parafina o éter de petróleo). Se deposita en un tubo de ensayo (16x125 mm) totalmente seco, y tápelolo con un trozo de algodón.
- Sujete el tubo de ensayo de su parte superior con una pinza metálica manteniéndolo en posición inclinada (45°), y luego caliente con llama directa (oxidante) la parte inferior del tubo, hasta que el sodio comience a fundir y sus vapores se eleven 1.0 cm dentro del tubo.
- Deje de calentar retirando el mechero y con cuidado agregue 15.0 mg de muestra de manera tal que caiga al fondo del tubo; puede utilizar una hoja de papel doblada para adicionar la muestra. CUIDADO: aleje su rostro del tubo de ensayo. Usualmente se produce una llama muy luminosa y vapores peligrosos, lo cual es normal como producto de la reacción del sodio con algún grupo funcional oxigenado.
- Tape el tubo con algodón y continúe calentando con llama oxidante hasta que se encuentre al «rojo vivo» (rojo cereza) por 2 minutos, y luego sumerja el tubo por su parte inferior en un vaso de precipitado que contenga 20.0 mL de agua destilada. Quiebre el tubo de ensayo para extraer el producto de la reacción, luego caliente hasta ebullición y filtre.
- Luego agregue 5.0 mL de agua destilada al vaso de precipitado y vuelva a filtrar; reúna ambos filtrados.
- La solución anterior márquela o rotúlela con el nombre de «FILTRADO»

## C] Determinación de Azufre:

- Se colocan 2.0 mL del FILTRADO frío en un tubo de ensayo.
- La solución se acidula con 2.0-3.0 mL de ácido acético diluido. Homogeneice.
- Luego se agregan 3 gotas de acetato de plomo al 5%. La aparición de

un precipitado negro indica la presencia de azufre.

- Como experimento adicional usted puede tomar 1.0 mL del FILTRADO y agregar 2 gotas de solución recién preparada de nitroprusiato de sodio (o bien un cristal). Una intensa coloración violeta rojiza indica la presencia de azufre.

#### **D] Determinación de nitrógeno:**

- Tome 3.0 mL del FILTRADO en un tubo de ensayo.
- Agregue una punta de espátula de cristales de sulfato ferroso (sulfato de hierro II).
- Hierva por 10 segundos y enfríe.
- Agregue 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado y agite hasta la aparición de un color azul de Prusia.

#### **E] Determinación de halógenos (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> y I<sup>-</sup>):**

- Tome 3.0 mL del FILTRADO en un tubo de ensayo.
- Acidifique el FILTRADO agregando 2 a 3 gotas de HNO<sub>3</sub> concentrado y agite.
- Caliente el tubo suavemente, agitando continuamente (procurando que no hierva a saltos) por aproximadamente 2 minutos con el fin de eliminar el azufre y el nitrógeno que contiene la muestra y enfríe.
- Luego, agregue 3 gotas de solución de nitrato de plata al 5 %.
- La producción de un precipitado abundante indica la presencia de AgCl, AgBr y AgI.
- Compruebe coloración y solubilidad en amoníaco del precipitado.

#### **F] Determinación de cloruro (Cl<sup>-</sup>) en presencia de bromuro (Br<sup>-</sup>) y yoduro (I<sup>-</sup>):**

- A 5.0 mL del FILTRADO, acidifique con 10 gotas de ácido acético glacial y una punta de espátula de óxido de plomo IV (PbO<sub>2</sub>).
- Hierva por 10 segundos. Diluya con 5.0 mL de agua destilada, filtre y enfríe.
- Acidifique el filtrado con ácido nítrico diluido, verifique el pH (ácido).

- Agregue nitrato de plata, observe el color de la sustancia obtenida (reacción positiva, precipitado blanco). Compare la coloración de los productos obtenidos en el experimento F y E.

### **G] Determinación de yoduro (I<sup>-</sup>) y bromuro (Br<sup>-</sup>) en presencia de cloruro (Cl<sup>-</sup>).**

- A 5.0 mL del FILTRADO, agregue 3 gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y agite.
- Hierva con cuidado por 10 segundos y enfríe.
- Agregue 1.0 mL de CCl<sub>4</sub> y luego agregue gota a gota agua de Cloro (evite el exceso) agitando vigorosamente cada vez.
- Observe el color de la fase del tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) (reacción positiva: color violeta, I<sub>2</sub>). Agregue más agua de cloro y observe el color de la fase de CCl<sub>4</sub> (reacción positiva: color pardo amarillento, Br<sub>2</sub>).

### ● **3.3 Cuestionario:**

- ¿Por qué se debe fundir la muestra orgánica con sodio al realizar un análisis elemental cualitativo?
- ¿Qué productos quedan en solución después de fundir con sodio cada uno de los siguientes compuestos: (a) Urea, (b) Tiourea?
- ¿Qué papel desempeña CuO en la determinación de C y H?
- ¿Por qué se debe añadir HNO<sub>3</sub> y hervir antes de determinar los halógenos?

## 4.0 Purificación de compuestos orgánicos sólidos

### 4.1 Antecedentes teóricos

Los compuestos orgánicos obtenidos en procesos ya sea por extracción de fuentes naturales como a través de preparaciones sintéticas, rara vez se aíslan puros. Generalmente van acompañados de otros compuestos minoritarios (subproductos de reacción que actúan como impurezas o contaminantes), de ahí que los métodos de purificación de estos productos (sólidos o líquidos) constituirán los objetivos de los próximos experimentos.

Existen variados métodos para purificar sustancias orgánicas sólidas impuras, los cuales se aplican dependiendo de las propiedades del compuesto y de la mezcla en la cual se encuentran. Las técnicas más usadas en la separación y purificación de sustancias sólidas son: extracción, filtración, cristalización o recristalización, sublimación y cromatografía. Tanto la primera técnica (extracción) como la última (cromatografía), poseen características propias, y se tratarán en experimentos posteriores.

#### 4.1.1 Cristalización:

La purificación por cristalización o recristalización, se basa principalmente en la solubilidad del sólido en un disolvente a diferentes temperaturas, por lo que la elección del disolvente es fundamental. Es

indispensable que el soluto sea más soluble en caliente que en frío, para lo que se deben consultar tablas de solubilidades a diferentes temperaturas. Por ejemplo, la solubilidad de un soluto en varios disolventes se muestra en la figura 4.1: la curva A muestra que a 25°C la solubilidad es sólo 1.0g/100mL, mientras que a 125°C es aproximadamente 18.0g/100mL. La recrystalización de 18.0g de soluto en este disolvente produce 17.0g de material cristalino puro a 25°C, o sea, una recuperación del 95%. La solubilidad del mismo compuesto en otros dos disolventes, descrita por las curvas B y C de la figura 4.1, no son favorables. El disolvente de la curva B a 25°C disuelve 9.0g/100mL y a 120°C sólo disuelve 14.0g/100mL. El solvente de la curva C es igualmente insatisfactorio, pero por una razón diferente: la pendiente de la curva es tan grande, que una disminución accidental de la temperatura, de sólo algunos grados, sería suficiente para inducir la cristalización del compuesto disuelto antes de lo deseado.

Además de las propiedades anteriores, el disolvente deberá tener un punto de ebullición más bajo que el punto de fusión del sólido a recrystalizar, de lo contrario el sólido se volvería aceitoso antes que disolverse en el disolvente.

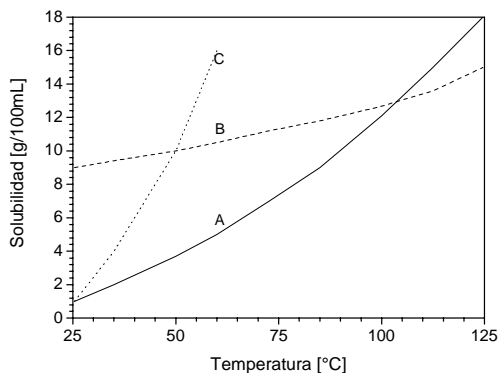


Figura 4.1. Solubilidad de un sólido a diferentes temperaturas.

Un disolvente apropiado para la recrystalización deberá cumplir con los siguientes requisitos:



- A temperatura elevada debe disolver gran cantidad de soluto.
- A baja temperatura, debe disolver la mínima cantidad de soluto.
- Ser lo suficientemente volátil para que sea fácil de separar.
- Disolver una gran cantidad de impurezas en frío.
- No reaccionar con el soluto.
- No ser inflamable.
- Ser de bajo costo.

Para la elección del disolvente se deben consultar los manuales de laboratorio «Handbook» con datos de solubilidad, de los cuales usted puede extraer información específica, tal como se muestra en la tabla 4.1 y la figura 4.2.

También es posible encontrar el disolvente sobre una base empírica, es decir, la mejor forma de encontrar un disolvente adecuado para la recristalización es ensayar experimentalmente la sustancia sólida con distintos tipos de disolventes de polaridad creciente a diferentes temperaturas (ambiental y ebullición). Los disolventes más usados además del agua son: éter de petróleo, dietiléter, cloroformo, tetracloruro de carbono, acetato de etilo, tolueno, metanol y etanol.

Tabla 4.1: Solubilidades de sustancias sólidas en diferentes disolventes.

		<i>Solubilidades en 100 partes</i>					
		Agua		Alcohol		Eter	
Sólido	Pf (°C)	Solub.	t (°C)	Solub.	t (°C)	Solub.	t(°C)
Urea	132.7°	100	17°	20	20°	sl.s	r.t.
4-cloro-1, 3-dinitrobenzoceno	53.4°	i	—	sl.s.	r.t.	s	r.t.
Acetanilida	113-14°	0.53	6°	21	20°	7	25°
Acido Benzoico	121.7°	0.21	17.5°	46.6	15°	66	15°
Acido Succínico	189-90°	6.8	20°	9.9	15°	1.2	15°
a-naftol	96°	sl.s.h.	r.t.	v.s.	r.t.	v.s.	r.t.
Anhídrido maleico	53°	sl.s.h	r.t.	—	—	sl.s	ebull.
Resorcina	109-11°	147.3	12.5°	v.s.	r.t.	v.s.	r.t.

**i** : insoluble; **s**: soluble; **h**: se hidroliza; **v.s.:** muy soluble; **sl.s.:** poco soluble; **sl.s.h.:** poco soluble e hidratable; **r.t.:** temperatura ambiente.

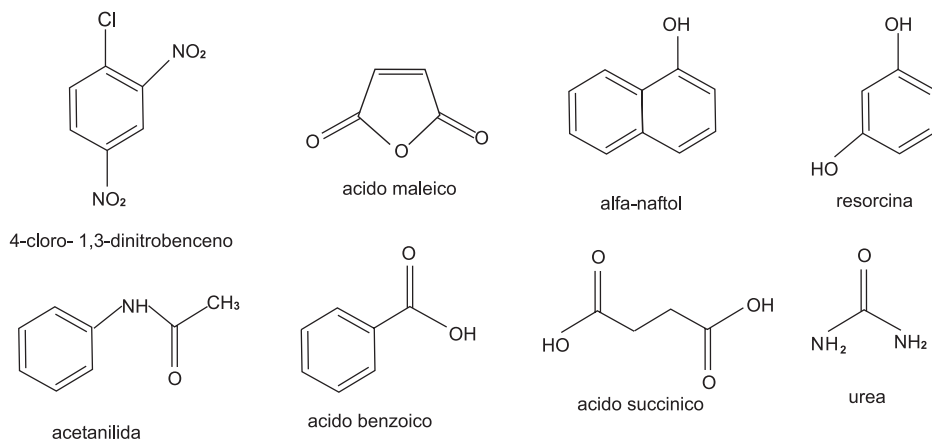


Figura 4.2: Estructura de sustancias orgánicas sólidas.

#### 4.1.2 Separación de las impurezas en la recristalización

Los tipos de impurezas que pueden eliminarse por recristalización, pueden clasificarse en:

- Aquellas impurezas que son menos solubles o insolubles. Pueden ser fácilmente eliminadas, ya sea por filtración de la solución en frío o generalmente en caliente.
- Las que son igualmente solubles o de solubilidad similar. Son difíciles y se requiere de una considerable paciencia y perspicacia. Puede ser resuelta por cristalización selectiva, a través de «sembrar» la solución con unos cristales del compuesto objetivo, puesto que en la formación de cristales, las moléculas de una sustancia tienden a ser selectivas en formar la red cristalina, aún cuando la presencia de otro compuesto o impurezas estén en solución supersaturada. Lamentablemente el polvo del aire y/o rayas en las paredes del aparato de vidrio usado, pueden causar la cristalización indiscriminada de todos los constituyentes de la solución.
- Las que son más solubles. Casi no causan problemas por permanecer en solución aún en frío, en el proceso de recristalización.

d) Impurezas coloreadas. Generalmente son formadas a través de la oxidación o polimerización por el oxígeno del aire. Generalmente se encuentran en pequeñas cantidades y pueden ser eliminadas por absorción con carbón activado. El carbón activo tiene una gran superficie de contacto y absorbe sustancias oxigenadas y de gran masa molar. Es un material poroso con millones de orificios microscópicos que atrae, captura y absorbe las moléculas de contaminantes presentes. Su superficie interna se ha calculado entre 500 - 1500 m<sup>2</sup> /g; la densidad, varía entre 0.08 y 0.5. El carbón activo también absorbe al compuesto, por lo que debe ser agregado en pequeña cantidad (1-2%).

En el caso ideal, la sustancia se separa en forma cristalina y todas las impurezas solubles quedan disueltas en las *aguas madres*. Finalmente, los cristales se separan por filtración y se dejan secar. Si con este método no se llega a una sustancia pura, se repite el proceso empleando el mismo u otro disolvente.

#### **4.1.3 Sublimación:**

Existen sólidos, tales como hexacloroetano o el dióxido de carbono sólido (hielo seco), que al calentarse a 1 atmósfera de presión, su tensión de vapor alcanza el valor de 760 mm de Hg antes de llegar a su punto de fusión. Es decir, el sólido pasa a gas directamente. Ahora, si los vapores se enfrían, estos pasarán directamente a la fase sólida. Ambos procesos que consisten tanto del paso directo de la fase vapor y su conversión a sólido o viceversa, reciben el nombre de sublimación. Al químico orgánico le interesa como método de purificación sólo el paso de vapor a sólido, independiente de cómo se genere ese vapor, constituyendo un método de mucho uso e importancia para la purificación de compuestos orgánicos.

#### **● 4.2 Parte Experimental: Experimento E 2**

El profesor o bien el instructor le entregará a usted uno de los compuestos sólidos que se presentan en la tabla 4.1 y ensayará su solubilidad en agua, cloroformo y etanol, observando y registrando la solubilidad tanto a

temperatura ambiente como en caliente. Los resultados obtenidos deben coincidir con los entregados en la tabla 4.1, en caso contrario, debe leer atentamente las *Notas 1 y 2*, que se presentan al final del primer trabajo experimental (letra A).

### ● 4.3 Objetivo

- Conocer y aplicar las técnicas que permiten purificar un compuesto orgánico sólido.

#### ***Procedimiento experimental:***

##### **A] Elección de un Disolvente:**

- Pese 0.1g de la sustancia sólida y deposítela en un tubo de ensayo. Agregar 0.5 mL del disolvente.
- Si se ha disuelto todo el sólido en el disolvente en frío, el disolvente no sirve.
- Si no se ha disuelto todo el sólido, se calienta suavemente (en baño maría) y con agitación constante hasta que hierva. Si todo el sólido se disuelve, se puede anotar que el compuesto ***es muy soluble en caliente***.
- Si no se disuelve cuando hierva, se añade más disolvente en porciones de 0.5 mL hasta que todo el sólido se disuelva a la temperatura de ebullición y se debe anotar que el compuesto ***es moderadamente soluble***.
- Si se hubiera alcanzado un volumen total de 3.0 mL de disolvente y todavía queda sólido sin disolver a la temperatura de ebullición, se puede anotar que el compuesto ***es poco soluble***, debiéndose ensayar con otro disolvente.
- Cuando el sólido se disuelva en el disolvente caliente, se dejará enfriar lentamente la solución. Observe la facilidad de cristalización (ver ***Nota 1***), y la cantidad de cristales formados.
- Con todos los datos obtenidos, se confeccionará una tabla y se seleccionará el (o los) disolventes más adecuados para la recristalización del compuesto.

**Nota 1:** Si ésta no ocurre, podría deberse a la falta de núcleos de cristalización, por lo que se puede inducir ya sea agregando un pequeño cristal del compuesto, o raspando las paredes del tubo con la varilla de vidrio, para que los pequeños fragmentos de vidrio generados induzcan la formación de cristales. Si aún después de varios minutos y por enfriamiento sobre hielo, la cristalización no ocurre, el solvente se desecha. Si hay formación de cristales, anotar la cantidad formada. El mejor solvente es aquel que tenga una mejor relación relativa soluto-solvente.

**Nota 2:** Si después de repetir esta operación con varios disolventes no encuentra el adecuado, pero observa que el sólido es muy soluble en un solvente y poco soluble en otro, podrá obtener una recristalización satisfactoria usando una mezcla de estos dos disolventes, siempre que ambos disolventes sean miscibles completamente (solubles uno en otro). Esta técnica se realiza en el punto de ebullición del solvente en el cual la muestra es soluble. Se disuelve el compuesto en el disolvente en que es soluble y en caliente se va agregando el otro solvente (en que es insoluble) gota a gota, hasta que se produzca una turbidez. Luego se agrega unas gotas del primer solvente hasta aclararla y se enfría para producir la cristalización. Los siguientes pares de solventes son adecuados para esta operación: metanol-agua, etanol-agua, etanol-tolueno, tolueno-éter de petróleo, cloroformo-metanol, acetona-éter de petróleo, ácido acético-agua, tolueno-acetato de etilo, dietil éter-éter de petróleo.

También puede usar las siguientes aproximaciones para la elección del disolvente:

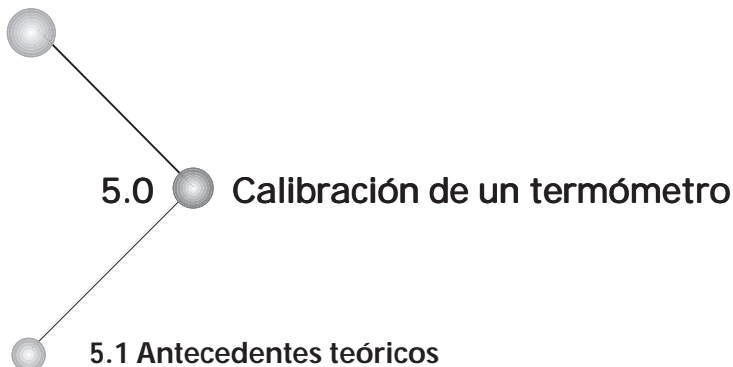
- Un compuesto es soluble en un solvente que posea características químicas y físicas estructuralmente similares: *similia similibus solvuntur* (semejante disuelve a semejante) decían los alquimistas.
- En una serie homóloga, en la medida que aumenta el número de carbonos, la solubilidad tiende a ser más solubles en hidrocarburos, ya que el grupo funcional contribuye menos en su estructura.
- Un compuesto polar es generalmente soluble en solventes polares que uno no polar.

## B] Separación de impurezas y purificación por recristalización:

- Pese aproximadamente 2.0 g de la sustancia a purificar en un matraz de Erlenmeyer de 125 mL y agregue suficiente solvente para obtener una solución saturada a ebullición.
- Si la solución está coloreada, agregue una punta de espátula de carbón activo, hervir y filtrar rápidamente en caliente, utilizando embudo previamente calentado.
- Si la solución no está coloreada y presenta partículas insolubles, hervir y filtrar rápidamente en caliente, utilizando embudo previamente calentado.
- Enfríe la mezcla sobre hielo y filtre. Lave los cristales con algunas gotas del solvente enfriado en hielo.
- Transfiera el precipitado a una hoja de papel filtro y deje secar al aire. Luego transfiera los cristales a frasco apropiado y guárdelos en una desecadora hasta el experimento de punto de fusión.

### ● 4.3 Cuestionario:

- ¿Qué condiciones se requieren para una buena recristalización?
- ¿Qué características debe tener un buen disolvente de recristalización?
- ¿En qué momento de este proceso se eliminan las impurezas solubles, insolubles y coloreadas?
- ¿Por qué se lavan los cristales obtenidos?
- ¿Por qué es importante reducir al mínimo la evaporación durante la filtración caliente?
- En la purificación de un sólido por cristalización, ¿qué es lo aconsejable: enfriar la solución rápida o lentamente? Explique.



### ***5.1.1 Calibración del termómetro:***

En todos los experimentos que se desarrollan en el laboratorio de química orgánica se tendrá que medir temperaturas (de fusión, de ebullición, de reacción, etc.) por medio de un termómetro, por esto resulta ser un importante instrumento de medición, y tendrá que ser aceptablemente exacto. Los termómetros corrientes de laboratorio, aunque están fabricados con tubos capilares seleccionados, sobre todo por la uniformidad de su columna pueden dar lecturas bastante apropiadas en ciertos intervalos pequeños, pero pueden tener errores de algunos grados en otros lugares de la escala, en donde el capilar interno puede tener imperfecciones. Por esta razón es de utilidad la calibración de un termómetro.

Un termómetro de mercurio corriente sirve para medir temperaturas comprendidas entre  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, ya que el mercurio hierve a  $356,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $760\text{ mmHg}$  de presión y solidifica a  $-38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La exactitud de los termómetros es variable. En los buenos termómetros, el error permitido es de  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  para temperaturas de hasta  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y de  $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, los termómetros corrientes de laboratorio pueden presentar errores de hasta  $3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $4,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

especialmente a altas temperaturas, de ahí la necesidad de disponer en el laboratorio de termómetros calibrados.

Para la calibración de un termómetro, se examinan una serie de temperaturas conocidas, frente a la lectura del termómetro. Estas temperaturas conocidas pueden ser:

1. Las lecturas indicadas por un termómetro normalizado sumergido en el mismo baño que el termómetro que se calibra.
2. Las dadas por sustancias puras en sus cambios de estado, como por ejemplo el punto de fusión (punto de transición sólido – líquido), o el punto de ebullición (punto de equilibrio líquido – vapor). Recuerde que este último depende de la presión atmosférica de trabajo, por lo que generalmente no es usado.

Cabe recordar que un termómetro de mercurio es construido en una columna de vidrio, y para calibrarlo, se debe tomar en cuenta cuán sumergido está el bulbo en nuestro sistema de medición, y cuánto de la columna o cuerpo de él está expuesto al aire frío del laboratorio. La corrección del vástago o cuerpo está dada por la siguiente fórmula o expresión algebraica:

$$\text{Corrección de cuerpo (en grados)} = K N (t_1 - t_2)$$

Donde:

K = coeficiente de expansión del mercurio en el vidrio (por ej. 0,000158 entre 0°C - 150°C)

N = longitud de la columna expuesta al aire (en grados)

$t_1$  = temperatura observada (°C)

$t_2$  = temperatura medida con termómetro auxiliar en mitad de la columna

### **5.1.2 Constantes físicas:**

Los compuestos orgánicos existen en todos los estados de agregación: por ejemplo gaseoso como son el metano, butano, etc., líquidos como



etanol, tolueno, éter etílico, etc., sólidos no cristalinos como las ceras, grasas, etc., y cristalino como la naftalina, ácido acetilsalicílico, cafeína, etc. Las propiedades físicas características de los compuestos orgánicos puros son: Punto de Fusión, Punto de Ebullición, Densidad e Índice de Refracción, entre otras constantes físicas como Composición, Rotación Específica, Solubilidad, y propiedades espectroscópicas (IR, UV, RMN, EM). Estas propiedades son muy útiles en la identificación dentro de más de un millar de compuestos orgánicos conocidos.

### **5.1.3 Punto de fusión y ebullición:**

El punto de fusión de una sustancia pura (que es idéntico a su punto de congelación) y el punto de ebullición, se determinan variando muy lentamente la temperatura de la sustancia en estudio. Desde que comienza hasta que termina el cambio de estado, la temperatura debe permanecer constante, es decir, si una sustancia comienza a fundir o ebullicir a la temperatura  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), esta temperatura se mantendrá hasta que la última partícula o porción de la sustancia adquiera la energía suficiente para pasar al siguiente estado de agregación: sólido - líquido y líquido - vapor, respectivamente.

Sin embargo se presentan algunas dificultades para lograr lo anterior. Por ejemplo, la temperatura medida en micro escala (en capilar), se mide invariablemente desde afuera de la sustancia. Además, si la variación de la temperatura no es suficientemente cuidadosa, es posible que se tengan sobre calentamiento o sobre enfriamiento por lo que la temperatura no se mantiene constante.

*El punto de fusión normal* de un sólido cristalino se puede definir como la temperatura a la cual un sólido cambia a la forma líquido. En una sustancia pura el cambio de estado es generalmente muy rápido y la temperatura es característica, no siendo afectados por cambios de presión atmosféricas de una región a otra.

Por esta razón el punto de fusión es una buena constante en la identificación de sólidos y útil como patrón primario en la calibración de termómetros corrientes de laboratorio. Debido a que el punto de

fusión se altera sensiblemente por la presencia de impurezas, esta constante constituye un buen criterio de pureza. Un sólido puro funde en un intervalo muy pequeño de temperatura. Un sólido bastante impuro presenta generalmente un intervalo de fusión bastante más amplio en intervalo de 10° a 20° y menores al punto de fusión verdadero. Por este motivo, la purificación de un sólido se sigue frecuentemente observando el punto de fusión.

## ● 5.2 Parte experimental: Experimento E 3

Las sustancias que se utilizarán como temperaturas de referencias en el laboratorio se presentan en la tabla 5.1, de las cuales usted deberá elegir sólo 5, para que las utilice como referencia en la calibración de un termómetro. Estas deberán estar en un rango de fusión que abarque intervalos representativos de la escala del termómetro que usted utilizará.

### 5.2.1 *Objetivos*

- Calibrar un termómetro corriente en el equilibrio hielo – agua (0°C) y con sólidos de diferentes punto de fusión en el rango de 50 – 200°C.
- Determinar las desviaciones de la escala del termómetro, en los diferentes intervalos de temperatura del termómetro.

### 5.2.2 *Procedimiento experimental:*

#### A] Calibración en el equilibrio hielo – agua a 0°C.

Observe la figura 5.1a y lea atentamente el siguiente procedimiento.

- Adicione en un vaso de precipitado de 400 mL, hielo picado (hecho con agua destilada) y añada agua destilada de tal forma que exista una mezcla agua hielo.
- Agite la mezcla con una baqueta e introduzca el termómetro en ella de manera que el cero de la escala quede justo encima de la superficie.

- Observe y anote la lectura constante obtenida al cabo de 2 minutos.

## **B] Calibración en el equilibrio sólido – líquido.**

Observe la figura 5.1b y lea atentamente el siguiente procedimiento.

- En un tubo capilar cerrado en uno de los extremos, introduzca una pequeña cantidad de muestra a analizar (esta deberá estar sobre un vidrio de reloj). Para ello untar el extremo abierto del capilar en el sólido pulverizado y seco. Compáctelo lanzando el capilar por un tubo de vidrio de 70 cm de longitud.
- Adapte el capilar a un termómetro (con un anillo de goma), de tal forma que la muestra quede a la altura del bulbo del termómetro y la banda de goma lo más arriba posible, para que no se moje con la vaselina líquida del baño.
- Llene el tubo de Thiele con glicerina o vaselina líquida, hasta la altura que se indica en la figura 5.1b. La glicerina o vaselina permite la transmisión homogénea del calor que se entrega al sistema al calentar el codo lateral del tubo Thiele.
- Introduzca el termómetro con el capilar en el tubo de Thiele, de modo tal que la muestra y bulbo queden a la altura que se muestra en la figura 5.1b. Tenga especial cuidado con el anillo de goma que sujeta el capilar, no debe estar en contacto con la glicerina o vaselina, debido a que ésta podría ablandar y/o disolver la goma y soltar el capilar.
- Caliente el tubo de Thiele lentamente, de tal forma que el aumento de temperatura sea de 2 °C/min y dentro de 4 °C bajo el rango de fusión.
- El punto de fusión se determina anotando la temperatura inicial y final en la cual la fusión comienza y termina, es decir, cuando la muestra está completamente líquida. La variación de 0.5 °C en la temperatura de fusión significa que la muestra tiene una pureza razonable. Si por el contrario presenta un rango mayor, podemos asegurar que la muestra está impura y es necesario proceder a una purificación previa a la determinación del punto de fusión.
- *Repita esta operación con los compuestos orgánicos que usted ha seleccionado para su trabajo experimental.*

- Construya una gráfica entre las temperaturas de los puntos de fusión observados (eje X) vs. la diferencia (resta) entre la temperatura normalizada (dada en la tabla 5.1) y la temperatura observada (eje Y). Emplee el esquema de gráfico que se adjunta (figura 5.2) para representar las desviaciones respecto a las temperaturas verdaderas, que han quedado de manifiesto por las observaciones para los intervalos del termómetro. Marque el termómetro para identificarlo y a partir de ahora podrá emplear esta gráfica para corregir todos los puntos de fusión y ebullición futuros con este termómetro.

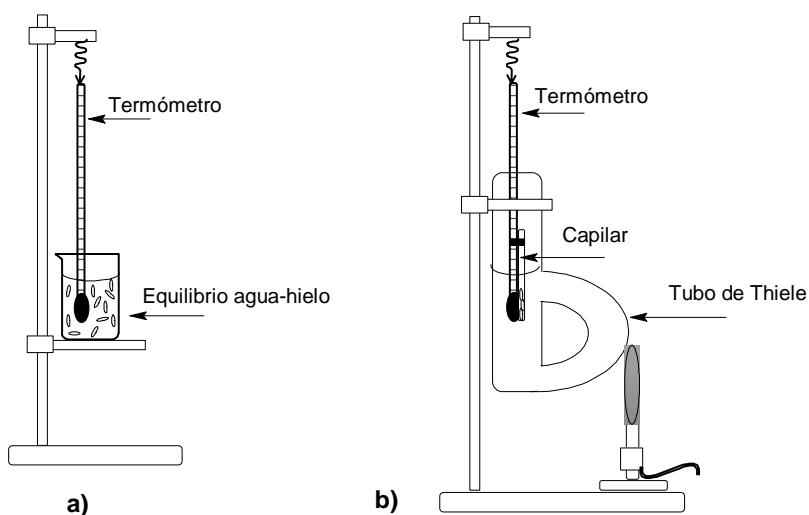


Figura 5.1: Sistemas de medición de temperatura en el cambio de estado.

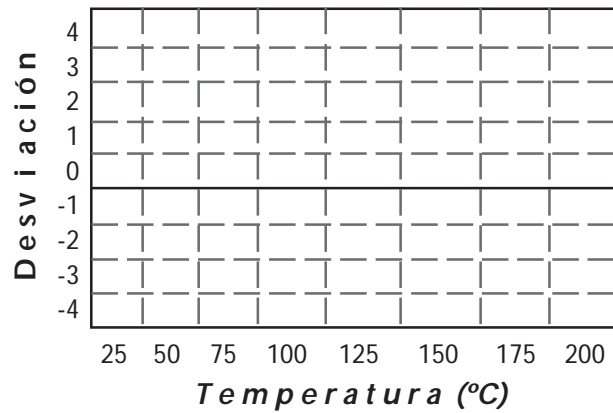


Figura 5.2: Gráfica que muestra las desviaciones del termómetro.

N°	Sustancia	Punto de fusión normalizado (°C)
1	Agua – hielo	0.0
2	Naftilamina	50.0
3	Anhídrido maleico	53.0
4	p-diclorobenceno	54.0
5	4-cloro-1,3-dinitrobenceno	52.0-54.0
6	benzoato de fenilo	69.0
7	8-hidroxiquinolina	76.0
8	Vainillina	82.0
9	m-dinitrobenceno	89.5
10	Dibenzoilo (bencilo)	95.0
11	a-naftol	96.0
12	Resorcina	109.0 – 111.0
13	Catecol	104.0
14	Acetanilida	113.0 – 114.0
15	ácido benzoico	121.7
16	β-naftol	123.0
17	Urea	132.7
18	ácido salicílico	159.0
19	Hidroquinona	170.0
20	ácido succínico	189.0 – 190.0

Tabla 5.1: Sustancias químicas y temperaturas de fusión normalizados.

- **5.3 Cuestionario:**

- ¿Qué es un termómetro? Explique la exactitud y precisión de ellos.
- ¿Cuál es la relación entre las escalas de temperaturas °C, F y K? Realice un esquema que muestre la relación entre ellas y las fórmulas que se aplican para interconvertirla.
- ¿Por qué debe calibrar un termómetro? Refiérase a las ventajas y desventajas.
- Defina claramente los conceptos punto de ebullición y punto de fusión.
- ¿Qué relación tiene la presión atmosférica en la determinación de las constantes físicas, que se determinarán en las experiencias de laboratorio?



### **6.1.1 Constantes físicas:**

Tres son las constantes físicas principales de los compuestos orgánicos líquidos (puros) que permiten tanto la separación y purificación, como la identificación de ellos. Estos son: *punto de ebullición*, *densidad* e *índice de refracción*. En el presente trabajo experimental analizaremos la constante física «*punto de ebullición*».

### **6.1.2 Punto de ebullición:**

El punto de ebullición de una sustancia se define como la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a la presión atmosférica normal (760 mmHg). Esta constante física es muy importante como criterio de pureza e identidad. Para la determinación se utiliza un sistema en que el termómetro está en contacto tanto con la fase líquida como con la gaseosa, midiendo la temperatura que alcanza el punto de equilibrio entre ambas fases.

### **6.1.3 Punto de ebullición y estructura:**

Los puntos de ebullición de las sustancias orgánicas líquidas dependen estrechamente de la Masa Molar «M» (o peso molecular). A mayor masa,

mayor es la temperatura de ebullición, como por ejemplo: el metanol  $M= 32\text{g/mol}$  ( $65.0^\circ\text{C}$ ) y el etanol  $M= 46\text{g/mol}$  ( $78.5^\circ\text{C}$ ). Además, para masas similares y/o cercanas, dependen de las interacciones **intermoleculares**, tales como:

- (a) **fuerzas de van del Waals**, principalmente en la forma o geometría espacial como por ejemplo los isómeros del hexano: n-hexano ( $68.7^\circ\text{C}$ ), isohexano ( $60.3^\circ\text{C}$ ), neohexano ( $49.7^\circ\text{C}$ ).
- (b) **polaridad**, los líquidos polares tienden a hervir a temperaturas más altas que los no polares de la misma masa molar, como por ejemplo: el butano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ )  $M= 58\text{g/mol}$  ( $-0.6^\circ\text{C}$ ), la acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )  $M= 58\text{g/mol}$  ( $56.0^\circ\text{C}$ ), el metiletiléter ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )  $M= 60\text{g/mol}$  ( $10.0^\circ\text{C}$ ).
- (c) **punto de hidrógeno**, como por ejemplo: el etano  $M= 30\text{g/mol}$  ( $-88.6^\circ\text{C}$ ), el metanol  $M= 32\text{g/mol}$  ( $65.0^\circ\text{C}$ ).

Como la presión atmosférica varía de un lugar geográfico a otro y de un día a otro, los valores que se encuentran en la literatura están «Normalizados» a una presión de  $760\text{ torr (mmHg)} = 1\text{ atm} = 1013,25\text{ hPa} = 1.01325\text{ bar}$ . Por lo tanto se debe efectuar una corrección; para ello, deberá consultarse el manual de laboratorio de química llamado «HANDBOOK» y realizar una correlación de datos normalizados vs. datos experimentales.

Alternativamente se pueden realizar correcciones aproximadas, utilizando la siguiente ecuación

$$\Delta t = c (760 - p) (t + 273,15)$$

Donde :

- $\Delta t$  = Corrección en grados Celcius.
- $p$  = Presión barométrica en mmHg.
- $t$  = Temperatura de ebullición experimental en grados Celcius.
- $c$  = Constante de valor igual a  $0.000098$  para líquidos asociados o  $0.000118$  para líquidos no asociados.



Como por definición el punto de ebullición depende de la presión atmosférica, podemos adicionalmente definir los líquidos de acuerdo con sus interacciones: cuando hay puente de hidrógeno son *líquidos asociados* como el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), alcoholes ( $\text{R-OH}$ ), etc., o cuando hay fuerzas de *van del Waals* son *líquidos no asociados*, como n-hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), etc. y así, los líquidos polares asociados hierven a temperaturas considerablemente más elevadas que los líquidos polares no asociados; el alcohol etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , etanol) hierve a una temperatura considerablemente superior ( $78.8\text{ }^\circ\text{C}$ ) que el éter metílico ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) ( $-23.7\text{ }^\circ\text{C}$ ), que es un líquido algo polar pero no asociado, y ambos hierven a una temperatura superior que el propano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ( $-42.1\text{ }^\circ\text{C}$ ) que es, además, no polar y no asociado.

Siempre que se utilice una temperatura de cambio de estado como referencia para la calibración de un termómetro es sumamente importante que el sistema se encuentre en equilibrio en los alrededores del bulbo termométrico. Para que esto ocurra en el sistema sólido-líquido (punto de fusión) es necesario con frecuencia una agitación vigorosa. En el sistema líquido-vapor (punto de ebullición) el bulbo del termómetro se situará encima de la superficie del líquido que hierve (que probablemente estará sobre calentado) y deberá estar humedecido con líquido condensado en equilibrio con el vapor.

#### **6.1.4 Destilación:**

La destilación es el método más frecuente e importante para la *separación y purificación* de líquidos. Se utiliza para separar dos o más líquidos que tengan puntos de ebullición diferentes y/o impurezas no volátiles que pueda contener el líquido problema. En otras palabras, corresponde a la separación mediante la evaporación del componente más volátil, que se encuentra mezclado con los otros componentes menos volátiles, seguido por un proceso de enfriamiento de los vapores y condensación de ellos.

Las mezclas de líquidos pueden ser de varios tipos, según la solubilidad entre ellos:

**Líquidos inmiscibles**, no se mezclan en absoluto, y simplemente se separan en dos capas distintas cuando se ponen en contacto. Ejemplos de líquidos inmiscibles son el aceite y el agua; la parafina y el agua, o el benceno y el agua. Los líquidos que, como el agua y el éter etílico, tienen una solubilidad mutua limitada se conocen como **parcialmente miscibles**. Dos líquidos que son **completamente miscibles**, forman una solución homogénea cuando se mezclan en cualquier proporción. Ejemplos son el agua y el alcohol etílico (etanol), o el benceno y el éter etílico.

Los líquidos completamente miscibles, cuya destilación es la que se va a considerar aquí, pueden ser a su vez de dos tipos:

- (a) **Separables por destilación fraccionada.**
- (b) **Azeotrópicos**, no separables por destilación fraccionada, ya que forman mezclas con punto de ebullición máximo o mínimo.

Cuando se calienta una solución o mezcla de dos o más líquidos, comienza a hervir a la temperatura en que la presión de vapor total de la solución es igual a la presión atmosférica de trabajo. La presión de vapor total ( $P_T$ ) de una mezcla es igual a la suma de las presiones de vapor parciales ( $p_i$ ) de cada componente. En las *disoluciones ideales* se cumple la **ley de Raoult**, que se expresa en los siguientes términos: «La presión parcial ( $p_i$ ) de un componente de una disolución a una temperatura dada es igual a la presión de vapor de la sustancia pura ( $p_i^\circ$ ) multiplicada por su fracción molar ( $x_i$ ) en la disolución».

$$p_i = x_i p_i^\circ$$

Para una mezcla de dos líquidos puros A y B, la presión total será:

$$P_T = p_A + p_B = x_A p_A^\circ + x_B p_B^\circ$$

De la ley de Raoult se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- El punto de ebullición de una mezcla ideal depende de los puntos de ebullición de sus componentes y de sus proporciones relativas (fracciones molares).
- En una mezcla ideal de dos líquidos, el punto de ebullición de una mezcla de cualquiera composición determinada está comprendido entre los puntos de ebullición de los componentes puros.
- El vapor producido será siempre más rico en el componente de punto de ebullición más bajo que el líquido con el que está en equilibrio.

La separación de una mezcla de dos o más compuestos volátiles, se podrá separar en sus componentes por destilación siempre que tengan suficiente diferencia en sus puntos de ebullición, si no, destilarán juntos debido a que sus puntos de ebullición están muy próximos.

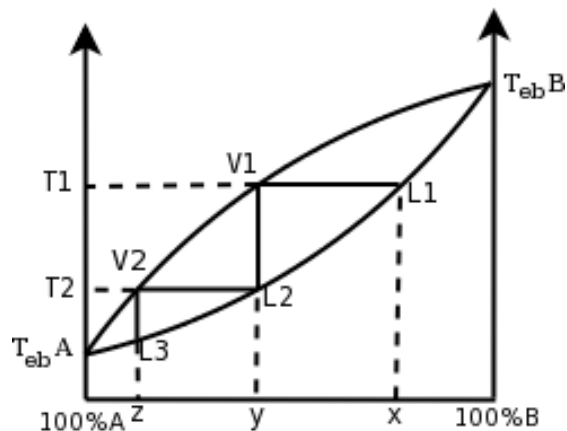


Figura 6.1: Diagrama de la ley de Raoult para una mezcla de dos líquidos.

El comportamiento de las soluciones que siguen la ley de Raoult se puede reflejar en un diagrama temperatura de ebullición-composición, a presión constante (figura 6.1).

De acuerdo a este gráfico, para una composición (x), el punto de ebullición de la solución es la proyección vertical que corta la curva

inferior (L1), proyectado en la horizontal (T1); y el punto (V1) que corta la curva superior, nos indica la composición de los vapores (y). Si estos vapores se condensan, hervirían a la temperatura (T2) y el punto (V2), que nos da la composición de los vapores (z).

En el caso de *líquidos inmiscibles* se cumple la ley de Dalton, y por lo tanto, la mezcla destila a una composición y temperatura constantes. Esta temperatura siempre será inferior a la del compuesto más volátil. Normalmente este tipo de destilación se emplea para co-destilar con agua líquidos orgánicos que descomponen en las cercanías de su punto de ebullición, como es el caso de los aceites esenciales de plantas, por lo que se utiliza muy habitualmente como método de obtención de aceites esenciales de las mismas. La destilación de dos líquidos inmiscibles puede llevarse a cabo en ocasiones mediante la técnica de *destilación con arrastre de vapor*. Se utiliza frecuentemente como alternativa a la destilación al vacío de sustancias que se descomponen si se las calienta hasta las proximidades de su punto de ebullición.

Las **disoluciones reales** pueden mostrar tres tipos de diagramas temperatura de ebullición-composición:

- a) **Sin máximo o mínimo:** Este tipo corresponde al diagrama anterior (figura 6.1). Los puntos de ebullición de las mezclas están entre los puntos de ebullición de los componentes puros. Un ejemplo de este comportamiento es el de las mezclas metanol-agua.
- b) **Con punto de ebullición máximo**
- c) **con punto de ebullición mínimo:** Estos dos casos, se tratan en el apartado siguiente como:

### 6.1.5 Mezclas azeotrópicas:

Dos líquidos pueden formar disoluciones cuyos diagramas temperatura de ebullición-composición presenten un punto de ebullición máximo (figura 6.2a) o mínimo (figura 6.2b).

Los diagramas tienen dos pares de curvas, cada una de ellas similar a las curvas del diagrama de la figura 6.1. En ambos casos la curva superior da la composición del vapor, y la inferior la composición del líquido.  $T_{eb,A}$  y  $T_{eb,B}$  son las temperaturas de ebullición de los componentes A y B puros, respectivamente.

Una mezcla con el tipo de curva (a) de punto de ebullición-composición con azeotropos, no puede separarse completamente por destilación. Sólo puede separarse en un componente y en lo que se conoce como mezcla azeotrópica. Muestran este comportamiento las mezclas de algunos ácidos (clorhídrico, nítrico, sulfúrico, etc.) con agua.

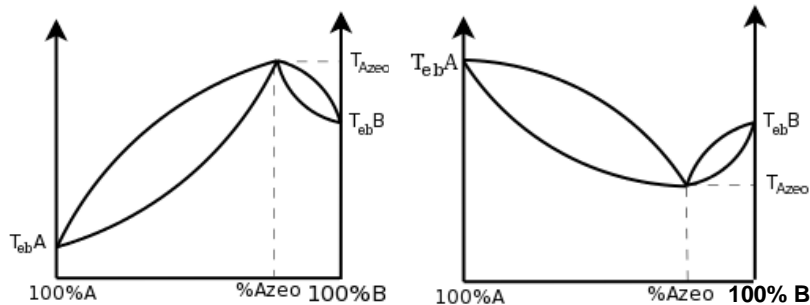


Figura 6.2: Diagramas de punto de ebullición-composición para una mezcla de dos componentes A y B. (a) con punto de ebullición máximo; (b) con punto de ebullición mínimo.

El etanol y el agua forman un sistema azeotrópico del tipo (b). A la presión de 1 atm la mezcla contiene un 95.6% por ciento en masa de alcohol y tiene un punto de ebullición de 78.15°C, mientras que el alcohol puro tiene un punto de ebullición de 78.4°C. Una mezcla con menos del 95.6% de alcohol puede separarse en agua pura y la mezcla azeotrópica. Esta mezcla representa el límite de concentración que puede conseguirse por destilación de una disolución acuosa diluida. El agua que queda debe eliminarse por métodos químicos, por adsorción o por extracción. También puede utilizarse una destilación con un tercer componente para separar los dos componentes que forman la mezcla azeotrópica. Por ejemplo, si se añade benceno a las disoluciones agua-alcohol puede destilarse alcohol puro.

### 6.1.6 Métodos de destilación

De acuerdo a la mezcla a separar o purificar, es posible distinguir varios tipos de destilación, los cuales pueden ser resumidos en:

- Destilación simple
- Destilación fraccionada
- Destilación por arrastre de vapor
- Destilación a presión reducida

#### A] Método de destilación simple:

Por lo general, este tipo de procedimiento es utilizado para separar una mezcla de dos sustancias en la que sólo una de ellas es volátil. Una mezcla de dos o más componentes que hierven con una diferencia de 20.0-30.0°C se separan luego de repetidas redestilaciones. El líquido se calienta y comienza a hervir en el balón de destilación. Parte del vapor generado se condensa en el termómetro o en las paredes del balón, pero la mayor parte pasa a través del tubo lateral unido al balón hacia el refrigerante, donde se condensa debido a la corriente de agua fría que asciende por la camisa de éste (figura 6.3).

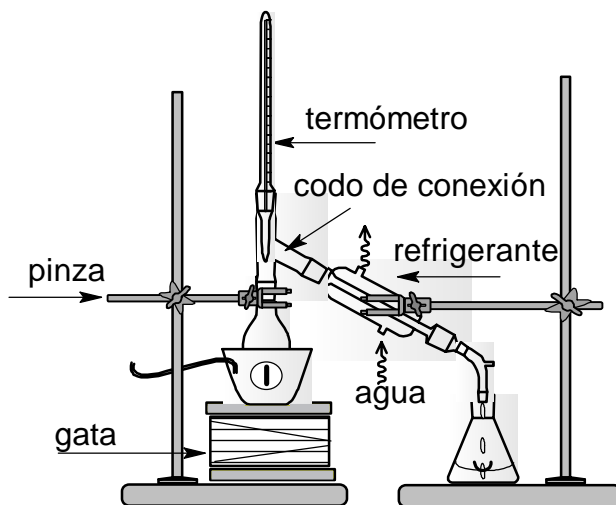


Figura 6.3: Sistema de destilación simple.

El destilado escurre hacia el matraz colector a través de una alargadera, los compuestos menos volátiles quedan en el balón de destilación como residuo. Durante la destilación el extremo superior del bulbo del termómetro debe quedar justo a la altura de la horizontal que pasa por la parte inferior del tubo lateral del balón de tal forma que todo el bulbo sea bañado por el vapor que asciende.

La destilación ha de realizarse siempre con lentitud y sin interrupciones, manteniéndose continuamente una gota de condensado en el bulbo del termómetro y una salida continua de destilado.

Casi todos los líquidos tienden a *sobrecalentarse* (alcanzar una temperatura algo superior al punto de ebullición). Se encuentra entonces en un *Estado Metaestable* que se interrumpe periódicamente al formarse súbitamente una gran burbuja de vapor en el seno del líquido; se dice entonces que hierve a saltos. Cuando esto sucede, el vapor está también «sobrecalentado» y el punto de ebullición observado puede ser superior al real. Esto puede ser evitado agregando al balón de destilación *perlas de ebullición o trozos de porcelana porosa* las que constituyen lugares adecuados para la formación de *núcleos de burbujas* (debido al aumento de la superficie de contacto y aire) y así el líquido hierve en forma suave y constante. La existencia de una capa de un sólido en el fondo del balón de destilación puede ser la causa de violentos saltos durante el proceso de destilación, especialmente si es utilizada una calefacción local intensa en el fondo del balón.

### ***B] Método de destilación fraccionada:***

Se utiliza este procedimiento cuando los componentes de la mezcla poseen puntos de ebullición que difieren al menos entre 10.0°C y 20.0°C, dependiendo de la columna de fraccionamiento utilizada. En el ámbito de investigación industrial existen equipos de destilación fraccionada mucho más eficaces, que permiten la separación de líquidos que hierven solo con algunos grados de diferencia, llegando incluso a la diferencia mínima de 1.0°C.

La destilación fraccionada es una técnica en la cual se combinan una serie de destilaciones simples en una sola operación sencilla y continua mediante la utilización de una columna de fraccionamiento, la que proporciona una gran superficie para el intercambio de calor en las condiciones de equilibrio entre el *vapor ascendente* y el *condensado descendente*. Esto posibilita una serie completa de evaporaciones y condensaciones parciales a través de la columna. Cuando el condensado en algún punto de la columna toma calor del vapor, parte se evapora de nuevo y el vapor formado es más rico en el componente más volátil que el condensado. Al mismo tiempo, cuando el vapor cede calor al condensado, parte del mismo se condensa siendo este condensado más rico que el vapor con el que está en equilibrio en el componente de punto de ebullición más elevado.

Los tipos más comunes de columnas de fraccionamiento se representan en la figura 6.4.

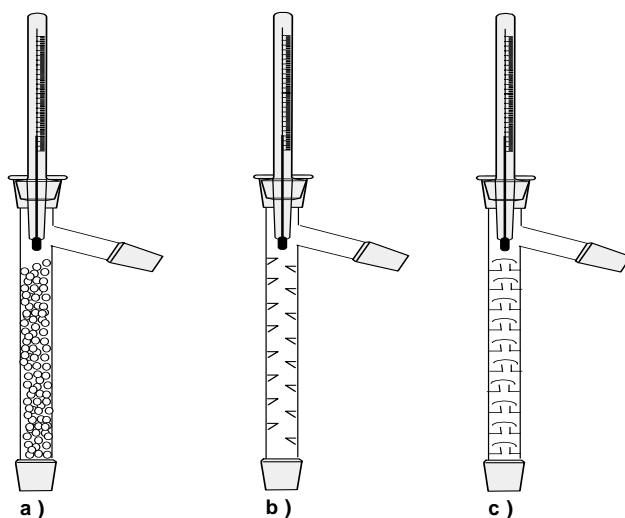


Figura 6.4: Columnas para destilación fraccionada

a) **Columna recta** (vacía o rellenas, figura 6.4a), en donde el relleno puede consistir en una gran variedad de materiales inertes con gran



superficie de contacto, como bolas de silicio, hélices de metal o de vidrio, trozos de porcelana, o en su defecto trozos de varillas de vidrio huecas (**columna de Raschig**).

**b) Columna de Vigreux** (figura 6.4b), tiene una serie de hendiduras las cuales se transforman en pequeñas columnas hacia el interior de la columna y que sirven para aumentar la superficie de intercambio.

**c) Columna de platos** (figura 6.4c), está provista de pequeños estrechamientos en los que se recoge el líquido condensado a intervalos regulares.

### ***C] Método de destilación por arrastre de vapor:***

La destilación en corriente de vapor o arrastre con vapor es una ingeniosa técnica para la separación de sustancias líquidas inmiscibles (insolubles en agua) y ligeramente volátiles, de otros productos no volátiles mezclados con ella. El arrastre en corriente de vapor hace posible la purificación adecuada de muchas sustancias de puntos de ebullición elevada mediante una destilación a baja temperatura (aproximadamente 100°C). Esta técnica es particularmente útil cuando la sustancia en cuestión hierve por encima de 100°C a presión atmosférica y se descompone en su punto de ebullición o por debajo de éste. El principio teórico involucrado en esta separación corresponde a una *destilación de mezcla inmiscible*, en donde el punto de ebullición de la mezcla permanece constante hasta que uno de los componentes se ha separado completamente de la mezcla. La proporción de los componentes en el vapor que se destila depende de la *presión de vapor* ( $p$ ) de cada uno de ellos. Por lo tanto, si  $p_A$  y  $p_B$  son las presiones de vapor de dos líquidos **A** y **B** en el momento en que hierve la mezcla, la presión total es:

$$P_T = p_A + p_B \quad (1)$$

Pero como la presión de un gas depende del número de moléculas ( $N$ ) que posee, entonces la composición del vapor de un gas está dada por:

$$N_A / N_B = p_A / p_B \quad (2)$$

Por lo tanto, las cantidades relativas en peso de dos líquidos inmiscibles que se recogen en el recolector son directamente proporcionales a:

- Las *tensiones de vapor* de los líquidos a la temperatura de destilación.
- A sus masas molares (pesos moleculares).

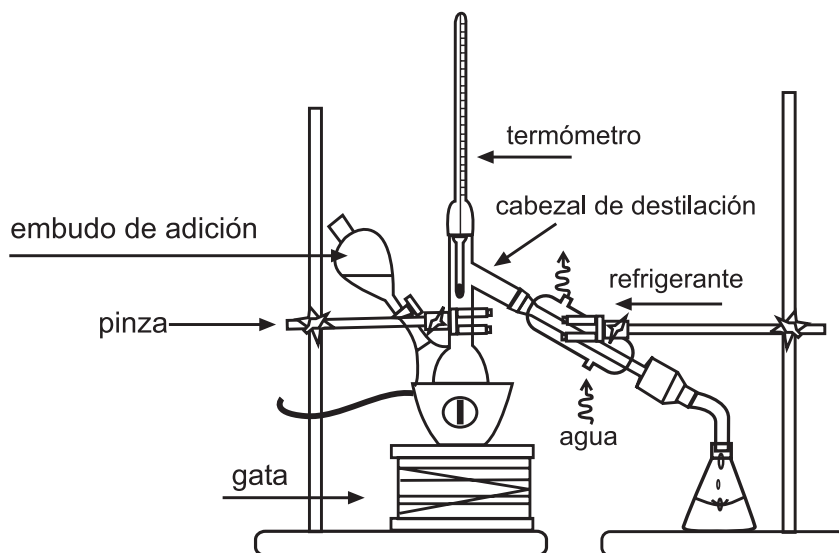


Figura 6.5: Sistema de destilación por arrastre de vapor.

Hay que tener presente que esta mezcla destilará a una temperatura constante mientras exista a lo menos una pequeña cantidad de cada uno de los componentes.

En la figura 6.5 se presenta el esquema del sistema para la destilación en corriente de vapor. Un aparato sencillo consta de un balón de 2

cuellos de un litro provisto de un embudo de adición, el cual dosifica el agua y sirve para mantener el nivel de agua en el balón. El balón es el generador de vapor, este vapor se hace pasar a un refrigerante sencillo por medio de un tubo de conexión apropiado. El refrigerante lleva en su extremo libre un recipiente adecuado (un matraz de Erlenmeyer) para recibir el destilado. La mezcla que se va a destilar se coloca con agua en el balón, y luego se calienta el sistema hasta ebullición.

### ***D] Método de destilación a presión reducida:***

Muchas sustancias no pueden purificarse por destilación a presión ordinaria, porque se descomponen por debajo de sus puntos de ebullición normales. Otras sustancias tienen puntos de ebullición tan elevados, que la destilación no resulta conveniente e incluso resulta difícil. Con frecuencia tales líquidos pueden destilarse si la destilación es realizada a presión reducida (o destilación al vacío).

Un líquido comienza a hervir a la temperatura en la que su presión de vapor se hace igual a la presión exterior. Utilizando aparatos especiales para la destilación de líquidos a presión reducida, desde algo por debajo de la presión atmosférica y hasta presiones muy bajas, los químicos han podido destilar la mayoría de los líquidos orgánicos y también muchos sólidos orgánicos.

Un equipo sencillo para la destilación en vacío está representado en la figura 6.6. El balón se conecta a una columna de platos o bien a una de Vigreux equipada con un termómetro, y ésta conectada a un refrigerante recto sencillo. Este se une a un manómetro con una unión T de vidrio la cual va a una trampa de agua, la que evita una posible contaminación del destilado o el ataque a la bomba de vacío, conectada a una llave que se abre lentamente para normalizar la presión al terminar la destilación.



solvente. Estos valores de punto de ebullición deberán ser corregidos o normalizados a 760 mm Hg a través de la ecuación aproximada, expuesta en los antecedentes teóricos.

### **6.2.2 Procedimiento experimental**

#### **A] Destilación simple:**

- Monte el equipo indicado en la figura 6.3. Escuche atentamente las instrucciones de su instructor.
- Adicione exactamente 150.0 mL de la solución acetona/agua (25:75) en el balón de destilación y adicione 3-4 perlas de ebullición o trozos de porcelana.
- Conecte el agua al refrigerante, y caliente el balón hasta que la solución hierva suavemente. Siempre caliente con manto calefactor, suponga que todos los líquidos son inflamables.
- Construya una tabla de valores eje X (tiempo en minutos) y eje Y (temperatura en °C). Anote la temperatura a la cual destila la primera gota en el tubo recolector, asigne a esta temperatura como tiempo cero. El destilado se debe recoger a una velocidad de una gota por segundo.
- Comience la destilación y mida la temperatura de destilación cada 30 segundos. Una vez que se produzca un cambio importante en la temperatura de destilación (5.0°C a 10.0°C), aumente la potencia de la manta calefactora hasta el máximo y cambie el matraz colector. Continúe con la destilación hasta obtener 25 datos de temperatura.
- Termine la destilación apagando y retirando la manta calefactora; no desarme el sistema (equipo) de destilación hasta que esté totalmente frío, en caso contrario producirá emanaciones de solvente al ambiente de trabajo.
- Construya un gráfico con sus datos en papel milimetrado y extrapole los datos de temperatura hacia el *eje Y*, y determine el punto de ebullición promedio, el cual deberá ser normalizado a 760 mm Hg.

## **B] Destilación fraccionada:**

- Monte el sistema de destilación indicado en la figura 6.3 y cambie el cabezal de destilación por una columna de Vigreux (ver figura 6.4b).
- Realice el mismo procedimiento indicado en el trabajo experimental anterior.

## **C] Determinación del punto de ebullición:**

En este trabajo experimental utilizaremos el método semimicro de Siwoloboff.

- Monte el equipo indicado en la figura 6.7.
- Agregue de 3 a 4 gotas de la muestra a analizar en el interior del tubo de Durham (tubo pequeño de 4 mm de diámetro y 4 cm de largo, cerrado por un extremo).
- Selle el extremo de un capilar (0.8 a 1.0 mm de diámetro), luego introdúzcalo de forma invertida en el tubo de Durham que contiene la muestra.
- Utilice un anillo de goma para adaptar el tubo de Durham al termómetro, de tal manera que quede a la altura del bulbo del termómetro.
- Llene el tubo de Thiele con vaselina líquida hasta el inicio del brazo lateral.
- Introduzca el termómetro con el tubo de Durham en el tubo de Thiele. Asegure que el tubo quede sumergido en la vaselina, de tal manera que reciba una transmisión homogénea de calor. Procure que el anillo de goma no se sumerja en la vaselina.
- Con la ayuda del mechero de laboratorio caliente el codo del tubo de Thiele en forma lenta, tratando de subir la temperatura en 1 ó 2 grados por minuto. Caliente hasta que comience a desprender «un rosario de burbujas». Se detiene el calentamiento y se anota la temperatura que registra el termómetro en el momento en que dejan de salir burbujas. La temperatura leída corresponde al punto de ebullición de la muestra a la presión ambiental. Usted deberá realizar las correcciones que se indican en los fundamentos teóricos.

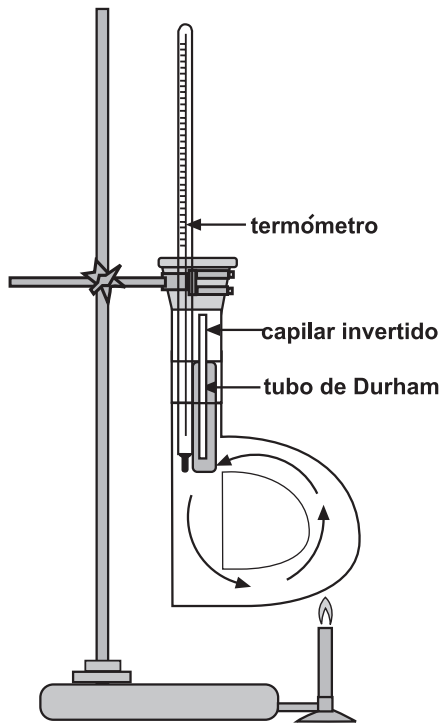


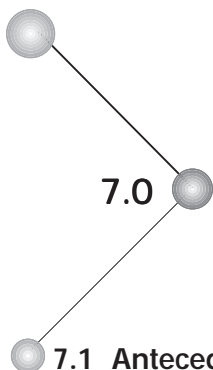
Figura 6.7: Sistema para determinar el punto de ebullición

### ● 6.3 Cuestionario

- ¿En qué consiste la destilación sencilla?
- ¿En qué tipo de sistemas se puede utilizar una destilación sencilla?
- ¿En qué consiste una destilación fraccionada?
- ¿Qué finalidad cumple una columna de fraccionamiento?
- ¿En qué consiste la destilación por arrastre de vapor?

- ¿Qué tipo de sustancias puede ser purificado mediante una destilación por arrastre de vapor?
- ¿Qué desventajas podría citar de la destilación por arrastre de vapor considerado como método de separación y purificación?
- ¿En qué consiste la destilación a presión reducida?





## 7.0 Métodos de extracción y agentes desecantes de compuestos orgánicos

### 7.1 Antecedentes teóricos

La extracción es una operación que tiene por objeto separar una sustancia de la matriz sólida o líquida que la contiene, mediante el uso de un disolvente inmisible con la matriz. Utilizando los métodos de extracción es factible aislar o separar y purificar diversos productos naturales tales como: vitaminas, alcaloides, grasas, hormonas, colorantes, etc.

La eficiencia de la separación utilizando estos métodos, depende de la diferencia en solubilidades de un componente en dos fases mutuamente inmiscibles. Suponga, por ejemplo, que se necesita extraer un sustrato de una solución acuosa. La primera elección que se debe hacer es la del segundo disolvente. Las características que debe tener este disolvente son: una baja solubilidad en el agua, un punto de ebullición bajo para facilitar su eventual eliminación y una alta capacidad de solvatación de la sustancia que se extrae. Para disminuir la solubilidad del sustrato orgánico en la solución acuosa, es una práctica habitual saturar esta solución con una sal, tal como el cloruro de sodio (NaCl).

### 7.1.1 Extracción discontinua:

Consiste simplemente en la extracción de un soluto desde una solución acuosa con un disolvente apropiado en un embudo de decantación (figura 7.1). Se tapa el embudo y se agita para mezclar ambas fases, y se abre la llave para eliminar sobrepresión de los disolventes en el interior del embudo. Posteriormente se separan ambas capas (o fases) colocando el embudo en un anillo y luego se retira la fase inferior a través de la llave del embudo. La extracción se debe repetir unas dos a tres veces utilizando pequeña cantidad de disolvente, reuniendo y secando las fases orgánicas con un agente desecante (ver tabla 7.2 de agentes desecantes); por ejemplo, el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  extrae pequeña cantidad de agua arrastrada por la fase orgánica y es eliminado o separado por filtración simple o bien por decantación. Se destila el disolvente, para obtener la sustancia deseada.

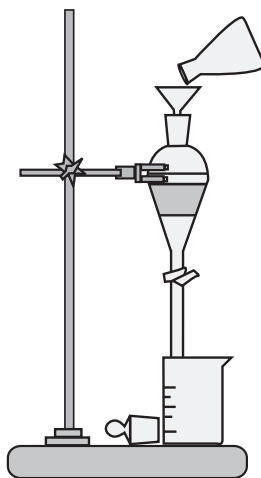


Figura 7.1: Extracción discontinua.

Debido a la agitación manual que se ejerce sobre el embudo de decantación en la extracción discontinua en algunos casos se producen **emulsiones**, en especial cuando el componente a extraer es de carácter básico (soluciones alcalinas). Estas emulsiones pueden ser eliminadas

por: (1) Agitando suavemente en forma circular las fases que están en el interior del embudo de decantación, manteniendo la posición vertical del embudo. (2) Introduciendo una varilla de vidrio en la emulsión y agitando hasta romper la emulsión. (3) Adicionando cloruro de sodio (NaCl) sobre la emulsión hasta saturar la fase acuosa. (4) Someter la emulsión a centrifugación. (5) Exponer la emulsión a ultrasonido.

### **7.1.2 Coeficiente de reparto:**

Cuando se agita una solución acuosa que contiene una sustancia orgánica con un disolvente orgánico o en el que la sustancia es al menos algo soluble, el compuesto se disuelve en cierta proporción en ambas fases. En este caso el componente se encuentra disuelto en un disolvente **A** (generalmente agua) y para extraerlo se utiliza un disolvente **B** (un solvente orgánico), los que son inmiscibles entre sí. Los disolventes **A** y **B** se agitan en un embudo de separación o embudo de decantación y se deja decantar hasta que se separen las dos fases o capas, permitiendo que la sustancia orgánica (soluta) presente se distribuya en las capas de acuerdo a la **solubilidad relativa**.

La relación que guardan las concentraciones del soluto en cada disolvente se denomina **Coeficiente de Distribución o de Partición, o de Reparto (Kd)**. Así, si  $C_A$  es la concentración del soluto (en gramos) en el disolvente **A**, y  $C_B$  es la concentración del mismo soluto en el disolvente **B**, entonces se tiene:

$$Kd = C_A / C_B = S_A / S_B$$

Donde  $S_A$  y  $S_B$  son las solubilidades relativas, que son proporcionales a  $C_A$  y  $C_B$ .

Los compuestos orgánicos como aldehídos, aminas, cetonas, ácidos orgánicos, etc., capaces de asociarse con el agua a través de puentes de hidrógenos, son parcialmente solubles en agua y en disolventes orgánicos; en estos casos pueden ser necesarias varias extracciones sucesivas para extraer la sustancia orgánica de la fase acuosa. La fórmula

que expresa este proceso de extracción es:

$$m_1 = \frac{Kd \cdot V_b \cdot m_2}{V_a + K_b \cdot V_b}$$

donde:

$m_1$  = masa de soluto extraídos en gramos

$m_2$  = masa de soluto en gramos

$V_a$  = volumen de A en mL

$V_b$  = volumen de B en mL

En general, la eficiencia de la extracción es mayor si el volumen total de solvente extractivo se divide en tres porciones equivalentes. En general se utilizan pequeñas cantidades de disolvente.

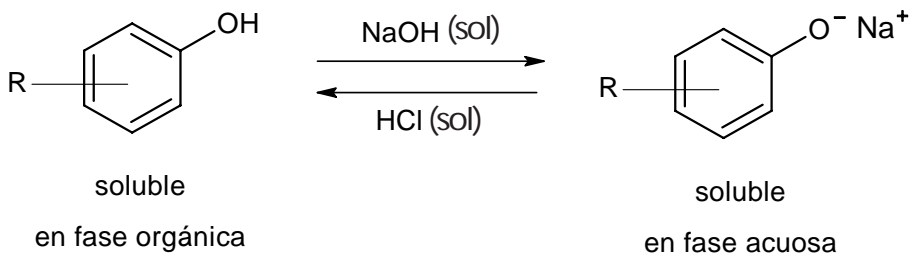
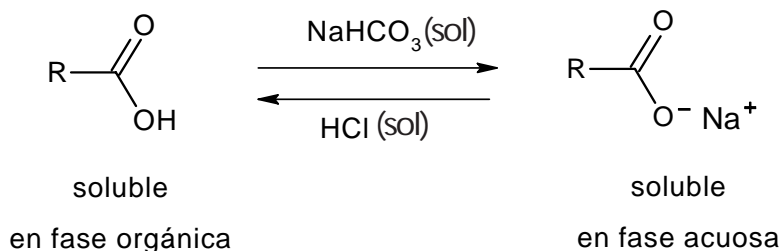
Los disolventes orgánicos más usados son: tolueno ( $C_6H_5-CH_3$ ), éter de petróleo (mezcla de alcanos de baja magnitud molecular y por consiguiente de bajo punto de ebullición), éter etílico ( $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$ ), diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), cloroformo ( $CHCl_3$ ), tetracloruro de carbono ( $CCl_4$ ), acetato de etilo ( $CH_3CO_2CH_2CH_3$ ) y alcohol n-butílico ( $CH_3CH_2CH_2CH_2-OH$ ). La elección del disolvente se realiza en cada caso en particular, teniendo en cuenta la solubilidad de la sustancia a extraer y la facilidad con que puede separarse el disolvente. El éter etílico es el más usado por la gran solubilidad que tienen los compuestos orgánicos y por su bajo punto de ebullición ( $35.0^\circ C$ ), pero su gran volatilidad y su fácil inflamabilidad exigen manejarlo con precauciones.

### **7.1.3 Extracción ácido – base:**

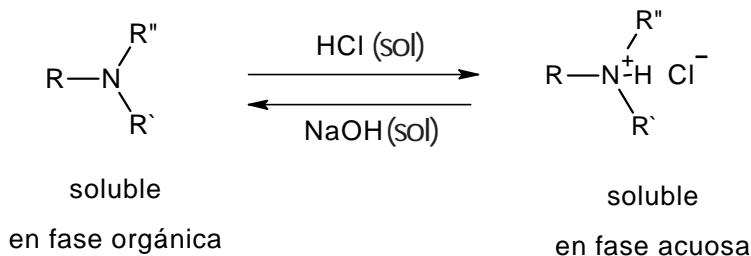
En algunos casos la extracción requiere del uso de soluciones acuosas ácidas o básicas, dependiendo del tipo de sustancia que se desee extraer, así por ejemplo:

- (a) En la separación, compuestos ácidos tales como los fenólicos de los ácidos carboxílicos, requieren llevar estas sustancias a estados

de sales solubles (forma iónica) en agua, y de esta manera son separados de la fase orgánica. El tratamiento con una solución de 10% de NaOH convierte estas sustancias en las sales solubles  $\text{Ar-O}^- \text{Na}^+$  y  $\text{R-CO}_2^- \text{Na}^+$ , de esta forma se pueden separar de otras sustancias orgánicas e impurezas. Para separaciones más específicas de este tipo de compuestos se puede analizar la magnitud pKa de cada uno de ellos. Es así como los ácidos carboxílicos presentan un pKa de 3-5 mientras que los compuestos fenólicos presentan un pKa de aproximadamente 10, por lo que los ácidos carboxílicos son más ácidos que los fenólicos y por lo tanto el uso de una base débil como el bicarbonato de sodio permitirá solo la formación de la sal soluble del ácido carboxílico (ión carboxilato), mientras que los fenólicos permanecerán en la fase orgánica. Una vez extraído el ácido carboxílico puede utilizarse una base fuerte como el NaOH para extraer los compuestos fenólicos. Las ecuaciones de equilibrio del principio presentado se muestran a continuación:



(b) En la separación de compuestos básicos, tales como las aminas ( $R_3N$ ), de otras sustancias neutras o ácidas, o bien para eliminar impurezas básicas, se utiliza ácido clorhídrico diluido, convirtiendo estos compuestos en los clorhidratos solubles en agua, también llamados hidrocloreuro ( $R_3NH^+Cl^-$ ). Las ecuaciones de equilibrio del principio presentado se muestran a continuación:



#### 7.1.4 Extracción continua:

Los métodos utilizados consisten en el tratamiento automático (continuo) del material sólido o líquido, con extracciones sucesivas en cantidades pequeñas de disolvente. Se aplica en general en aquellos casos en que:

- La extracción de una sustancia forma emulsiones intratables entre la solución acuosa y el disolvente.
- La sustancia orgánica es más soluble en agua que en el disolvente de extracción utilizado.
- También en aquellos en que la sustancia orgánica se encuentra en una matriz sólida.

En los dos primeros casos, los sistemas de extracción se pueden apreciar en la figura 7.1a y 7.1b, en las cuales se utilizan disolventes más ligeros y más pesados que el agua, respectivamente. En ambos casos el disolvente orgánico es destilado de modo continuo desde el balón de

la derecha hasta la condensación en el refrigerante de la izquierda. Las gotas del disolvente condensado ascienden (figura 7.1a) o descienden (figura 7.1b) a través del material a extraer disuelto en la fase acuosa, en cuyo paso extraen la sustancia orgánica y retornan al balón de destilación, en donde el disolvente es nuevamente destilado (evaporado) y la sustancia orgánica es concentrada en el balón. La extracción continúa en forma sucesiva.

Para el último caso es posible utilizar dos técnicas diferentes de extracción continua:

- Para sustancias aceitosas: el sistema utilizado es un equipo de extracción de aceites esenciales, el cual consiste en un arrastre de la esencia por el vapor de agua (arrastre con vapor), que asciende por un tubo hasta el condensador (refrigerante) y es separado en el tubo lateral (figura 7.1c).
- Otra técnica utilizada para sustancias solubles en solventes orgánicos y que se encuentran en alta concentración en el sustrato que las contiene, es la técnica de extracción en el equipo llamado «Soxhlet» (figura 7.1d), el cual está construido de tal modo que el disolvente llena la cámara de extracción y la solución resultante es sifonada al balón de destilación. El proceso se repite continuamente en forma automática hasta que la extracción es completada. La extracción con Soxhlet es especialmente útil en el aislamiento de productos naturales existentes en tejidos de animales o de plantas con un contenido de agua elevado y para lixiviar compuestos orgánicos de sales inorgánicas.

### **7.1.5 Agentes desecantes**

En las prácticas experimentales habituales de química orgánica es importante trabajar con sustancias orgánicas libres de agua o con cierta cantidad de humedad, ya que estas inhiben su purificación en los procesos de recristalización o bien en los procesos de destilación. Esto es debido a que pueden hidrolizar la sustancia o se destilan con el agua

a temperaturas diferentes de su punto de ebullición, lo que lleva a obtener constantes físicas diferentes en la caracterización de estas sustancias.

Los procesos de secado de sustancias orgánicas de uso común se dividen en secados por medios mecánicos y en secados con agentes químicos. Este último se divide en aquellos que reaccionan químicamente con el agua y aquellos que se combinan reversiblemente con el agua.

### ***A] Secado mecánico:***

En los sólidos que contienen cierto grado de humedad, esta puede ser eliminada por acción de la temperatura en una estufa conectada a una red de vacío o bien solubilizando el sólido en un disolvente de punto de ebullición bajo no miscible con el agua o que forme una mezcla azeotrópica, de tal manera que en el proceso de purificación por destilación se pueda extraer el agua. Por ejemplo, el benceno forma una mezcla azeotrópica con el agua que destila a 69.3°C. Para el agua contenida en sustancias líquidas en forma de emulsiones se puede eliminar por destilación, congelación, filtración o centrifugación, y el agua disuelta en sustancias líquidas se elimina por destilación o congelación.

### ***B] Secado Químico:***

Un buen desecante químico debe tener las siguientes condiciones: (1) No reaccionar con la sustancia orgánica a secar; (2) Ser eficiente o de gran poder desecante, es decir, eliminar el agua completamente o casi completamente; (3) Gran capacidad de desecación, es decir, eliminar una gran cantidad de agua por unidad de masa de desecante; (4) De secado rápido; (5) De fácil separación por decantación o filtración.

### ***C] Agentes desecantes químicos no reversibles:***

Los desecantes no reversibles son aquellos que reaccionan químicamente formando un nuevo compuesto que incorpora en su



estructura la molécula de agua y son estables a altas temperaturas. La purificación de la sustancia orgánica se realiza generalmente por destilación.

*Los principales desecantes químicos no reversibles que se utilizan son:*

*Anhídrido fosfórico ( $P_2O_5$ ):* Reacciona con el agua y forma ácido fosfórico en alguna de sus variedades, dependiendo del contenido de agua presente en la sustancia orgánica. Elimina el agua con eficiencia y rápidamente, pero es difícil de manejar y es de costo elevado. Generalmente se emplea en los tratamientos secundarios de secado debido a su alto costo y para obtener un alto grado de secado. El anhídrido fosfórico se utiliza para secar hidrocarburos y sus derivados halogenados simples, nitrilos y éteres, pero no se debe emplear para alcoholes, cetonas, aminas y ácidos.

*Sodio metálico (Na):* Reacciona con el agua para formar hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso. Su eficacia aumenta considerablemente cuando se usa en forma de un hilo muy fino, ya que aumenta la superficie de contacto. Se utiliza solamente para secar éteres, alcanos e hidrocarburos aromáticos. Se recomienda utilizar primero cloruro de calcio, sulfato de magnesio II, para eliminar una parte importante de agua, ya que el sodio metálico reacciona violentamente con ésta; por ello se debe manejar con precaución. Los residuos de sodio deben ser destruidos con pequeñas cantidades de etanol o bien metanol.

*Hidruro de calcio ( $CaH_2$ ):* Reacciona con el agua para formar hidróxido de calcio e hidrógeno gaseoso. Es un desecante poderoso y de gran capacidad ya que 1.0 mol (41.0 g) de hidruro de calcio reacciona con 2.0 mol (36.0 g) de agua. Esta eficiencia aumenta con la temperatura. Se utiliza principalmente para eliminar trazas de agua desde sustancias gaseosas, de éteres y de aminas terciarias.

*Óxido de calcio (CaO):* Reacciona con el agua para formar una mezcla de óxido-hidróxido de calcio. Se utiliza para el secado de alcoholes de masa molar baja. Los alcoholes se llevan a ebullición junto con el óxido

de calcio en un sistema de reflujo, y luego se separa el producto seco por destilación.

La capacidad de desecación de los diversos agentes desecantes químicos no reversibles dependen de la estequiometría de sus reacciones con el agua, y su eficiencia depende del punto de equilibrio de la reacción.

En la tabla 7.1 se resumen los agentes desecantes no-reversibles más utilizados para secar diferentes clases de compuestos orgánicos.

<i>Agente desecante</i>	<i>Compuestos orgánicos</i>
Sodio metálico (Na)	Éteres, hidrocarburos aromáticos, alcanos
Hidruro de calcio (CaH <sub>2</sub> )	Éteres, aminas terciarias
Pentóxido de fósforo anhidro (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Hidrocarburos, derivados halogenados, éteres, nitrilos
Óxido de calcio (CaO)	Alcoholes de baja masa molar

Tabla 7.1: Agentes desecantes no-reversibles

### ***D] Formación de hidratos en el proceso de secado***

Los desecantes de uso habitual en los laboratorios de química orgánica son aquellos que se combinan con el agua para formar hidratos. Su eficiencia está en directa relación con la estequiometría de la formación del hidrato y también depende de la tensión de vapor en el equilibrio de la reacción a la temperatura de secado. Estos hidratos pueden ser separados de la sustancia seca por filtración o bien por decantación, y no por destilación, debido a que una gran cantidad del agua de hidratación se destilaría junto a la sustancia orgánica que se desea secar. Para conseguir la máxima eficiencia del agente desecante, es una buena práctica realizar el secado a baja temperatura con agitación constante con una varilla de vidrio, para alcanzar el equilibrio y por ende acelerar la velocidad de secado. También se recomienda realizar el proceso de secado con pequeña cantidad de agente desecante en etapas separadas; de esta forma se conseguirá eliminar mayor cantidad de agua y el proceso de secado será más eficiente. Además, resulta ventajoso eliminar la mayor cantidad de agua con un desecante de gran capacidad

y de bajo costo como es el sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), y luego completar el proceso con un agente desecante de gran eficiencia como es el sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ).

A continuación se presentan una serie de agentes desecantes que forman hidratos y que son de uso común en los laboratorios de química orgánica:

*Cloruro de calcio anhidro ( $\text{CaCl}_2$ ):* Posee gran capacidad y es barato, pero la velocidad de reacción para conseguir el equilibrio en la formación del hidrato es bastante lenta y moderadamente eficaz. Se recomienda como agente preliminar en las etapas de secado por su baja eficiencia; es particularmente usado en el secado de hidrocarburos y sus derivados halogenados y para éteres. No se recomienda para ácidos carboxílicos y fenoles, ya que se encuentran contaminados, por lo general, con trazas de cal (óxido de calcio,  $\text{CaO}$ ). Tampoco es usado para alcoholes, fenoles, cetonas, aminas, aminoácidos, amidas y algunos aldehídos y ésteres, ya que forman sustancias complejas con estas funciones orgánicas.

*Sales anhidras neutras:* Tales como el sulfato de sodio, sulfato de magnesio y el sulfato de calcio, son insolubles e inertes en las sustancias orgánicas líquidas, por lo que se utilizan como agentes desecantes generales para la formación de hidratos en el proceso de secado de cualquier tipo de sustancia orgánica líquida.

*Sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ):* Presenta gran capacidad de hidratación hasta un decahidrato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ) a  $33.0^\circ\text{C}$  y es relativamente barato. Sin embargo es de baja eficiencia y lento, y en general no se recomienda para el secado de sustancias tales como benceno, tolueno y cloroformo, en los que el agua se disuelve muy poco. En general se utiliza como agente desecante primario para eliminar gran cantidad de agua, en especial en soluciones etéreas.

*Sulfato de magnesio anhidro ( $\text{MgSO}_4$ ):* Es un agente desecante de gran capacidad y eficiencia, ya que consigue el equilibrio de formación del

hidrato rápidamente, y es relativamente barato. Es usado como agente desecante general para todas las sustancias orgánicas líquidas.

*Sulfato de calcio anhidro ( $\text{CaSO}_4$ ):* Es un agente desecante muy eficaz, ya que alcanza el equilibrio de formación del hidrato rápidamente, pero tiene poca capacidad de secado. Con frecuencia se utiliza en los procesos secundarios de secado.

*Hidróxido de sodio anhidro ( $\text{NaOH}$ ) y de potasio anhidro ( $\text{KOH}$ ):* En especial el de potasio, son agentes desecantes para aminas debido a su fuerte basicidad, y no se utiliza para el secado de otras sustancias orgánicas líquidas.

*Carbonato de potasio anhidro ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ):* Tiene una capacidad y eficiencia moderada, y alcanza el equilibrio lentamente. Es utilizado con frecuencia como agente desecante para cetonas, ésteres, alcoholes y aminas, especialmente como agente primario de secado. Es un reactivo de carácter básico y es incompatible con compuestos de carácter ácido tales como ácidos carboxílicos y fenoles.

En la tabla 7.2 se resumen los agentes desecantes que forman hidratos reversibles más utilizados para secar diferentes clases de compuestos orgánicos.

Tabla 7.2: Agentes desecantes reversibles

Agente desecante anhidro	Compuestos orgánicos
$\text{MgSO}_4$ ; $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Universal
$\text{CaCl}_2^*$	Hidrocarburos, derivados halogenados, éteres
$\text{NaOH(s)}$ ; $\text{KOH(s)}$	Aminas
$\text{K}_2\text{CO}_3$ ; $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Cetonas, ésteres, alcoholes, aminas

\* No se debe utilizar para ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, cetonas, amidas y ésteres.

Los llamados **gel de sílice y tamices moleculares** son agentes adsorbentes de humedad altamente eficientes de sustancias gaseosas, capaces de atrapar agua en su superficie. Son en general derivados de sílice especialmente tratados de una serie de silicatos de calcio y de sodio, cristalinos y muy porosos que han sido deshidratados. Los tamices moleculares son principalmente zeolitas con un tamaño de poro variable que se elige en función del tamaño de la sustancia que se quiere adsorber. En general se utilizan tamices con un tamaño de poro de 3-4 nm.

## ● 7.2 Parte Experimental: Experimento E 5

En el presente experimento se utilizarán productos naturales tales como clavos de olor, hojas de té, cáscaras de naranjas y zanahoria, de los cuales extraeremos eugenol, cafeína, limoneno y carotenos respectivamente. Las estructuras se muestran en la figura 7.2 y las principales propiedades físicas se presentan en la tabla 7.3.

El trabajo experimental se ha dividido en: **extracción discontinua** para extraer eugenol y cafeína, y **extracción continua** para extraer limoneno y carotenos.

Para la extracción de eugenol y limoneno la literatura química recomienda destilación por arrastre de vapor, pero en este experimento utilizaremos un equipo de destilación simple modificado (figura 7.5) para arrastrar y extraer eugenol del producto natural macerado en abundante agua, y un equipo de extracción de aceites «Dean-stark modificado» (Figura 7.1c) para la extracción del aceite orgánico «limoneno».

### 7.2.1 Objetivo

- Aprender y aplicar las diferentes técnicas de extracción, separación y purificación de productos naturales.

## 7.2.2 Procedimiento experimental

### A] Separación de eugenol por extracción discontinua

- Arme un equipo de destilación simple utilizando un balón de destilación de 250 mL de dos cuellos e introduzca 10.0 gramos de clavos de olor; luego agregue suficiente agua destilada hasta sobrepasar el nivel de la manta calefactora y adapte un embudo de goteo con agua destilada. Encienda la manta calefactora con energía máxima y comience la destilación recogiendo el destilado en un matraz de Erlenmeyer, el que contendrá agua y el principal constituyente «eugenol». En caso de ser necesario agregue lentamente agua (gota a gota) al balón de destilación desde el embudo de goteo para mantener el volumen constante.
- Finalice la destilación una vez que haya recogido 100 mL de destilado.
- Transvase el destilado en un embudo de decantación y agregue 10.0 mL de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) o diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Agite y elimine la sobre tensión de los disolventes, abriendo la llave del embudo de decantación. Luego deje quieta ambas fases hasta que queden separadas completamente y retire la fase orgánica (inferior).
- Repita dos veces la extracción con 10.0 mL del disolvente, siguiendo el procedimiento anterior. Reúna la fase orgánica en un matraz de Erlenmeyer.
- Adicione sulfato de sodio anhidro (una punta de una espátula) a la fase orgánica hasta que la solución quede transparente, agite con una varilla de vidrio (baqueta). El sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sirve como absorbente de agua de la fase orgánica.
- Luego separe la fase orgánica del sulfato de sodio por decantación o bien por filtración simple y concentre la fase orgánica (bajo campana de extracción) hasta un volumen de 5.0 mL. Puede utilizar aire caliente. Luego rotule el concentrado y guárdelo para el práctico de cromatografía, donde usted podrá caracterizarlo.
- Si el volumen de la fase orgánica es más de 50 mL concéntrela por destilación simple.

## ***B] Separación de cafeína por extracción discontinua***

- Caliente 150 mL de agua destilada hasta aproximadamente 90°C y agregue 10.0 g de hojas de té; agite con una baqueta durante un minuto (no hierva la mezcla para evitar la extracción de taninos). Luego filtre la mezcla en un embudo de filtración simple y enfríe el filtrado.
- Trasvase el filtrado a un embudo de decantación y adicione 15.0 mL de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ). Agite vigorosamente eliminando la sobre presión. Deje decantar para separar las fases.
- Retire la fase orgánica (inferior) en un vaso de precipitado de 100 mL.
- Repita la extracción de la fase acuosa dos veces con 15.0 mL de  $\text{CHCl}_3$ . Reúna las fases orgánicas y elimine la fase acuosa.
- *Eliminación de taninos:* Transvase la fase orgánica al embudo de decantación y adicione 20.0 mL de solución acuosa de NaOH 6M, agite, elimine la sobre presión y deje decantar.
- Retire la fase acuosa del embudo de decantación y lave nuevamente la fase orgánica con 20 mL de NaOH 6M.
- Luego, lave nuevamente la fase orgánica con 40 mL de agua destilada. Deje reposar, elimine la fase acuosa.
- Trasvase la fase orgánica a un vaso de precipitado de 100 mL, limpio y seco. Adicione una punta de espátula de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y agite con una varilla de vidrio; deje decantar por unos minutos y separe la fase orgánica por decantación. Repita esta operación una vez más. Transfiera el sobrenadante a un vaso de precipitado de 100 mL previamente masado (pesado), y concentre la fase orgánica (bajo campana de extracción) con aire caliente hasta un volumen de 1.0 mL. Determine la cantidad de cafeína extraída por diferencia de masas. Tenga cuidado al concentrar la fase orgánica ya que finalizada la evaporación del cloroformo, es posible que la cafeína sublime.
- El compuesto obtenido deberá rotularlo y guardarlo para el práctico de cromatografía, donde usted podrá caracterizarlo.

### C] Separación de carotenos por extracción continua

- Tome 1 a 2 zanahorias frescas picadas en trozos pequeños o rayadas y deposítelas en el interior de un cartucho o dedal de papel filtro.
- Deposite el cartucho en el interior del equipo de extracción continua llamado Soxhlet, el cual debe ser montado tal como se muestra en la figura 7.2d.
- Llene el balón de destilación hasta más de la mitad con éter de petróleo y agregue perlas de ebullición (3 ó 4) o bien trozos de porcelana.
- Conecte el agua al refrigerante y encienda la manta calefactora; comience la destilación del disolvente, el cual será colectado en la cámara de extracción. Cuando el nivel de disolvente dentro de la cámara de extracción se iguale con el nivel superior del sifón, se producirá el transvase del disolvente hacia el balón de destilación. Este proceso se repite automáticamente y en forma controlada hasta que todo el material extraíble pase al disolvente; esto ocurre en aproximadamente 60 minutos.
- Finalizada la extracción, desconecte la manta calefactora y deje enfriar el sistema. Saque con cuidado el cartucho con la muestra y déjela secar en la campana de extracción.
- Para concentrar la solución orgánica que contiene los carotenos, utilice destilación simple, luego rotule el concentrado como caroteno y guarde para ser analizado y caracterizado en el práctico de cromatografía.

### D] Separación de limoneno por extracción continua

- Arme el equipo de extracción de aceite «Dean-Stark modificado» (ver figura 7.2c).
- Adicione 150g de cáscaras de naranja (previamente maceradas) al balón de destilación de 500 mL y complete con agua destilada hasta sobrepasar el nivel de la manta calefactora.
- Encienda la manta calefactora y comience a destilar el agua hasta llenar el tubo colector de aceite orgánico.
- El proceso continúa automáticamente llenando el tubo colector y el balón de destilación por trasvase de agua destilada proveniente del



tubo colector.

- En el tubo colector se formarán dos fases: la superior corresponde al limoneno y la inferior es agua destilada. Finalice el proceso una vez que haya obtenido suficiente esencia de limoneno.
- Luego retire la esencia de limoneno y adicione una punta de espátula de sulfato de sodio anhidro y decante la esencia. Repita esta operación hasta obtener una solución transparente.
- Rotule y guarde la esencia de limoneno, para analizarla y caracterizarla en el práctico de cromatografía.

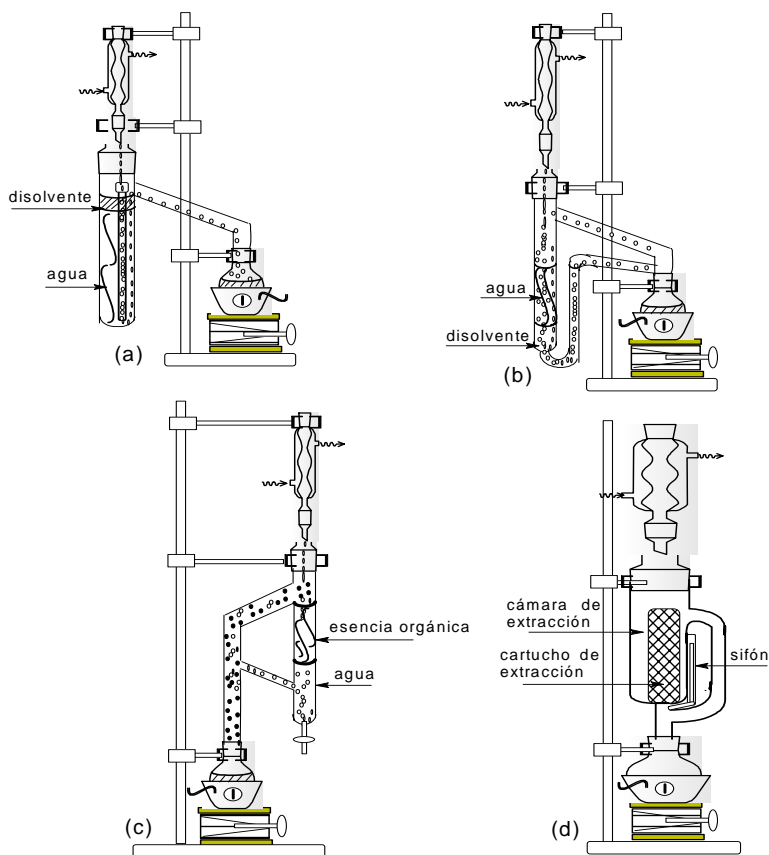
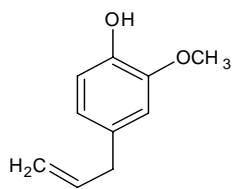
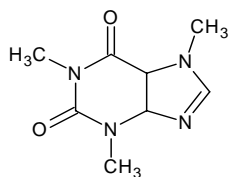


Figura 7.2: Sistemas de extracciones: (a) Para disolventes más ligeros que el agua. (b) Para disolventes más pesados que el agua. (c) Sistema

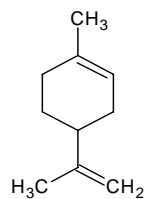
de extracción de aceite «dean-stark modificado». (d) Sistema «Soxhlet».



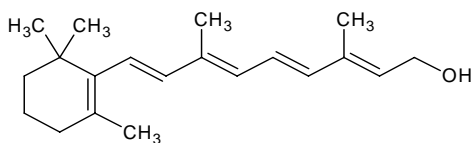
Eugenol



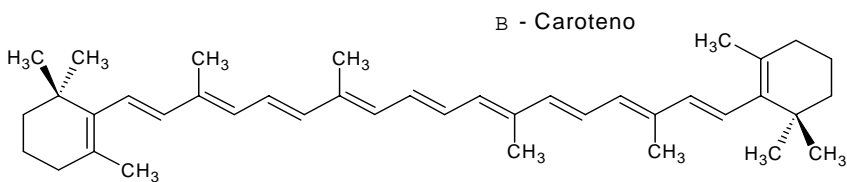
Cafeína



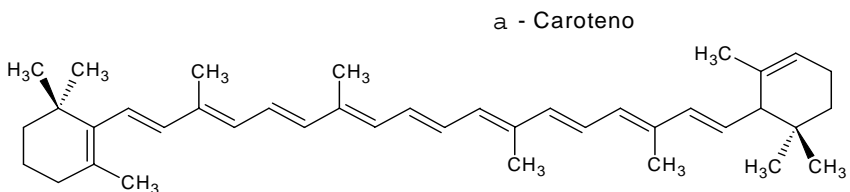
Limoneno



Vitamina A



B - Caroteno



a - Caroteno

Figura 7.2: Ejemplo de compuestos orgánicos extraídos de fuente natural.

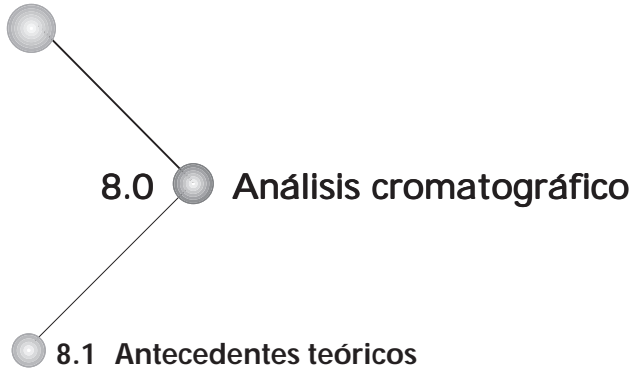
Tabla 7.3: Propiedades de los compuestos extraídos desde fuentes naturales.

	Productos extraídos de fuente natural			
	<i>Eugenol</i>	<i>Cafeína</i>	<i>Limoneno</i>	<i>b-Caroteno</i>
<i>Fuente</i>	<i>clavos de olor</i>	<i>hojas de té</i>	<i>limón</i>	<i>zanahoria</i>
<i>Fórmula</i>	$C_{10}H_{12}O_2$	$C_8H_{10}N_4O_2$	$C_{10}H_{16}$	$C_{40}H_{56}$
<i>M (g/mol)</i>	164.20	194.12	136.24	536.88
<i>Pebull. (°C)</i>	255.0°	—	175.5°-176.5°	—
<i>P. fusión (°C)</i>	-9.1°/-9.2°	238.0°	—	183.0°(t. sell)
<i>P.sublim. (°C)</i>	—	178°	—	—
<i>d (g/mL)</i>	1.0664 <sup>20/4</sup>	1.23 <sup>18/4</sup>	0.8402 <sup>20.85/4</sup>	1.00 <sup>20/20</sup>
<i>Estado</i>	<i>líquido</i>	<i>sólido</i>	<i>líquido</i>	<i>sólido</i>
<i>Nombre IUPAC</i>	2-metoxi-4-(2-propenil)-4-alil-2-metoxifenol	3,7-dihidro-1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6-diona	1-metil-4-(1-metiletetil)ciclohexeno	b,b-caroteno
<i>Nombre común</i>	Alilguiacol, ác. eugeníco, ác. Cariofílico	cafeína	Cineno, cajeputeno, kautschina	carotabeno, provateno, solateno
<i>Solubilidad</i>	Insoluble: H <sub>2</sub> O Soluble R-OH, CHCl <sub>3</sub> , éter	Ins.: éter de p. Sol.: Py, H <sub>2</sub> O (100°), CHCl <sub>3</sub>	Insoluble:H <sub>2</sub> O Soluble:R-OH	Ins.: H <sub>2</sub> O, ác. y alcalis. Sol. CS <sub>2</sub> , éter, CHCl <sub>3</sub> , Bz

### ● 7.3 Cuestionario

- Explique el proceso de extracción y las características del solvente que se debe utilizar.
- ¿En qué consisten los procesos de extracción continua y discontinua?

- ¿Por qué siempre se debe retirar la tapa del embudo de decantación cuando se está separando una de las fases?
- ¿Qué desventajas puede presentar un disolvente cuya densidad fuese muy semejante a la del agua?
- ¿Por qué se debe secar la fase orgánica antes de guardarla?



## 8.0 Análisis cromatográfico

### 8.1 Antecedentes teóricos

La Cromatografía (del griego: chroma graph, color escritura) es esencialmente un método físico de separación que permite separar, aislar, purificar e identificar los componentes de una mezcla de compuestos químicos. La muestra es distribuida entre dos fases, una estacionaria (o «lecho estacionario») y otra móvil que se mueve por percolación a través de la fase estacionaria, de tal forma que cada uno de los componentes de la mezcla es selectivamente retenido por la fase estacionaria. Este proceso cromatográfico tiene lugar como resultado de las adsorciones y desorciones durante el movimiento de los componentes de la mezcla a lo largo de la fase estacionaria, alcanzándose la separación gracias a las diferencias en los coeficientes de distribución de los distintos componentes de la mezcla.

#### **8.1.1 Clasificación de los métodos cromatográficos**

La clasificación general de los diferentes métodos cromatográficos se muestran en la tabla 8.1. Cada una de estas clasificaciones se explican: *De acuerdo a los principios físicos involucrados en la separación:*

**A] Cromatografía de adsorción:** la fase estacionaria es un adsorbente y la separación se basa en repetidas etapas de adsorción – desorción.

**B] Cromatografía de partición:** la separación no se basa en la adsorción, sino en una verdadera partición entre la fase móvil y la fase estacionaria.

En cuanto a estos dos primeros tipos, no siempre puede asegurarse cuál de los procesos implicados (adsorción o partición) desempeñan el papel más importante. Por esta razón, en la práctica se definen dos o más tipos, según sea la polaridad relativa de las dos fases: cromatografía en **fase normal** y cromatografía en **fase inversa**.

Método cromatográfico	Tipo	Fase estacionaria	Fase móvil
Adsorción, Partición, Exclusión	líquido - sólido	Sólido inerte como gelicagel o alúmina	disolvente
Intercambio iónico	Intercambio iónico	Resina cambiadora	solución acuosa
Líquido - líquido	líquido - líquido	líquido adsorbido en un soporte sólido	líquido
Gaseosa	Gas - líquido	película de líquido adsorbida sobre un soporte sólido	gas

Tabla 8.1: Clasificación de métodos cromatográficos.

En la cromatografía en **fase normal** el lecho estacionario es de naturaleza fuertemente polar (por ejemplo sílice) y la fase móvil es apolar (por ejemplo n-hexano o éter de petróleo). Las muestras polares quedan retenidas en la fase estacionaria durante tiempos mayores que los materiales menos polares o apolares.

La cromatografía en **fase inversa** es exactamente a la inversa; el lecho estacionario es de naturaleza apolar (hidrocarburo), mientras la fase móvil es un líquido polar, normalmente agua o un alcohol; en este caso, cuanto más apolar sea la muestra, mayor será la retención en la fase estacionaria.

Algunas veces se puede modificar la fase móvil para ajustar su polaridad. En fase normal, puede hacerse por adición de una sustancia más polar,

en tanto que en fase inversa el aditivo será una sustancia menos polar. En la figura 8.1 se representan estas dos técnicas al tiempo que se indica el orden de elución de los distintos componentes de una muestra, en función de sus diferentes polaridades.

**C] Cromatografía de intercambio iónico:** El lecho estacionario tiene una superficie cargada iónicamente, con carga contraria respecto a la muestra. Esta técnica se usa casi exclusivamente con muestras iónicas o ionizables. Cuanto mayor sea la carga de la muestra, más fuertemente será atraída hacia la superficie iónica y, por tanto, más tiempo tardará en ser eluída. La fase móvil es un tampón acuoso, en el que el pH y la polaridad se utilizan para controlar el tiempo de elución.

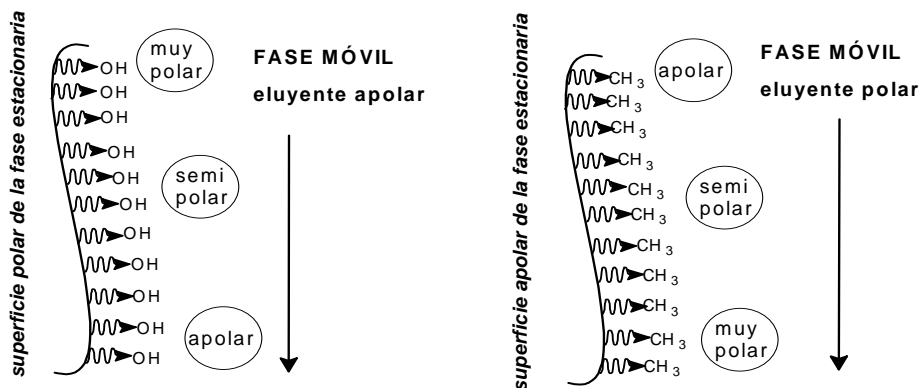


Figura 8.1: Ilustración gráfica de la cromatografía líquida en fase normal y en fase inversa. Los círculos representan los tipos de compuestos presentes en la muestra, y su posición relativa en la dirección del flujo de la fase móvil indica el orden de elución.

**D] Cromatografía de exclusión:** Se rellena la columna con un material que posea poros de dimensiones comprendidas entre ciertos límites, con lo que la muestra es retenida o filtrada según sea su tamaño molecular. Por razones fundamentalmente históricas, esta técnica se

llama también filtración sobre geles o cromatografía sobre geles, aunque en la actualidad la fase estacionaria no queda restringida a un «gel».

*De acuerdo a la naturaleza de la fase estacionaria que se utiliza:*

De esta manera se tiene: Cromatografía en Columna (CC), en Papel (CP), en Capa Fina (CCF o TLC), de Gas (CG), Líquida de Alta Eficiencia (CLAE o HPLC). Estas dos últimas técnicas corresponden a ramas específicas de la Cromatografía en Columna.

*De acuerdo al tipo de fase móvil que se utiliza:*

De esta forma se tiene: La cromatografía gaseosa, en donde la fase móvil es un gas; mientras en la cromatografía líquida, que es la que nos ocupa, es un líquido.

Según los distintos criterios de clasificación anteriormente expuestos, los procesos de cromatografía los estudiaremos de acuerdo a la fase estacionaria utilizada. De esta forma los clasificaremos en cromatografía en columna y papel.

### **8.1.2 Cromatografía en Columna:**

El equipo básico consiste normalmente en un tubo de vidrio con un estrechamiento en un extremo (columna cromatográfica), en cuyo interior se encuentra la fase estacionaria. Es importante que esta fase conste de partículas uniformes, dispuestas de manera homogénea y sin burbujas de aire. El solvente (fase móvil) debe encontrarse siempre por encima del nivel de la fase estacionaria, para que esta no llegue a secarse. La figura 8.2 presenta una columna cromatográfica. La fase estacionaria se conserva en la columna por medio de un tapón de lana de vidrio (cuya característica principal es ser inerte y no ser absorbente). La llave de salida de la columna sirve para controlar la velocidad de flujo del solvente.

El flujo del solvente de la columna debe ser bastante lento (una gota cada 2 segundos). Si la velocidad de goteo es rápida, puede controlarse utilizando en el extremo de la columna una llave o tubo de goma con



una pinza. Si la velocidad de goteo es demasiado lento, puede aplicarse succión (vacío) en el extremo inferior de la columna o en forma alternativa puede aplicarse una presión en la parte superior de la columna (es preferible utilizar esta última técnica ya que no perturba la carga).

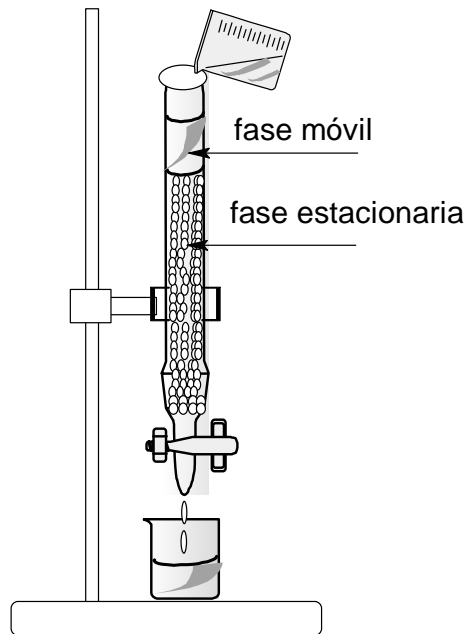


Figura 8.2: Columna cromatográfica

### **8.1.3 Cromatografía en Papel:**

Corresponde a una microtécnica particularmente útil ya que permite la separación de la muestra en cantidades del microgramo al miligramo. La forma más elemental de la cromatografía sobre papel es la ascendente, en la cual se trabaja con una tira de papel filtro (especial para cromatografía) de unos 9 X 3 cm. Sobre el papel se dibuja con lápiz grafito una línea base a todo lo ancho (aproximadamente de 2 cm

sobre el extremo inferior). Sobre esta línea se colocan gotas de la muestra lo más concentrada posible. Posteriormente la tira de papel se coloca en el interior de un recipiente de vidrio (cubeta o cámara de desarrollo) que contenga al solvente, de tal forma que el extremo de la tira quede en contacto con este, sin tocar las manchas de las muestras. Es importante que la tapa de la cubeta cierre perfectamente para asegurar una atmósfera totalmente saturada con el vapor del solvente (figura 8.3).

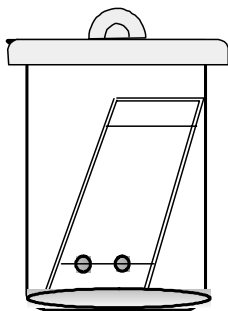


Figura 8.3: Sistema general para cromatografía en papel y capa fina.

La condición porosa del papel permite por capilaridad el desplazamiento del solvente hacia arriba arrastrando los distintos componentes de la muestra de acuerdo a sus adsorbatividades. En un comienzo, el flujo del solvente es rápido pero posteriormente se vuelve más lento, deteniéndose totalmente cuando la fuerza debida a la capilaridad se equilibra con la acción de la gravedad.

Cuando el solvente ha llegado a una altura conveniente, se saca el papel de la cubeta, se marca con un lápiz la posición del frente del solvente y se deja secar. Si la mezcla original se ha aplicado en forma de gota concentrada, los componentes individuales aparecen como una serie de manchas separadas, las que, si son incoloras, pueden revelarse según técnicas que se describirán más adelante.

### 8.1.4 Constante de corrimiento ( $R_f$ )

La **constante de corrimiento ( $R_f$ )** es la relación  $a/v$  del compuesto A y describe la distancia recorrida ( $a$ ) en relación al frente del solvente ( $v$ ), ver figura 8.4. Es decir:

$$R_f = a / v$$

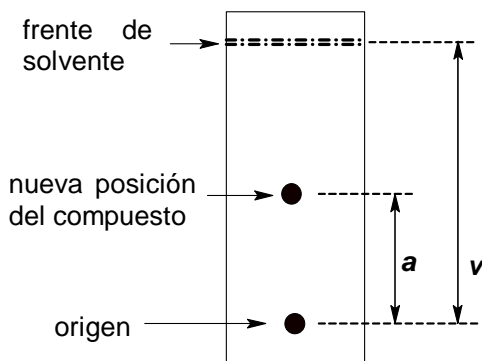


Figura 8.4: Placa cromatográfica desarrollada (cromatoplaca).

El  $R_f$  es una constante física para un compuesto dado, suponiendo que se especifiquen las condiciones cromatográficas (por ejemplo solvente, temperatura y naturaleza de la fase estacionaria). Esto significa que una vez que se ha calibrado un método para compuestos conocidos, cuyo  $R_f$  se ha determinado en las condiciones especificadas, puede emplearse posteriormente para el análisis cualitativo de una mezcla de compuestos. Hasta el momento se ha escrito de cromatografía ascendente sobre papel; sin embargo, nombraremos algunas variantes que puede presentar este método:

### 8.1.5 Cromatografía múltiple:

Si en lugar de utilizar una tira de papel se utiliza una lámina completa, entonces pueden verificarse consecutivamente un conjunto de muestras en las mismas condiciones de solvente y temperatura.

### **8.1.6 Cromatografía descendente:**

En este tipo de método, el solvente fluye de arriba hacia abajo y no existe límite teórico para el tiempo de desarrollo. Se emplea el mismo tipo de cubeta que en el método ascendente con la excepción que debe incorporarse un recipiente para el solvente en el borde superior de la cubeta.

### **8.1.7 Cromatografía bidimensional:**

Cuando se encuentran presentes muchos compuestos en una muestra, es difícil diferenciar manchas que presentan  $R_f$  similares. La resolución de este tipo de manchas se puede mejorar considerablemente volviendo a cromatografiar la mezcla separada perpendicularmente a la primera dirección de desarrollo, empleando un solvente distinto al del primer caso.

### **8.1.8 Cromatografía circular horizontal:**

Esta técnica requiere de un papel filtro circular sujeto horizontalmente en un sistema cerrado (con el fin de evitar la evaporación del solvente). Una forma de hacer llegar continuamente el solvente al centro del papel consiste en cortar una lengüeta en el centro del papel y sumergirla en el solvente.

### **8.1.9 Cromatografía en capa fina:**

En este método, la fase estacionaria está depositada sobre una placa soporte (que puede ser de vidrio, aluminio o plástico) en forma de capa fina y uniforme, practicándose las operaciones cromatográficas en forma similar a la cromatografía ascendente en papel (figura 8.3). La fase estacionaria puede escogerse con una amplia gama de posibilidades como en la cromatografía en columna, siendo la naturaleza de la separación casi la misma; por esta razón la cromatografía en capa fina se considera como una columna abierta.

Las separaciones en capa fina tienen ciertas ventajas sobre la cromatografía en columna y papel, las cuales pueden resumirse en:

- *Gran posibilidad de elección de la fase estacionaria:* El método puede emplearse en cromatografía de absorción, partición o intercambio iónico. De esta manera entre los materiales a utilizar se encuentran: Alúmina, Gel de Sílice (Silicagel), Kieselguhr, Celulosa acetilada, etc.
- *Tiempo de desarrollo corto:* La fase estacionaria se prepara con materiales finamente pulverizados los cuales succionan al solvente a gran velocidad, siendo el tiempo de desarrollo mucho menor en relación con la cromatografía de papel.
- *Fácil recuperación de los componentes separados:* El material pulverizado que recubre las placas se separa fácilmente con un cuchillo o espátula; lo cual significa que una mancha o zona del cromatograma puede separarse cuantitativamente disolviendo el compuesto en un solvente adecuado para un análisis espectrofotométrico.
- *Sensibilidad:* En este tipo de cromatografía se logran separaciones extremadamente nítidas. El aumento en sensibilidad es del orden de 10 a 100 veces, pudiendo analizar por este método fracciones del orden del microgramo (mg) para muchos tipos de compuestos.
- *Espesor variable de la capa fina:* El espesor usual de la capa absorbente depositada es de 250 micrones para análisis cualitativo. Sin embargo, los dispositivos comerciales permiten la extensión de capas de mayor espesor, hasta llegar a un máximo de 2 milímetros.
- *Revelados de los compuestos separados:* A longitudes de onda próximas a 260 nanómetros (nm), luz ultravioleta, muchos compuestos orgánicos absorben luz o se vuelven fluorescentes. La fluorescencia frecuentemente destaca las manchas como áreas amarillo – verdosas, azules, mientras que las especiales que absorben UV se detectan como manchas negras sobre un fondo fluorescente azulado que normalmente presenta el cromatofolio de papel. La detección de compuestos fluorescentes en cromatografía de capa fina bajo la luz UV es más fácil que sobre papel, ya que el fondo inorgánico no es fluorescente. Un método más común de revelar

manchas incoloras es tratar el cromatograma con un reactivo que forme un compuesto coloreado con el grupo funcional investigado (así los compuestos ácido o alcalinos pueden revelarse por tratamiento con un colorante indicador ácido – base). El agente de detección puede utilizarse en forma de pulverización fina con atomizador o en forma de baño, siendo de mayor frecuencia el primero.

Sin embargo, el mayor mérito de la cromatografía en capa fina radica en el hecho de que pueden ser utilizados vigorosos medios de detección (incluyendo la aplicación de calor o de agentes corrosivos), sin alterar la fase estacionaria inerte. Uno de los métodos más comúnmente utilizados es pulverizar ácido sulfúrico 10% y después calentar el cromatofolio en estufa hasta que ocurra la carbonización. Este método no solo tiene la ventaja de ser extremadamente sensible, sino que es general para todos los compuestos orgánicos.

## ● 8.2 Parte Experimental: Experimento E 6

En el presente trabajo experimental utilizaremos los productos obtenidos de las extracciones de zanahoria (carotenos), clavos de olor (eugenol), cáscaras de naranja (limoneno), y té o hierba mate (cafeína). Las estructuras y propiedades físicas se presentan en el experimento E 5.

### **8.2.1 Objetivo**

· Aplicar las técnicas de cromatografía en columna (CC) y en capa fina (CCF) en soporte de silicagel, para separar e identificar compuestos orgánicos.

### **8.2.2 Procedimiento experimental**

#### **A] Separación e identificación por cromatografía en capa fina.**

· Tome un cromatofolio (placa plástica o bien de aluminio) de silicagel y recorte tres trozos de aproximadamente 7.0 x 3.0 cm (placa cromatográfica).

- Marque 4 puntos X distantes con lápiz grafito paralelos a la base a una distancia de 1 cm, para cada placa cromatográfica.
- Con la ayuda de un capilar deposite en forma separada los compuestos: caroteno, cafeína, limoneno y eugenol, disueltos en cloroformo.
- Para la aplicación con capilar debe tener cuidado, ya que la muestra no debe expandirse demasiado; de ser necesario sopla para evaporar el solvente y repita la aplicación hasta tener una mancha visible y homogénea.
- Luego coloque las tres placas cromatográficas en el interior de tres cámaras de desarrollo (vaso de precipitado provisto de una tapa; utilice un vidrio reloj), que tienen separadamente tres solventes diferentes de polaridad creciente en el siguiente orden: n-hexano, cloroformo, y metanol.
- Deje ascender el frente del solvente por sobre la placa cromatográfica, retirándola antes que el solvente alcance el extremo superior de la placa.
- Marque la altura alcanzada por el frente del solvente con un lápiz grafito y deje secar el cromatograma (placa cromatográfica desarrollada).
- Revele el cromatograma (placa cromatográfica desarrollada) con luz UV (onda corta y onda larga) y con vapores de yodo; en cada caso marque con lápiz grafito los contornos de la mancha observada. Luego sumerja por un segundo la cromatoplaca en la solución de  $H_2SO_4$  10% y séquela con papel secante, entonces revélela con calor. Puede utilizar una placa calefactora debidamente protegida con papel de aluminio.
- Analice los  $R_f$  de cada muestra, y trate de encontrar una mezcla de solventes para cada muestra que permita una separación apreciable de los compuestos en el cromatograma. Esto se consigue obteniendo un  $R_f$  aproximado de 0.5.
- Finalmente construya una tabla con los  $R_f$  obtenidos y la mezcla de solventes que utilizó para cada sustancia (eugenol, limoneno, cafeína y caroteno).

## B] Separación e identificación por cromatografía en columna:

### Método A

- Prepare una solución en un vaso de precipitado, con 3 gotas de tinta de lápiz negro y 0.5 mL de etanol.
- En una cápsula de porcelana adicione 0.5 g de sílica gel para columna y embébala con 3 gotas de solución de tinta de lápiz negro. Revuelva hasta obtener una mezcla uniforme y seca (debe tener la apariencia de un polvo fino).
- Tome una columna cromatográfica de 25 cm de largo y 2 cm de ancho y fije en su parte inferior un filtro de algodón o de lana de vidrio, para evitar que la sílica gel escurra. Luego se abre la llave de la columna y se adicionan 8.0 g de sílica gel para columna y se compacta golpeando suavemente la columna con una manguera de goma.
- En la parte superior se adiciona el producto embebido en sílica gel. Se golpea la columna suavemente para nivelar la sílica gel y se agregan suavemente 2.0 g de sílica gel para columna, de tal manera que se forme una capa protectora de la muestra.
- Luego a la columna cromatográfica empacado «seca», adicione lentamente 50.0 mL de  $\text{CHCl}_3$  y recoja una (1) fracción de aproximadamente 20.0 mL.
- Tome la fracción anterior y aumente su polaridad en un 20% con etanol (se adicionan 6.0 mL de etanol) y deposítela en la parte superior de la columna.
- Vuelva a recoger 20 mL, y nuevamente aumente la polaridad en un 20% con etanol y deposítela en la parte superior de la columna.
- Finalice el proceso cromatográfico una vez adicionadas estas dos últimas fracciones. Deje secar la columna con la llave abierta.

### Método B

- Prepare una solución en un vaso de precipitado, con 3 gotas de tinta de lápiz negro y 1.0 mL de etanol.
- Realice ensayos en cromatografía de capa fina (CCF) para encontrar una mezcla de solventes que permitan una buena separación de los componentes de la solución de tinta; para ello utilice mezclas de solventes en polaridad creciente de cloroformo y etanol.

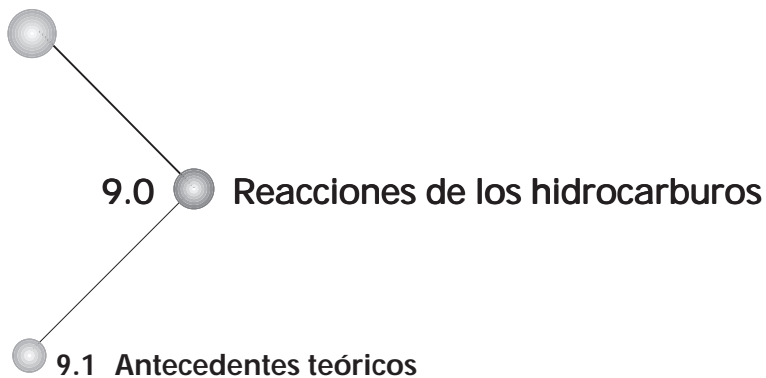


- Tome una columna cromatográfica de 25 cm de largo y 2 cm de ancho y fije en su parte inferior un filtro de algodón o de lana de vidrio para evitar que la sílica gel escurra. Luego se abre la llave de la columna y se adicionan 8.0 g de sílica gel para columna y se compacta golpeando suavemente la columna con una manguera de goma.
- Embeber 3 gotas de la solución tinta de lápiz negro con una punta de espátula de sílica gel (0.5 g), hasta obtener una mezcla uniforme y seca (debe tener la apariencia de un polvo fino).
- En la parte superior se adiciona la muestra embebida en sílica gel. Se golpea la columna suavemente para nivelar la sílica gel y se agregan suavemente 2.0 g de sílica gel para columna, de tal manera que se forme una capa protectora de la muestra.
- Prepare 50.0 mL de la mezcla de solventes que usted determinó en el punto 2, con un 25% menos de polaridad y adiciónela lentamente sobre la columna cromatográfica que contiene su muestra embebida.
- Finalice el proceso cromatográfico una vez que se han eluido al menos 2 colores.

### ● 8.3 Cuestionario

- Explique brevemente el concepto de cromatografía y cómo se clasifica.
- Explique los dos tipos de fases estacionarias utilizadas en cromatografía.
- ¿En qué consiste el proceso físico en cromatografía en columna?
- ¿En qué consiste el proceso en cromatografía en capa fina?
- ¿En qué consiste el proceso en cromatografía en papel?
- ¿Qué es un cromatograma?





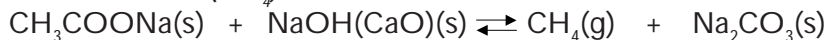
### 9.1.1 Alcanos y cicloalcanos: Reacciones y reactividad

Todos los alcanos ( $C_n H_{2n+2}$ ) y cicloalcanos ( $C_n H_{2n}$ ) con cinco átomos de carbono en su anillo o con anillos mayores, son compuestos estables e inertes en la mayoría de las reacciones, y en general reciben el nombre de **parafinas** (del latín *parum affinitas*, leve afinidad) o cicloparafinas, y se clasifican dentro de los hidrocarburos **alifáticos** (del griego *aleiphar*, grasa o aceite) saturados.

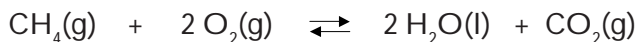
Los enlaces covalentes asociados a este tipo de compuestos proporcionan un carácter no polar (apolar) a las moléculas y no tienen pares de electrones no enlazantes, por lo que generalmente no reaccionan con ácidos y bases concentrados (por ejemplo, no se ven afectadas por el calentamiento con ácido sulfúrico concentrado durante períodos de tiempo prolongado), ni con ácido nítrico o con hidróxido de sodio. Además, no se ven afectados por los agentes oxidantes o reductores más fuertes, por ejemplo el permanganato de potasio (agente oxidante). Realmente son inertes con la mayoría de los reactivos químicos.

A continuación, se presentan las reacciones típicas que se estudian en el trabajo experimental.

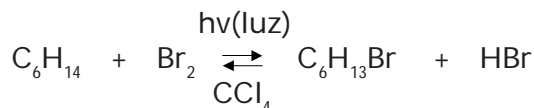
*Síntesis de metano (CH<sub>4</sub>):*



*Combustión del metano:*



*Reacción de sustitución:*

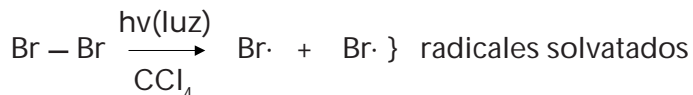


Esta última es una típica reacción de **sustitución** (vía **radicales libres**), en donde se intercambia un átomo de hidrógeno del n-hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) por un átomo de bromo de la molécula de bromo (Br<sub>2</sub>), que se **escinde homolíticamente** (el enlace Br-Br se rompe **homolíticamente**). Por lo general en este tipo de reacción que abarca a los halógenos (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) se produce una mezcla de productos con diferentes grados de sustitución. Por ejemplo, en este caso los hidrógenos del n-hexano son sustituidos por varios átomos de bromo, es decir, podemos encontrar productos que tienen 1 átomo de bromo, 2 átomos de bromo, 3 átomos de bromo, etc. Este hecho se puede explicar si analizamos el mecanismo de reacción en la formación de los productos, conocido por todos como «**reacción vía radicales libres**».

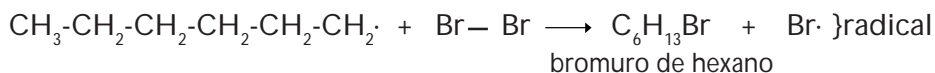
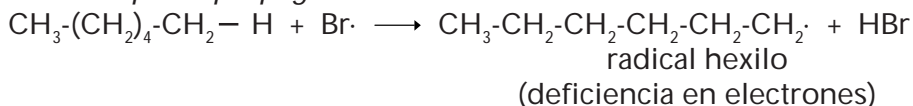
### **9.1.2 Mecanismo de halogenación vía radicales libres de los alcanos**

Todas las reacciones orgánicas se pueden estudiar a través de un mecanismo de reacción. Como introducción a este tema, es posible analizar el mecanismo de la halogenación de un alcano típico como es el n-hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) con bromo, tal como se estudia en los trabajos experimentales realizados en los laboratorios prácticos de hidrocarburos de la asignatura de química orgánica.

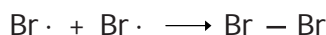
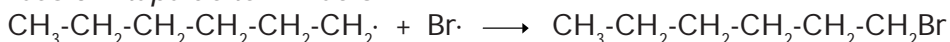
*Paso 1: Etapa de iniciación*



*Paso 2: Etapa de propagación*



*Paso 3: Etapa de terminación*



Este mecanismo recibe el nombre de **bromación por radicales libres** o bien **reacción en cadena vía radicales libres**. En este ejemplo, se sabe que se requiere de calor (**pirólisis**) o luz (**fotólisis**) para iniciar esta reacción; pero una vez iniciada (o empezada) la reacción, esta continúa durante algún tiempo (con liberación de calor, **reacción exotérmica**) y finaliza cuando se ha consumido el reactivo limitante (hexano o  $\text{Br}_2$ ).

Si se observan con detenimiento los tres pasos en la reacción que llevan a la bromación del hexano, se encuentra que representa una **reacción en cadena**. La reacción empieza formando el **radical bromuro** (altamente reactivo) en la ruptura del enlace sigma (**s**) de la molécula de bromo, catalizada por calor o luz. Los radicales de bromo se consumen cuando reaccionan con el n-hexano para formar radicales hexilos (paso 2). No obstante, se regeneran cuando el radical hexilo reacciona con los gases de bromo ( $\text{Br}_2$ ) para formar bromuro de hexano y un nuevo radical bromuro, que puede reaccionar con otra molécula de hexano (o incluso el bromuro de hexano puede formar el di- o el tribromuro de hexano) y de este modo empezar la secuencia de reacción (paso 2) una vez más. El paso 3 (etapa de término), se caracteriza porque en ella los radicales hexílicos y los radicales de bromo se consumen al reaccionar unos con otros o entre sí. Una reacción en cadena se define como aquella en la que los reactivos intermediarios se consumen y se regeneran continuamente en una serie de pasos de propagación. Este proceso

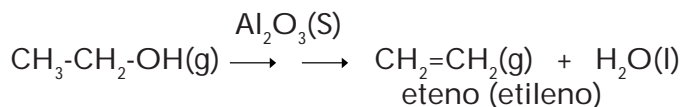
puede continuar, por lo menos teóricamente, hasta que uno de los reactivos se consuma por completo (reactivo limitante).

### 9.1.3 Alquenos: Reacciones y reactividad

Los alquenos se clasifican como hidrocarburos alifáticos insaturados: Monoalquenos ( $C_nH_{2n}$ ) y monocicloalquenos ( $C_nH_{2n-2}$ ). Las reacciones que estudiaremos son características de los dobles enlaces carbono-carbono (**s** y **p**) o que ocurren debido a que dicho enlace está presente en la molécula.

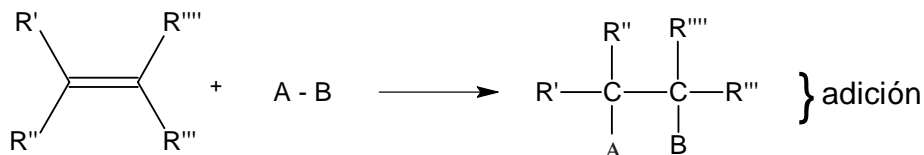
Se llevan a cabo tres tipos de reacciones generales: la **adición**, la **sustitución** y la **ruptura**. De estas tres reacciones, las que predominan son las reacciones de adición, que por lo general son el objetivo de estudio en las actividades experimentales de alquenos.

*Ecuación de reacción de preparación de eteno (etileno):*



#### **A] Teoría general de las reacciones de adición iónicas:**

La ecuación general para la adición de un reactivo **A-B** a un doble enlace carbono-carbono es:



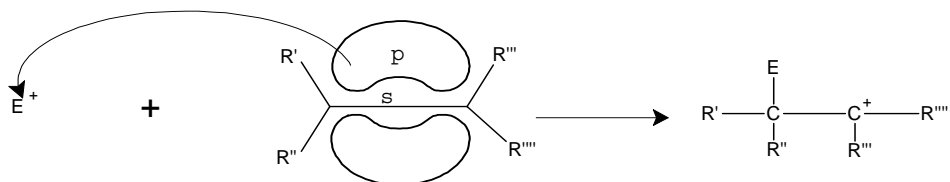
Donde **A-B** representan una variedad de reactivos, tales como **H-H** ( $H_2$ , **Hidrógeno molecular**), **H-X** (**halógenuros de ácido**), **X-X** (**halógenos**) y **H-OH** (**agua**).

La mayoría (aunque no todas) de las reacciones de adición proceden vía un mecanismo iónico gradual, por medio del cual un ión cargado positivamente del reactivo ataca al enlace  $\pi$  y forma un **carbocatión (ión carbonium)**. De este modo, la adición iónica involucra el estudio de la teoría del carbocatión, que consiste en la generación de especies cargadas positivamente (en el átomo de carbono) que sirven como intermediarios entre los reactivos y productos.

Dado que hay dos formas de que el reactivo **A-B** se puede adicionar a un doble enlace carbono-carbono, ya sea como se muestra aquí o invirtiendo **B** y **A**, también se debe considerar la orientación de la adición.

No es sorprendente que el doble enlace reaccione con un ión de carga positiva. El enlace  $\pi$  es rico en electrones, los cuales generalmente están expuestos y listos para atacar. Ellos se mueven (resonancia) en el enlace  $\pi$  y son bastante polarizables. Son fácilmente atacables por un ión deficiente de electrones (con carga positiva) llamado **electrófilo**.

Las reacciones que ocurren vía este mecanismo iónico reciben el nombre de **reacciones de adición electrofílica**, dado que el primer paso es el ataque del electrófilo a la nube de electrones  $\pi$ , lo que da como resultado la adición del electrófilo al doble enlace rico en electrones. Se produce un carbocatión como se ilustra en la siguiente figura:



Electrófilo: deficiente en electrones, ataca a la nube $\pi$ polarizada (ataque electrofílico)	La nube $\pi$ es rica en electrones: es fácilmente atacada	Adición y generación del carbocatión estable: se rompe el enlace $\pi$
--	--	--

Adición: Enlace p roto

Dos tipos generales de reactivos se adicionan a los alquenos:

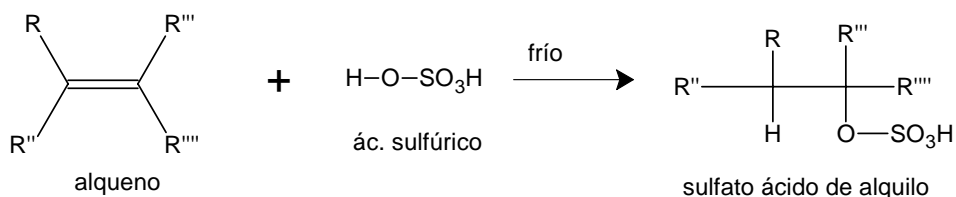
- Aquellos en los que se adicionan dos átomos idénticos (**reactivos simétricos**) tales como los halógenos ( $X_2$ ).
- Aquellos en los que se adicionan dos átomos o grupos de átomos diferentes (**reactivos no simétricos**), tales como: **H-X**, **HOH** (agua) y **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**.

Se considerarán en primer lugar los reactivos no simétricos (o asimétricos), ya que nos permiten plantear principios que se emplearán en el análisis de los reactivos simétricos.

### B] Adición de ácido sulfúrico (reactivo no simétrico) a los alquenos:

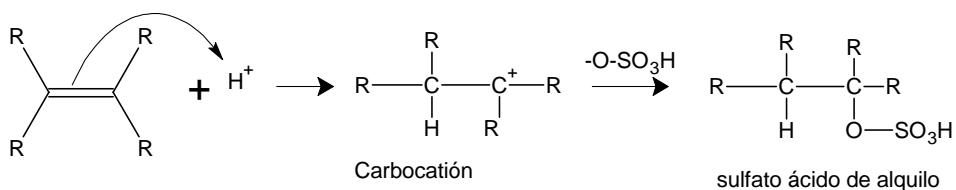
Cuando se permite que los alquenos reaccionen con ácido sulfúrico concentrado frío, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atacará al doble enlace C=C, descomponiéndose en el agente electrofílico (H<sup>+</sup>) y el agente nucleofílico (-O-SO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>), formándose sulfatos ácidos de alquilo, **R-O-SO<sub>3</sub>H**.

La reacción general para la adición del ácido sulfúrico es:



Esta es una reacción de **adición electrofílica**, donde el protón proveniente del ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ) ataca primero al doble enlace para producir un carbocatión. Por lo tanto, este ión reacciona con el ión bisulfato,  $\text{HSO}_4^-$  o bien  $-\text{O-SO}_3\text{H}^-$ , que es el nucleófilo (especie química rica en electrones).

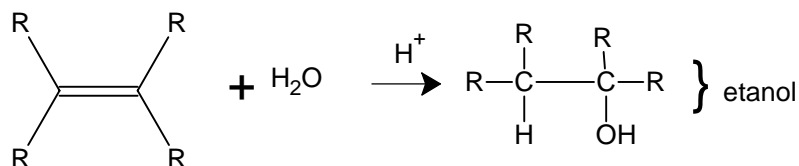




Es importante mencionar que la presencia de agua y calor genera una reacción de transposición en donde el sulfato ácido de alquilo se transpone o se convierte en alcohol.

### ***C] Hidratación: Adición de agua (reactivo no simétrico) a los Alquenos:***

La adición de los elementos del agua a un alqueno en presencia de un ácido acuoso diluido tiene lugar cuando existe un considerable exceso de agua. La ecuación general se muestra en la siguiente figura:



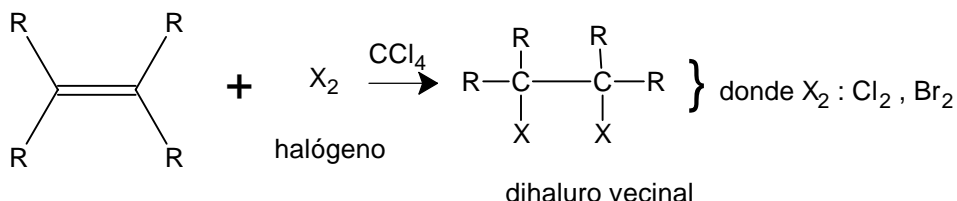
Sin embargo, la hidratación no se presenta a menos que se agreguen ácidos minerales (por ejemplo ácido nítrico,  $HNO_3$ ); esta reacción es **catalizada por el ácido** para lograr la **adición electrofílica** del agua. Un mecanismo general concuerda con la formación de un carbocación y habría que tener en cuenta que la reacción es reversible (lo cual no analizaremos en estos antecedentes teóricos).

### ***D] Halogenación: Adición de halógenos (reactivo simétrico) a los alquenos:***

Los alquenos reaccionan fácilmente con el bromo y el cloro para dar productos de **adición**, en tanto que el yodo no reacciona; y el flúor es

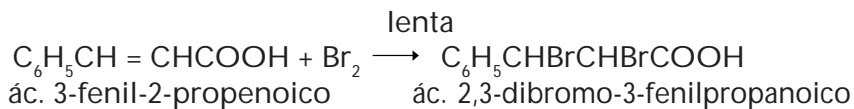
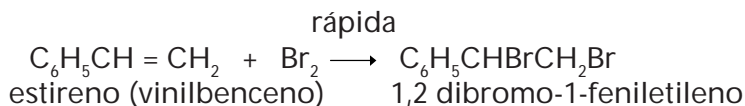
tan reactivo que no sólo se adiciona al doble enlace, sino que también reacciona con los enlaces carbono-hidrógeno en la molécula, para dar lugar a productos de sustitución.

*Reacción general para la halogenación:*



En esta reacción se suele emplear un disolvente orgánico inerte; a menudo es el tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ). La reacción es notablemente rápida (casi instantánea a temperatura ambiente) y se emplea como prueba cualitativa para la presencia de dobles enlaces carbono-carbono. En los experimentos de laboratorio queda de manifiesto esta reacción al observar que la coloración café-rojiza del bromo desaparece en contacto con el eteno.

Se debe tener presente que no todos los alquenos adicionan bromo fácilmente al doble enlace. La presencia de grupos que atraen electrones, sobre todo aquellos grupos que se polarizan por efecto de la resonancia (**efecto - R**), unidos a **C** que participan del doble enlace, producen una disminución en la velocidad de adición del bromo; incluso pueden hasta inhibir esta reacción de adición. Se pueden citar como ejemplo, las siguientes reacciones:

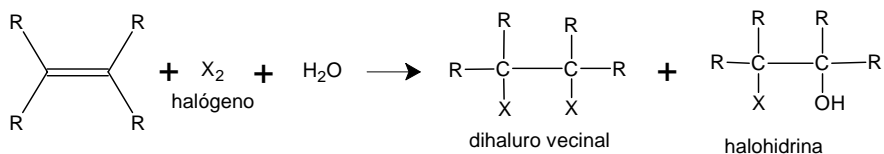


La ventaja del **bromo** ( $\text{Br}_2$ ) en agua sobre el tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) se debe a que el agua es un disolvente más polar y aumenta la velocidad de bromación debido al mecanismo iónico.

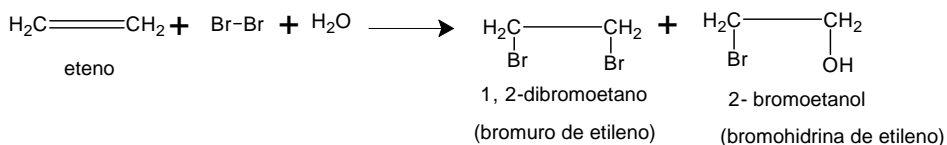
***E] Formación de las halohidrinas: Adición de los ácidos hipohalosos (reactivos no simétricos) a los alquenos:***

Cuando reaccionan las soluciones **acuosas** de cloro o de bromo con los alquenos, normalmente se forman dos productos de adición. Uno es el **dihaluro vecinal** y el otro presenta un halógeno en un átomo de carbono y un grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) en el otro, un tipo de compuesto conocido comúnmente como **halohidrina**.

Reacción general:



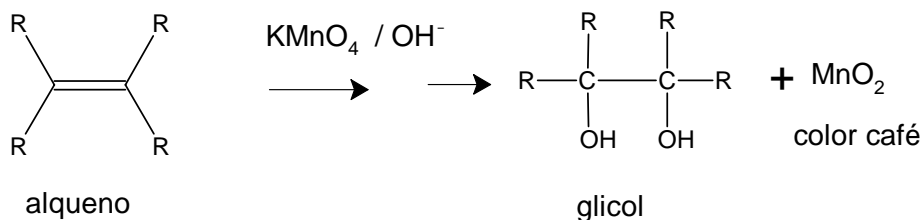
Por ejemplo:



## OZONIDO

***F] Reacción de los alquenos con agentes oxidantes: Oxihidrilación cis y prueba de Bayer:***

La reacción entre alqueno y ciertos agentes oxidantes, da como resultado un producto en el cual se adicionan dos grupos oxihidrilo ( $-\text{OH}$ ) al doble enlace:



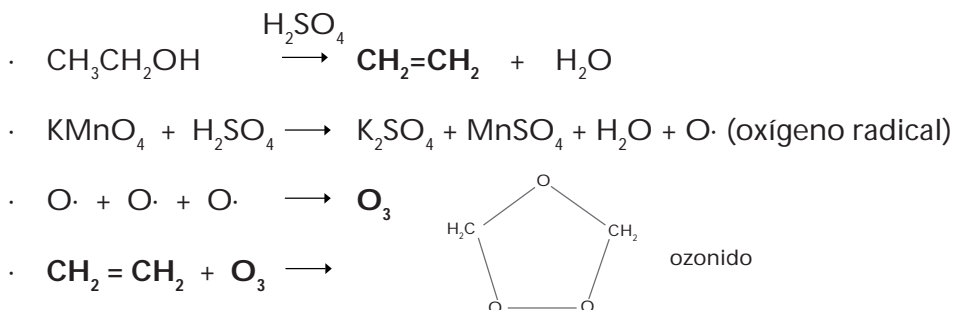
El producto recibe el nombre de **glicol** (o **diol**, **di-alcohol**, **etilenglicol**, **etanodiol-1,2**) y la reacción a menudo se conoce como **oxihidrilación** debido a que se adicionan grupos oxihidrilo al alqueno. Uno de los reactivos comunes que logran esta transformación es el permanganato de potasio acuoso ( $\text{KMnO}_4$ ), con frecuencia en soluciones alcalinas diluidas.

Experimentalmente la reacción entre alqueno y el permanganato de potasio acuoso es muy rápida y fácil de llevar a cabo, y a menudo (no siempre, ya que también reacciona con alquinos y otros grupos funcionales) se emplea para ayudar a determinar la presencia del doble enlace en las moléculas desconocidas. Tal reacción es la base de la **prueba de Bayer**; si ha ocurrido una reacción, desaparece el color púrpura característico del ión permanganato y es reemplazado por un precipitado de dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) de color café oscuro.

### ***G] Ozonólisis: Disociación de los dobles enlaces carbono-carbono.***

Esta es una **reacción de ruptura o disociación**. En general, es difícil romper dobles enlaces carbono-carbono sin afectar otras partes de la molécula, pero una forma de hacer esto es utilizando **ozono ( $\text{O}_3$ )**; la reacción recibe el nombre de **ozonólisis**. La reacción general que se estudia en las actividades experimentales ocurre en dos etapas: Formación de ozono y tratamiento del alqueno con ozono:

Las reacciones son las siguientes:

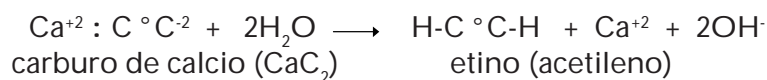


En el trabajo experimental a menudo no se efectúa la ruptura completa de los dobles enlaces, ya que no se utiliza zinc (Zn/agua); si así se hubiese realizado se obtendrían dos productos los cuales contendrían los grupos funcionales aldehídos y cetonas.

#### 9.1.4 Alquinos: Reacciones y reactividad

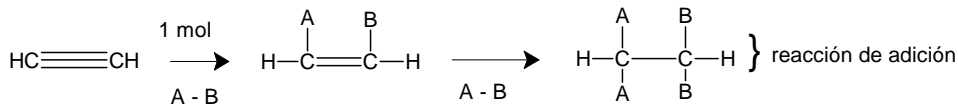
Los alquinos tienen como grupo funcional característico el **triple enlace carbono-carbono**. Los alquinos presentan la fórmula molecular general  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Al igual que los alquenos se conocen como **hidrocarburos insaturados**. Un alquino contiene cuatro átomos de hidrógeno menos que el alcano correspondiente.

*Ecuación de reacción general de preparación de acetileno.*

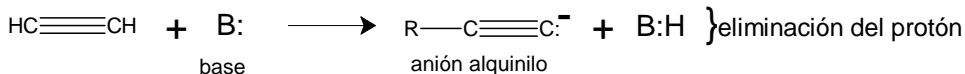


Esta es una reacción interesante ya que la estructura electrónica del carburo de calcio (que se muestra arriba) revela que el ión carburo,  $\text{C} \equiv \text{C}^{-2}$  o bien  $\text{C}_2^{-2}$ , es un dicarbanión (especie química cargada negativamente) que extrae protones del agua. En este caso,  $\text{C}_2^{-2}$  es una base fuerte, y el agua reacciona como el ácido.

Los alquinos experimentan dos tipos de reacciones. Una es característica del triple enlace, que se somete a la **adición** en dos pasos:



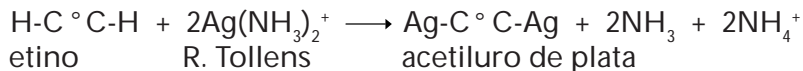
La segunda reacción es característica de un doble enlace que tiene por lo menos un átomo de hidrógeno. Este tipo de alquino (que incluye al etino  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ) de fórmula general  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ , se denomina **alquino terminal**, ya que el triple enlace debe estar al final de la cadena de carbono. El hidrógeno terminal en un alquino es moderadamente ácido ( $\text{H}^+$ , **ácido**) y, por lo tanto, puede ser eliminado por una base fuerte:



El anión alquinilo resultante, se conoce como **carbanión** y experimenta una serie de reacciones interesantes.

### A] Reacción de alquinos terminales: Sales metálicas pesadas.

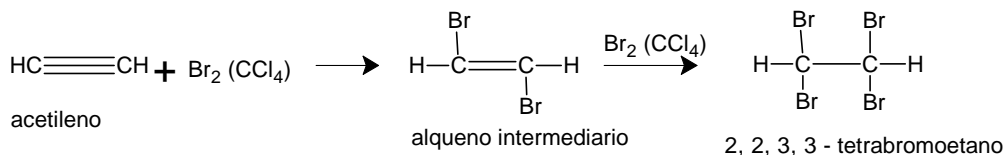
Dada la acidez de un alquino terminal, este experimenta ciertas reacciones características. El anión alquinilo reacciona con diversos cationes metálicos,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cu}^+$  (cuproso), para formar sales metálicas pesadas, insolubles. Tales reacciones normalmente se llevan a cabo en amoníaco acuoso (solución de hidróxido de amonio). En estas condiciones los iones de plata y cobre se presentan en forma del complejo de amoníaco de plata,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  (diaminplata I), y el complejo de amoníaco de cobre,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  (diamincobre I), respectivamente. La reacción involucrada es:



El mecanismo de reacción comprende la formación de dicarbanión provocada por el amoníaco, que luego reacciona con los iones  $\text{Ag}^+$  para producir el precipitado insoluble de la sal metálica pesada. Esto proporciona la fuerza impulsora de la reacción. La sal de plata presenta un carácter covalente sustancial en el enlace carbono-metal y no son sales iónicas verdaderas como las sales de sodio y potasio correspondientes. Es importante mencionar que estas sales metálicas pesadas son **explosivas cuando están secas**, por lo que deben ser destruidas cuando todavía están húmedas.

### ***B] Adición de halógenos a los alquinos:***

La adición de halógenos a alquinos sigue la misma trayectoria que la adición a los alquenos, excepto que intervienen los alquenos como intermediarios. La adición parece comprender **carbocationes** para la adición de cloro y iones bromonio para la adición del bromo, según lo demuestra el predominio del trans-dibromuro (en la estructura cada átomo se ubica en lados opuestos) en el alqueno intermediario.



### ***C] Reacciones de ruptura del enlace triple:***

Los triples enlace carbono-carbono reaccionan con permanganato de potasio en condiciones básicas, y los productos son sales de ácidos carboxílicos:



La reacción presenta los mismos resultados que ocurren cuando el permanganato de potasio reacciona con los alquenos; el color púrpura del ión permanganato desaparece y es reemplazado por un precipitado café oscuro de dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ).

## ● 9.2 Parte experimental: Experimento E 7

### 9.2.1 *Objetivo*

- Identificar por medio de reacciones químicas los grupos funcionales principales de los hidrocarburos.

### 9.2.2 *Procedimiento experimental*

#### A] Síntesis de metano ( $\text{CH}_4$ ):

- En un tubo de combustión adicione 2.0g de acetato de sodio anhídrido y 2.0g de cal sodada (mezcla de NaOH con CaO). Adapte al tapón de goma un tubo de vidrio de desprendimiento de gases al tubo de combustión. Sujete el sistema a un soporte universal tal como se muestra en la figura 9.1.
- Caliente con la llama oxidante la parte inferior del tubo de combustión y espere unos 30 segundos para que se desplace el aire contenido en el interior del tubo de desprendimiento. Luego realice una combustión del gas metano que se genera en la reacción, encendiendo el extremo de la varilla de vidrio. Finalice el experimento apagando la llama soplándola con fuerza; retire y apague el mechero.
- Adapte una manguera al tubo de vidrio. Debe tener cuidado ya que el tubo de vidrio es frágil y podría romperse provocándole daños en las manos. Vuelva a calentar el tubo de combustión y recoja el gas metano en una probeta invertida que contenga una columna de agua y que esté invertida sobre una cubeta llena con agua (figura 9.1).
- Una vez que el gas metano desplace toda la columna de agua, retire la probeta y realice una combustión del gas que se aloja en el interior.



Las ecuaciones de las reacciones que usted realizó en su experimento se resumen como:

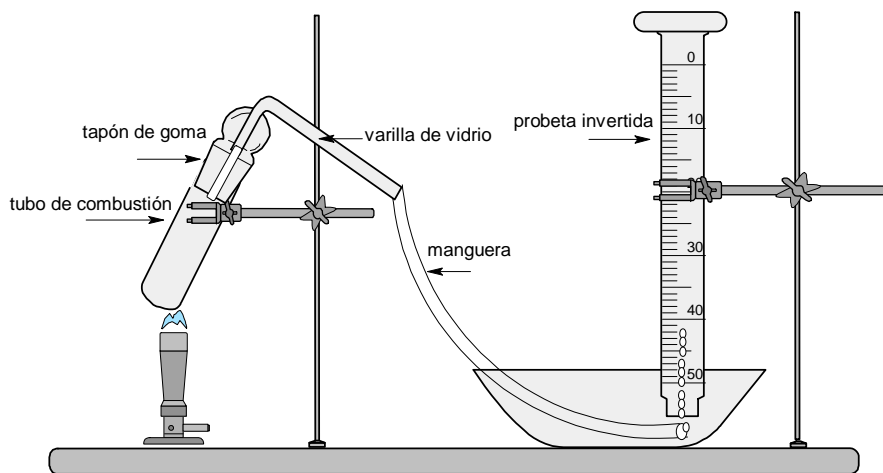
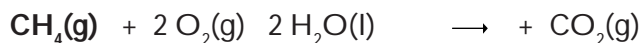


Figura 9.1: Sistema de desprendimiento de gases

## B] Reactividad de los alcanos:

- Prepare una serie de 5 tubos de ensayo y adicione en cada uno de ellos 5.0 mL de los reactivos que se presentan en la primera fila de la tabla 9.1.
- Adicione a cada tubo de ensayo 1.0 mL de n-hexano. Agite vigorosamente y observe. Debe tener presente que está experimentando con reactivos en solución acuosa y reactivos orgánicos (n-hexano), por lo que se formarán dos fases inmiscibles que no indican reacción positiva. Tenga presente que este ensayo le

permitirá verificar la reactividad de los alcanos, en este caso en particular es el n-hexano.

- Para el experimento de n-hexano con bromo en tetracloruro de carbono ( $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ ) en oscuridad, mantenga el tubo cubierto con papel de aluminio de tal manera que los reaccionantes no sean expuestos a la radiación electromagnética (luz). Recuerde que la luz ( $h\nu$ ) es el catalizador de la reacción vía radicales libres de los alcanos.

### C] Síntesis de etileno (eteno):

- Adicione en un tubo de combustión 4 mL de etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) y agregue suficiente arena de cuarzo hasta cubrir completamente el etanol y sobrepasarlo en 1 cm.
- Sujete el tubo a un soporte universal de tal manera que el tubo esté levemente inclinado (ángulo de  $45^\circ$ ). Luego adicione 1.0g de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sobre las paredes del tubo de combustión sin que éste entre en contacto con la superficie de la arena de cuarzo.
- Adapte el tapón de goma con el tubo de vidrio de desprendimiento de gases al tubo de combustión.
- Prepare dos series de 7 tubos de ensayo y adicione en cada uno de ellos 5.0 mL de los reactivos que se presentan en la primera fila de la tabla 9.1. No olvide agregar una pequeña cantidad de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) al tubo que contiene la solución de  $\text{KMnO}_4$ .
- Luego, caliente suavemente la parte inferior del tubo de combustión y espere unos 60 segundos que se desplace el aire contenido en el interior del tubo de desprendimiento. Esto permitirá que los vapores de etanol entren en contacto con la superficie del óxido de aluminio y se genere etileno.
- Burbujee el gas etileno en la primera serie de cada uno de los 7 tubos de ensayo hasta obtener el producto de la reacción. Debe tener la precaución de lavar con un chorro de agua destilada la punta de la varilla de desprendimiento; esto permitirá retirar trazas de reactivo que pueden contaminar en siguiente ensayo.
- Tome la segunda serie de tubos de ensayo y adicione a cada uno de ellos 1 mL de ciclohexeno. Este ensayo le permitirá verificar la reactividad de los alquenos.

#### D] Síntesis de acetileno (etino):

- Prepare una serie de 5 tubos de ensayo y adicione en cada uno de ellos 5.0 mL de los reactivos que se presentan en la primera fila de la tabla 9.1
- Adicione dos puntas de espátula o bien un trozo de carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ) a un tubo de ensayo provisto de un tubo de vidrio de desprendimiento de gases. Selle el tubo mojando la superficie de la goma.
- *Importante: En este experimento no se utiliza mechero.*
- Agregue al tubo que contiene el carburo de calcio una pequeña cantidad de agua y cierre rápidamente, ya que se genera acetileno gaseoso.
- Burbujée el gas en cada uno de los 5 tubos de ensayo, hasta obtener el producto de la reacción. Debe tener la precaución de lavar con un chorro de agua destilada la punta del tubo de desprendimiento, esto permitirá retirar trazas de reactivo que pueden contaminar en siguiente ensayo.
- Tenga especial cuidado con el tubo N°5 que contiene el reactivo de Tollen ( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ), ya que se formará el acetiluro de plata ( $\text{AgC}\equiv\text{CAg}$ ) que es un fulminante y una vez seco detona.
- El acetiluro de plata deberá eliminarlo por detonación. Para ello, adicione el producto húmedo sobre la superficie de la rejilla de asbesto ubicada en un trípode y caliente la parte inferior de la rejilla con la llama del mechero. Aléjese a 2 metros ya que se producirá una pequeña explosión.
- Además, debe eliminar las trazas de este producto que quedarán adheridas en la superficie del tubo de desprendimiento calentándola directamente sobre la llama del mechero. Finalmente limpie con cuidado la superficie del mesón de trabajo y asegúrese que no halla trazas de acetiluro de plata.

#### E] Síntesis de Ozonido:

- Adicione 1.0 mL de etanol en un tubo de ensayo, luego incline el tubo y añada lentamente 2.0 mL de ácido sulfúrico de tal manera que

se formen dos capas.

- Luego ponga el tubo de ensayo en una gradilla y agregue con cuidado 4 cristales grandes de  $\text{KMnO}_4$ .
- Tenga cuidado, la reacción es exotérmica (genera calor) y es violenta, generando destellos y luz. No manipule el tubo de ensayo hasta que la reacción finalice.

Reactivos de ensayo	Reactivos diagnósticos						
	NaOH conc.	$\text{H}_2\text{SO}_4$ conc.	$\text{KMnO}_4$ 10%	$\text{Br}_2(\text{CCl}_4)$ Luz (hv)	$\text{Br}_2(\text{CCl}_4)$ oscuridad	$\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
n-Hexano						-----	-----
Eteno (etileno)			+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$				
Ciclohexeno			+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$		-----		
Etino (acetileno)					-----	-----	+ filtrar

Tabla 9.1: Reactividad de alcanos, alquenos y alquinos con reactivos diagnósticos.

### ● 9.3 Cuestionario:

- Al preparar metano por pirólisis del acetato de sodio, se forma aquel producto más carbonato de sodio. Escriba la ecuación de reacción correspondiente.
- Señale otro método de generación de metano, explique brevemente.
- ¿Qué es el Gas Grisú? Indique sus yacimientos y restricciones.
- Una vez obtenido el metano, ¿qué experiencias o ensayos se pueden efectuar para su identificación cualitativa?

- Al preparar eteno por deshidratación de alcoholes, ¿qué tipos de productos se obtienen? Escriba la ecuación correspondiente.
- Indique otras reacciones de preparación de eteno. Escriba las ecuaciones correspondientes.
- ¿Qué sucede al agregar agua de bromo y agua de cloro al eteno? Escriba las ecuaciones correspondientes.
- ¿Cuál mezcla es más explosiva, una mezcla de eteno y aire o una mezcla de acetileno y aire? Explique.
- ¿Qué reacción se lleva a cabo cuando a una solución de eteno en ácido sulfúrico concentrado se le agrega un gran volumen de agua? ¿Qué sucede cuando una solución de acetileno en ácido sulfúrico concentrado se trata de igual forma?



## 10.0 Interconversión de Isómeros Geométricos

### 10.1 Antecedentes Teóricos

La hibridación  $sp^2$  de los carbonos que forman parte del doble enlace confiere una conformación planar a la molécula, y la distribución espacial de los sustituyentes unidos al doble enlace puede ser cis o trans, términos utilizados frecuentemente para designar los isómeros geométricos. Generalmente, aunque no siempre, el isómero trans es más estable que el isómero cis.

La restricción rotacional de un doble enlace respecto de un enlace simple confiere a las moléculas la posibilidad de formar isómeros geométricos suficientemente estables, y que en muchos casos presentan propiedades físicas y químicas diferentes.

Un enlace sencillo carbono-carbono típico tiene una energía de enlace media de  $83 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $347 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), mientras que la energía de un doble enlace es alrededor de  $146 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $610 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). La diferencia de  $63 \text{ kcal mol}^{-1}$  es una medida aproximada de la energía requerida para interconvertir los isómeros geométricos de los alquenos sencillos.

La rotación restringida en el doble enlace carbono-carbono del ácido butenodioico ( $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ ), genera dos formas geométricas, el isómero cis que se denomina ácido maleico, y el isómero trans, llamado ácido fumárico, los cuales presentan propiedades físico-químicas

diferentes (ver resumen tabla 10.1). Estos isómeros pueden ser formados en dos etapas: la primera es la hidrólisis a temperatura ambiente del anhídrido maleico, lo cual conduce primero a ácido maleico, y luego por tratamiento térmico catalizado por ácido de este último, se produce el ácido fumárico (ver figura 10.1).

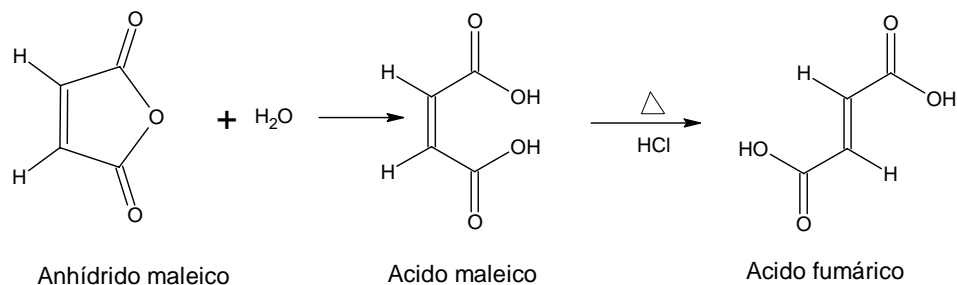


Figura 10.1: Formación e interconversión de isómeros geométricos.

Este proceso puede ser reversible para obtener nuevamente anhídrido maleico, y se realiza en condiciones vigorosas. Por ejemplo, cuando se calienta ácido maleico a 140°C pierde agua y se forma el correspondiente anhídrido (anhídrido maleico) (ver figura 10.2). Por el contrario, cuando se calienta el ácido fumárico a 140°C, no tiene lugar ninguna reacción. Sin embargo, el ácido fumárico puede transformarse en anhídrido maleico a unos 290°C. La mayor temperatura requerida para esta reacción, suministra la energía suficiente para sobrepasar la barrera de rotación sobre el doble enlace carbono-carbono, y así pueda alcanzar la configuración cis requerida para la formación de anhídrido maleico.



Figura 10.2: Formación de anhídrido maleico.

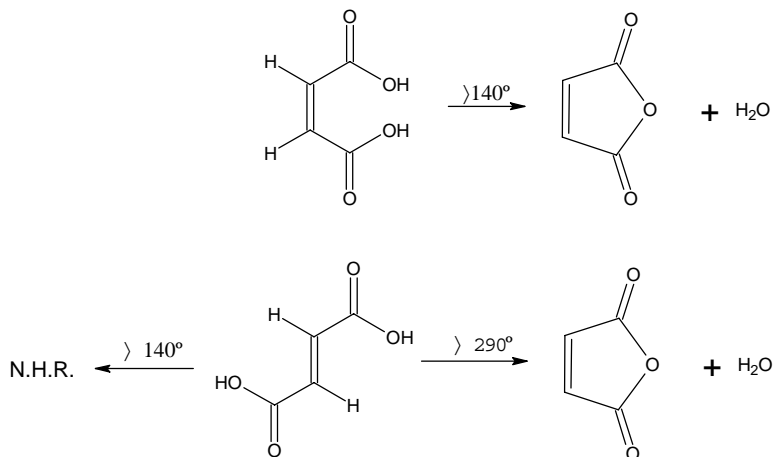


Tabla 10.1: Resumen de las propiedades físicas del anhídrido maleico y los isómeros del ácido butenodioico.

	<b>Anhídrido maleico</b>	<b>Acido maleico</b>	<b>Acido fumárico</b>
Fórmula	$C_4H_2O_3$	$C_4H_4O_4$	$C_4H_4O_4$
M (g/mol)	98.06	116.07	116.07
Nombres: IUPAC	Anhídrido cis- butenodioico	Acido (Z)- butenodioico.	Acido (E)-2- butenodioico
nombres comunes	2,5-Furandiona	Acido cis-1,2- etilendicarboxílico Acido toxilico	Acido trans-1,2- etilendicarboxílico Acido allomaleico Acido boletico
P. f (°C)	52.8°	138°-139° recristal en agua 130°-131°, recrist. en alcohol y en Bz	287°(capilar sellado) 230° carbonización parcial y formación de anhídrido maleico (sistema abierto).
P. ebul. (°C)	202.0°	-----	-----
P. subl. (°C)	-----	-----	270°
Solubilidad (g/100g)	Se hidroliza	79g (25°) en agua. 400g(100°) en agua	0.63g (25°) en agua 9.8g (100°) en agua
Estructura cristalina	Agujas ortorómb. (CHCl <sub>3</sub> )	Cristales blancos (no definido en agua)	Monoclínico, agujas prismáticas (en agua)

## ● 10.2 Parte Experimental

### 10.2.1 *Objetivo*

- Sintetizar y caracterizar por métodos físicos los isómeros geométricos del ácido butenodioico.

### 10.2.2 *Procedimiento experimental*

- En un matraz de Erlenmeyer de 125 mL, caliente H<sub>2</sub>O destilada (15.0 mL) hasta 60°C o bien hasta antes de la ebullición, apague el mechero.
- Luego agregue 10.0 g (102.0 mmol) de anhídrido maleico y agite con una varilla de vidrio. El anhídrido reacciona con el agua (hidrólisis) para formar el ácido maleico. Cuando la solución esté transparente, enfríe la solución en un baño de hielo hasta que el máximo de ácido maleico haya precipitado.
- Luego decante las aguas madres o bien filtre al vacío, y guarde el filtrado. No lave los cristales y séquelos con papel filtro. Determine su punto de fusión y rendimiento.
- Transfiera el filtrado (contiene una buena cantidad de ácido maleico disuelto) a un balón de destilación de 100 mL y agregue 15.0 mL de HCl 36-37%.
- Adapte al balón de destilación un refrigerante de bolas y refluya la solución suavemente por 10 minutos. Los cristales de ácido fumárico pronto comenzarán a formarse desde la solución caliente.
- Enfriar el sistema hasta temperatura ambiente. Separe los cristales por decantación o bien filtre al vacío.
- Lavar con pequeñas porciones de agua fría. Si es necesario recrystalice desde una solución 1M de HCl.

Determine su rendimiento.



## 11.0 Bibliografía

1. Williamson Kennett; «*Macroscale and microscale organic experiments*». Ed. Heath and Company, Toronto, 1989.
2. Solomon Graham; «*Química Orgánica*». Ed. Limusa, 6ª Ed., México, 1990.
3. Wade L.G., JR.; «*Química Orgánica*». Ed. Person Educación, 2º ed. 1993.
4. Robert R., Gilbert J. & Martin S.; «*Experimental organic chemistry*». Ed. Harcourt Brace College Publishers, Florida, USA, 1994.
5. Vogel's; «*Textbook of practical organic chemistry*». Ed. Longman, 5ª edición, Nueva York, 1998.
6. Ault Addison; «*Techniques and Experiments for Organic Chemistry*». Ed. University Science Books Sausalito California, 6º ed. 1998.
7. Carey Francis; «*Química Orgánica*». Ed. McGraw-Hill, 3ª ed., Madrid, 1999.
8. McMurry John; «*Química Orgánica*». International Thomson Editores, 6ª ed., México, 2004.

9. Brewster R.Q., Van der Werf C.A., Mc Ewen W.E. «*Curso Práctico de Química Orgánica*». Ed. Alambra, 1975.
10. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 73° ed. 1992-1993.
11. Dean's Handbook of Organic Chemistry. McGraw-Hill, 2° Ed. 2004.
12. «*Organikum*» Organisch-chemisches Grundpraktikum. Barth Verlagsgesellschaft mbH, 1993.
13. Wingrove A.S. y Caret R.L., «*Química Orgánica*». Ed. Harla Harper and Latinoamérica, 1984.



UTEM

El propósito de este texto, es ayudar al alumno a conocer y estudiar los métodos y principios básicos teóricos de química orgánica experimental, que utilizará para obtener un buen adiestramiento tanto en las técnicas, como en un mejor manejo y manipulación del material de uso habitual en el laboratorio.

La secuencia de experimentos que se presentan, comienza con la identificación de los elementos químicos presentes en las sustancias orgánicas, a través de análisis elemental cualitativo. Posteriormente, reconocer y manipular los distintos métodos de separación y purificación, tanto para sólidos como líquidos, y finalmente determinar sus constantes físicas. Finaliza, con una introducción al estudio de propiedades químicas de los hidrocarburos y el estudio e interconversión de compuestos isoméricos.



EDICIONES UNIVERSIDAD  
TECNOLÓGICA METROPOLITANA

ISBN: 978-956-7359-57-8